

Fractions primaire et secondaire de l'aérosol organique : Méthodologies et application à un environnement urbain méditerranéen, Marseille.

Imad El Haddad

▶ **To cite this version:**

Imad El Haddad. Fractions primaire et secondaire de l'aérosol organique : Méthodologies et application à un environnement urbain méditerranéen, Marseille.. Océan, Atmosphère. Université de Provence - Aix-Marseille I, 2011. Français. NNT : . tel-00589732

HAL Id: tel-00589732

https://theses.hal.science/tel-00589732v1

Submitted on 1 May 2011

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

Université de Provence
Laboratoire Chimie Provence
CNRS UMR 6264

Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique

Fractions primaire et secondaire de l'aérosol organique :

Méthodologies et application à un environnement urbain méditerranéen, Marseille.

Imad EL HADDAD

Thèse de doctorat de l'Université de Provence

Spécialité Chimie de l'Environnement et Santé

Date de soutenance : 17 janvier 2011

Jury

Pr. VILLENAVE Eric	Président du Jury (ISM-LPTC, CNRS, Univ. Bordeaux 1)
Pr. PREVOT André	Rapporteur (PSI, Suisse)
Pr. QUEROL Xavier	Rapporteur (IDAEA-CSIC, Espagne)
Pr. AUMONT Bernard	Examinateur (LISA, CNRS, Univ. Paris 7-12)
Pr. FERNANDEZ Catherine	Examinateur (IMEP, CNRS, Univ. Provence)
DR. JAFFREZO Jean-Luc	Examinateur (LGGE, CNRS, Univ. Joseph Fourier)
Dr. MARCHAND Nicolas	Directeur de thèse (LCP, CNRS, Univ. Provence)
Pr. WORTHAM Henri	Directeur de thèse (LCP, CNRS, Univ. Provence)

A NADA

Résumons : Eté 2006, le clash libano-israélien s'enflamme encore une fois et moi les larmes aux yeux je quittai à 21 ans Beyrouth pour la France l'aube du 17 septembre, voulant entamer une carrière en chimie de l'environnement. Parmi les formations auxquelles j'étais admis, j'ai choisi, un peu à l'aveuglette, de faire la chimie de l'eau au LCE de Marseille. Cependant, il se trouve que je passais au bon endroit le bon moment, apprenant durant un séminaire présenté par Saso qu'un certain Henri Wortham proposait un stage sur la quantification des radicaux OH (si mes souvenirs sont bons, en plus ceux-là étaient nocturnes). Allant voir de quoi s'agit-il, je découvrais que cette étude fut heureusement remplacée par celle portant sur la réactivité en phase aqueuse, proposé par Anne Monod et Nicolas Marchand ; j'ai continué donc dans cette voie. Pendant ce temps, le projet FORMES fut financé par le MEDAD et moi je l'étais aussi, ce qui m'a permis de réaliser ma thèse dans les meilleures conditions au sein du LCP et sous la direction de Nicolas et Henri.

Henri, pour m'avoir donné la chance de faire parti de l'équipe, mais aussi pour l'entière confiance que tu m'as accordé dès le début (quand je voulais faire une collaboration avec le Liban à travers une thèse en cotutelle), je te suis réellement reconnaissant. Nicolas, comment dire les choses… Sans adulation, je te remercie tellement pour tous ce que tu m'as appris, pour l'intérêt et la passion que tu as montrés pour ce travail et pour avoir cru en moi, m'accordant plein de responsabilité. Merci pour ton soutien et pour ta façon inimitable d'aborder les discussions. Enfin, pour m'avoir donné l'occasion d'exposer ce travail, à maintes reprises dans des conférences et des écoles d'été, je te suis entièrement reconnaissant. Ma reconnaissance va également à ceux qui ont manifesté de l'intérêt pour cette étude en étant présent à l'université de Provence, à Marseille, ce 17 janvier 2011, au premier rang desquels Eric Villenave, pour avoir assuré la présidence du jury et André Prévôt, pour avoir accepté d'être rapporteur pour un manuscrit dépassant les 400 pages. Je remercie également Jean-Luc Jaffrezo pour avoir lu et corrigé mot-à-mot ce même manuscrit et Bernard Aumont pour ces questions pertinentes. Enfin, des raisons personnelles ont inopportunément empêchées la venue de Catherine Fernandez et de Xavier Querol, le deuxième rapporteur de ce travail remercié pour ces corrections et commentaires très pertinentes ; nous trouverons sans doute d'autres occasions pour discuter de l'aérosol organique et de ses sources et précurseurs volatils.

Les deux campagnes FORMES, sous le soleil brulant à Marseille et le froid de canard à Grenoble (0°C c'est relativement très froid pour un libanais), ont constitué pour moi une occasion unique pour rencontrer un grand nombre de gens influençant mon parcours et contribuant significativement à ce travail. Parmi ceux-là, un grand merci à Barbara et Olivier pour avoir gérer une telle bête complexe comme l'AMS, à Christine (Piot), Pierre-Marie, Alexandre (Albinet), Johanny et aux deux Jean-Luc, Besombes et Jaffrezo, pour avoir contribuer fortement à la récolte des filtres et leurs analyses subséquentes. Enfin, je remercie AtmoPACA qui ont mis en disposition leur capacité à organiser les campagnes de terrains et leur connaissance des modèles atmosphériques ; merci particulièrement à Greg, Alexandre (Armengaud) et Dominique.

En parlant des personnes dont j'ai pu faire connaissance, Eric Villenave reste, avec son humeur au second degré et son inébranlable motivation juvénile, parmi ceux qui m'ont touché le plus durant mon parcours. Inexplicable, aussi, est le plaisir que je ressente à chaque fois que je rencontre Karine et Paolo. Finalement, cette année j'ai pu faire la connaissance d'André, que j'aurais la chance de travailler avec à PSI les deux ans qui suivent et dont son intérêt à mon égard à booster considérablement ma confiance et de Julie à qui je suis

entièrement reconnaissant pour l'intérêt qu'elle a porté pour mes travaux et pour l'aide qu'elle m'a apporter lors de mon départ en Suisse.

Après les campagnes, il y'a les analyses et tous ce qui va avec… Surement, tout cela n'a été possible que grâce au travail de mes deux successeurs Ehgere et Christine (Piot) menant une partie importante des analyses des marqueurs organiques et me partageant la joie de la modélisation CMB. Je n'oublierai jamais les 15 minutes de pause café journalière ayant un autre gout en présence d'Ehgere. Je n'oublierai pas non plus les moments mémorables passés dans les conférences à Helsinki et Karlsruhe avec Christine. Mention particulière également à Christine (Baduel) et à Didier qui ont assuré l'analyse des HULIS, les collaborations et les discussions avec vous amènent un plus indéniable à mes travaux. Et, finalement, une pensée spéciale à mon mentor, Julien qui m'a initié sur l'analyse des groupements fonctionnels.

Au laboratoire, ma premier pensée va envers Anne qui m'a impliqué moi tout particulièrement dans ses travaux de recherche qui m'ont tant intéressé étant une continuation de mes travaux de stage ; merci d'avoir toujours cru en moi. J'exprime aussi mon extrême gratitude envers Brice pour sa disposition permanente à mes cotés que ca soit en laboratoire ou sur le terrain, m'informant sur les différents spectromètres de masse, réparant les pannes que j'ai engendrées et même parfois discutant avec moi des résultats obtenus. Je vais y retourner à Marseille sans doute un jour et je te promets que j'amènerai avec moi tes *Sea Sweets* préférés. Je remercie également Saso et Etienne qui ont suivi de loin mes travaux. Enfin, pour m'y retrouver dans les pénibles subtilités administratives Françaises, cela aurait été bien plus difficile sans l'aide et la disponibilité de Laurence ; je te remercie énormément.

Cependant, il n y'a pas que le boulot ! Au laboratoire, vous êtes nombreux à avoir participé à mon quotidien, transformant mes journées mal débutées (je me réfère en cela aux lundis), m'enrichissant et m'apaisant. Tout d'abord, Yao, la personne qui m'a suivi tout au long de mon parcourt au LCP (4 ans)… sans flatterie je te remercie simplement d'être aussi généreuse dans le boulot et en dehors. Ca m'a toujours amusé ta façon de pensée peu orthodoxe et je n'oublierai surtout pas ton slogan préféré, « Ca ne sert à rien », utilisé quand tu veux décrire un certain nombre d'expériences, de thématiques ou même de personnes. Un autre merci très particulier va à Sabrine ma collègue dans l'aquarium de la passerelle pour m'avoir supporté surtout au cours du dernier mois de rédaction. Tu m'enchante encore jusqu'au là quand tu communique avec moi utilisant ma propre langue maternelle. Audrey Mannoukian… aucun rapport, ta personnalité hors du commun et ton sourire constant malgré les problèmes analytiques auxquelles tu as fait face ont amélioré régulièrement mon quotidien. Sopheak, (t'en est ou ?) ta volonté inlassable m'a toujours impressionné, je te remercie pour ton amitié. Je voudrais, également, exprimer mes remercîments à Frank pour les discussions passionnantes qu'on a pu partager ces derniers mois et à Aude, Shaoliang et Elena pour les bons moments qu'on a passés ensemble. Je remercie aussi les personnes appartenant au CEC, notamment mon compatriote Roger, pour les parties de foutes qu'on a souvent disputé. Finalement, comment oublier les différents stagiaires ; merci donc à Atallah, Hilal et Justine, les majeurs soldats de laser game, et à Pascale que j'estime particulièrement pour sa forte détermination et bien sûr pour m'avoir fait découvrir Brel.

Enfin, je voudrais adresser une reconnaissance infinie à mes parents et à mon petit franginou pour m'avoir épaulé moralement et financièrement aussi beaucoup trop tout au long de mes études. Sans eux je n'en serais pas là et rien ne pourrait décrire à quel point je leur suis redevable.

Sommaire

Introduction Générale 11

Chapitre I – L'Aérosol Organique 17

Partie I – Sources d'émission et processus de transformation de l'aérosol organique dans l'atmosphère 21

1. Aérosol organique primaire ou secondaire ? Concepts classiques et estimations des flux globaux 29
1.1. Aérosol organique primaire (POA) 21
1.2. Aérosol organique secondaire (SOA) 25
1.2.1. Mécanismes d'oxydation des VOC : Impact sur la volatilité des composés formés 30
1.2.2. Précurseurs d'aérosol organique secondaire 34

2. Limitations de la vision classique de l'aérosol organique 36
2.1. La volatilité de l'aérosol organique 38
2.2. Précurseurs non-considérés 44
2.3. Oxydation multi-générationnelle et réactivité multiphasique 46
2.3.1. Processus non-oxydatifs 47
2.3.2. Processus oxydatifs multi-générationnels 49

3. Révision des concepts classiques et nouvelles estimations des flux globaux 53

Partie II – Méthodologies d'estimations des contributions relatives des sources de l'aérosol organique 57

1. Principes et concepts associés aux approches CMB et AMS/PMF 60
1.1. Approche CMB 60
1.2. Méthodologie AMS/PMF 62

2. Comparaison des deux approches 63

3. Approches complémentaires 67

Chapitre II – Méthodologies Expérimentales 71

Partie I – Objectifs de l'étude et contexte général du projet FORMES : *Fraction ORganique de l'aérosol urbain : Méthodologies d'Estimation des Sources* 73

1. Rappel des objectifs de ce travail 75

2. Contexte général du projet FORMES 76

2.1. Objectifs et méthodologies FORMES 76

2.2. Campagnes de mesures 77
2.2.1. Sites et périodes de prélèvements 77
2.2.2. Instrumentation 78
2.2.2.1. Mesures en ligne 80
2.2.2.2. Echantillonnage de l'aérosol 81

2.3. Caractérisation offline de l'aérosol 82
2.3.1. Carbone organique (OC) et carbone élémentaire (EC) (LGGE, Grenoble) 82
2.3.2. Composition élémentaire (LGIT, Grenoble) 82
2.3.3. Composition ionique, carbone organique hydrosoluble (WSOC), HULIS et anhydrides de monosaccharides (LGGE, Grenoble) 83

2.3.4. Radiocarbone (14C) (LMC14, Gif sur Yvette) 84
2.3.5. Mesure des PAH par HPLC/UV fluorescence (LCME, Chambéry) 85

Partie II – Analyse de la matière organique particulaire : 87
Spéciation moléculaire et groupements fonctionnels

1. Spéciation moléculaire de l'aérosol organique 90
1.1. Traitements des échantillons 90
1.1.1. Extraction des échantillons 91
1.1.2. Pré-concentration des extraits 91
1.1.3. Dérivation des alcools et des acides 91
1.2. Analyse GC/MS 94
1.2.1. Principe et conditions opératoires 94
1.2.2. Identifications des composés organiques particulaires 95
1.2.2.1. Injection directe 95
1.2.2.2. Injection après dérivation 102
1.2.2.2.1. Composés d'origine primaire 105
1.2.2.2.2. Composés d'origine secondaire 113
1.2.3. Quantification des composés organiques particulaires 118
1.3. Validation et robustesse 120
1.3.1. Linéarité 120
1.3.2. Reproductibilité 120
1.3.3. Limites de quantification 120
1.3.4. Incertitudes analytiques 121
1.3.5. Efficacité d'extraction 122
1.3.6. Comparaison avec des méthodes alternatives 123
1.4. Conclusion 124

2. Analyse fonctionnelle 125
2.1. Traitements des échantillons 126
2.1.1. Extraction des échantillons 126
2.1.2. Pré-concentration des extraits 126
2.1.3. Dérivation des carboxyles et des carbonyles 126
2.2. Analyse par spectrométrie de masse tandem 127
2.2.1. Principe général 128
2.2.2. Modes d'ionisation 128
2.2.3. Modes de balayage en MS/MS 129
2.2.4. Caractérisation des différentes fonctions 130
2.3. Quantification 131

Partie III – Quantification des sources par Chemical Mass Balance : 133
Principe général, marqueurs, profils de sources et incertitudes

1. Principe général, hypothèses et concepts 135
1.1. Principe général 135
1.2. Résolution, hypothèses et évaluation 136
1.3. Estimation de la part secondaire 137

2. Choix des marqueurs 138

3. Choix des profiles de sources 140

Chapitre III – Résultats et Discussions 141

Partie I – Etablissement et choix des profils de sources représentatifs des émissions dans les zones d'études 137

1. Emissions véhiculaires 146
1.1. Comparaisons des profils et sources d'incertitudes 147
1.2. Etablissement du profil d'émissions véhiculaires 149
1.2.1. Contexte général 149
1.2.2. Profil des émissions véhiculaires à Marseille 152

Article A : Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular emissions in France 155

2. Combustion de biomasse 165
2.1. Choix des marqueurs organiques 166
2.2. Variabilité des profils de source 169
2.3. Stratégie adoptée et sélection des profils 172
2.4. Application à Grenoble (Campagne FORMES) 174
2.4.1. Choix du profil représentatif 174
2.4.2. Inter-comparaison avec d'autres approches 177
2.5. Conclusion 179

Partie II – Sources de l'aérosol organique à Marseille au cours de la campagne FORMES 181

1. Particularité de l'environnement et de l'aérosol marseillais 183
1.1. Aperçu de la géographie de la région marseillaise 183
1.2. Système météorologique 185
1.3. Activité photochimique et pollution à l'ozone 186
1.4. L'aérosol à Marseille 187

2. Cadre générale de la campagne FORMES-2008 189
2.1. Conditions météorologiques 189
2.2. Concentrations moyennes des indicateurs réglementés 190
2.3. Impact des épisodes industriels sur la qualité de l'air à Marseille 190
2.4. Composition chimique de l'aérosol 194

3. Sources primaires de l'aérosol organique au cours de la campagne FORMES-2008 197
3.1. Influence et traçage de la source industrielle 197
3.2. Contributions des sources primaires à l'OC estimées par CMB 198
Article B : Primary sources of PM2.5 organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille 203

4. Inter-comparaison avec l'approche AMS-PMF 223

5. Etude de la fraction secondaire de l'aérosol organique 226
5.1. Origine de la fraction secondaire : biogénique vs anthropique 226
5.2. Aérosol organique secondaire biogénique 226
5.3. Etude de sensibilité : Cas de l'isoprène 228
5.4. Contributions d'autres précurseurs 232
5.5. Vieillissement de l'aérosol secondaire fraichement formé 233
Article C : Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille 235

6. Bilan : contribution des sources aux PM2.5 257

7. Fonctionnalisation de l'aérosol organique : 259
contraste entre Marseille et Grenoble
7.1. Concentrations des fonctions organiques dans les deux environnements 260
7.2. Comparaison du degré de fonctionnalisation du carbone sur les deux sites 261
7.3. Relation fonctions/sources 263

Conclusion Générale 271

Références 277

Annexes 393

Introduction Générale

Introduction Générale

Nous avons assisté, ces deux dernières décennies, à de multiples manifestations d'événements climatiques intenses, dont la fréquence croissante soulève de sérieuses interrogations sur le rôle de l'homme dans cette évolution. Notre prise de conscience de l'ampleur de ces phénomènes a permis de fédérer des énergies et de moyens financiers importants, faisant des aspects environnementaux liés à la dégradation de la qualité d'air et aux changements climatiques un des moteurs économiques des sociétés occidentales. L'attribution en 2007 du prix Nobel de la paix au groupement international d'experts sur le climat, l'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), souligne l'importance politique que revêt la problématique du changement climatique.

Pourtant, la part de responsabilité incombant aux émissions anthropiques est fréquemment remise en cause. Ces critiques reposent sur les fortes incertitudes associées à notre compréhension encore parcellaire des mécanismes complexes régissant les équilibres atmosphériques. Ainsi, le sommet de Copenhague, réunissant plus de 190 nations et visant à réduire de moitié les émissions de gaz à effet de serre, s'acheva le 18 décembre 2009 sur un échec patent. Outre les aspects géopolitiques, cet échec met en lumière la nécessité de mieux comprendre encore les processus gouvernant la complexité du système atmosphérique. Une quantification plus précise de sa réponse aux activités humaines est également indispensable à l'établissement de politiques adaptées permettant de limiter les impacts qu'ils soient sanitaires ou climatiques. Les difficultés à évaluer les causes et les impacts des changements climatiques, notre impuissance face à leurs conséquences potentiellement lourdes et l'échelle planétaire ont néanmoins fait du réchauffement climatique et plus largement de la pollution atmosphérique l'un des emblèmes actuels de la protection de l'environnement.

Une part significative des incertitudes liées à ces problématiques atmosphériques réside dans notre compréhension encore lacunaire de l'aérosol atmosphérique ; de sa composition chimique, de ses sources d'émission et de son implication dans les changements climatiques et dans la qualité de l'air. En effet, si l'atmosphère est avant tout un mélange gazeux, elle est également le réceptacle d'énormes quantités (3 à 10 Tg par an) de matière solide se trouvant dans cette phase gazeuse sous forme de particules en suspension (PM, *particulate matter*), appelé aérosol. Ces particules sont émises dans l'atmosphère soit par des sources naturelles comme l'érosion éolienne des sols, le *spray* océanique, et les éruptions

volcaniques, soit par des émissions anthropiques liées principalement aux combustions des combustibles fossile et de la biomasse. Emises directement sous forme solide (aérosol primaire) ou formées dans l'atmosphère par des processus de conversion gaz/particules (aérosol secondaire), les particules atmosphériques ont un diamètre couvrant plus de 4 ordres de grandeur, compris entre quelques nanomètres et une centaine de micromètres.

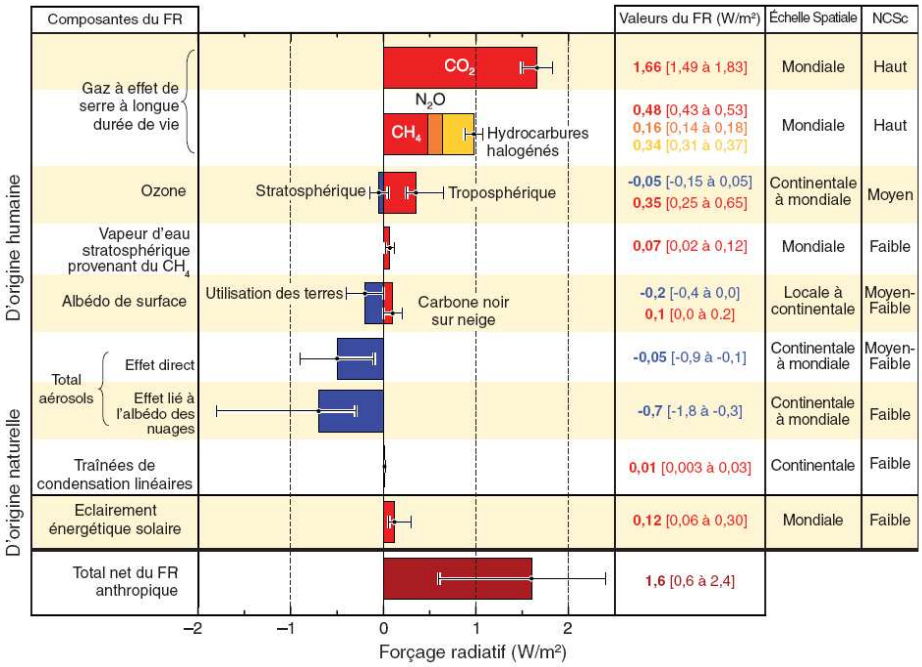


Figure 1 : Forçage radiatif moyen à l'échelle du globe en 2005 par rapport à 1750 pour le CO_2, le CH_4, le N_2O, l'O_3 et l'aérosol, ainsi que l'étendue géographique (échelle spatiale) du forçage et le niveau de compréhension scientifique (NCSc). Les aérosols émis lors des éruptions volcaniques explosives sont un facteur de refroidissement épisodique additionnel pendant les quelques années qui suivent une éruption [IPCC, 2007[1]].

Si les flux globaux de particules sont dominés par les émissions naturelles (>90%), ces dernières se font principalement par l'intermédiaire de particules de diamètre supérieur à 1 µm dont le temps de résidence dans l'atmosphère et, par conséquent, l'influence sur le bilan radiatif terrestre demeurent faible. En effet, l'impact sur le climat des particules les plus fines (<1 µm), émises par les processus de combustion ou produites in situ par conversion gaz/particules, est désormais reconnu. Il se manifeste par deux effets distincts : direct et indirect. Si l'effet direct est la conséquence de l'adsorption et de la diffusion des rayonnements solaires, l'effet indirect se manifeste à travers la modification des propriétés radiatives (l'augmentation de l'albédo) et de l'efficacité de précipitation des nuages. Les particules sont en effet indispensables à la formation des gouttelettes nuageuses, constituant des noyaux de condensation pour la vapeur d'eau. Le forçage radiatif des aérosols à travers

[1] IPCC, rapport de synthèse du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, 2007.

leur effet indirect demeure, à l'heure actuelle, l'une des principales incertitudes liées à notre compréhension du système climatique. Ce forçage conduit, globalement, à un refroidissement pouvant potentiellement compenser l'effet réchauffant du CO_2 (figure 1). La perturbation du cycle de l'eau figure parmi les autres conséquences indirectes de l'aérosol sur le climat, mettant en évidence des conséquences en cascades, très complexes à appréhender.

L'impact de l'aérosol ne se limite pas strictement à une problématique planétaire globale, son effet, à petite et moyenne échelle, sur la santé est maintenant clairement reconnu et un lien, entre mortalité et concentrations de particules, a été établi. Ainsi, en Europe, ces particules engendreraient une réduction moyenne de l'espérance de vie d'environ neuf mois, équivalent à 348 000 décès prématurés par ans (*CAFE, 2005*)[2]. Si, aujourd'hui tout laisse à penser que les émissions particulaires par l'activité humaine affectent significativement la santé publique, la quantification précise de ces effets demeure délicate. En termes de régulation seul la concentration massique des particules de diamètre inférieur à 10 µm (PM_{10}) est réglementée depuis 1996. La valeur moyenne limite à ne pas dépasser est fixée à 40µg m^{-3} en moyenne annuelle ou à 50 µg m^{-3} en moyenne journalière à ne pas dépasser plus de 35 jours par an. Pour les particules de diamètre inférieur à 2.5 µm ($PM_{2.5}$), la directive Européenne 2008/50/CE fixe une valeur limite annuelle de 25 µg m^{-3} à atteindre en 2015. Cette valeur n'est à heure actuelle qu'une valeur cible. Notons que le projet français issu du Grenelle de l'Environnement est de 15 µg m^{-3}. La pollution particulaire constitue donc aujourd'hui un véritable enjeu à la fois politique, sanitaire et règlementaire. De ce fait, un besoin fort est exprimé par les pouvoirs publics de se doter d'outils de compréhension des phénomènes et d'aide à la décision afin mettre en œuvre des plans de réduction des sources de matière particulaire (PM) en France.

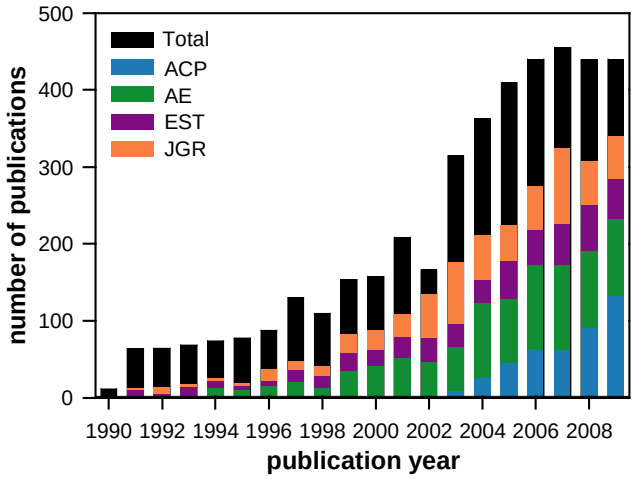


Figure 2 : Nombre annuel d'articles scientifiques portant sur l'aérosol organique, entre 1990 et 2009 (source : ISI web of knowledge).

Si la fraction crustale contribue significativement à la masse des plus grosses particules, les plus fines sont constituées principalement, d'une fraction inorganique, dominée par le sulfate et le nitrate d'ammonium et d'une fraction carbonée, elle-même

[2] CAFE (Clean Air For Europe), Thematic strategy on air pollution, 2005

constituée d'une myriade de composés différents. Cet aérosol organique suscite un intérêt grandissant ; constituant aujourd'hui la fraction la plus étudiée (figure 2). Elle demeure néanmoins encore la moins bien appréhendée en raison des difficultés à évaluer ses sources et ses processus de formation et de transformation dans l'atmosphère. De nature très complexe, ces transformations permanentes au sein de ces particules microniques en font une matière remarquablement difficile à étudier.

Le travail entrepris s'inscrit dans la problématique d'une meilleure connaissance de la composition chimique de l'aérosol organique et des relations entre la composition, sources et transformations post émission. Il a pour principaux objectifs :

(1) d'établir et valider une méthodologie d'estimation des contributions relatives des principales émissions primaires (émissions vehiculaires, combustion de biomasse, émissions industrielles et biogéniques) et sources secondaires à l'aérosol organique, se basant sur les marqueurs organiques, des espèces spécifiques aux sources d'intérêt ;

(2) d'étudier les processus de transformation de la matière organique particulaire dans l'atmosphère avec un focus sur la fraction secondaire.

Au sein du programme FORMES (Fraction ORganique de l'aérosol urbain : Méthodologie d'Estimation des Sources), cette étude se décline autour de deux campagnes de prélèvements intensives (15 jours) dans deux milieux urbains contrastés : Marseille en été et Grenoble en hiver. L'accent est mis sur le cas de Marseille qui constitue un environnement intéressant mais très complexe réunissant un grand nombre de sources d'émission encore mal caractérisées (dont notamment les émissions industrielles) et une photochimie très active favorisant la transformation rapide de ces émissions.

Le manuscrit est organisé en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à l'exposé des problématiques de l'étude en présentant les principaux axes de recherche sur l'aérosol organique et l'état de connaissance actuelle de la composition, des sources et des processus d'évolution. Le second chapitre est organisé en trois parties ; la première présente le contexte général des campagnes FORMES, la seconde détaille les approches analytiques développées dans le cadre de cette étude et la troisième présente le principe général de la méthodologie CMB (Chemical Mass Balance), principale approche utilisée pour l'estimation des sources de l'aérosol organique. Enfin, après avoir caractérisé la signature chimique des principales sources primaires, le troisième chapitre discute l'influence des différentes sources et des processus de transformation sur l'aérosol organique à Marseille.

Chapitre I

L’Aérosol Organique

Avant 1950, très peu d'informations relatives à la matière organique contenue dans l'atmosphère, quelle soit en phase gazeuse ou en phase particulaire, n'étaient disponibles, si ce n'est que le méthane et le formaldéhyde sont présents à forte concentrations (Goldstein and Gabally, 2007). En 1978, 606 composés organiques avaient pu être mis en évidence dans l'atmosphère et en 1986 ce nombre s'élevait à 2857 composés (Goldstein and Gabally, 2007). Depuis, aucun inventaire détaillé n'a été réalisé. Goldstein et Cavally (2007) estiment cependant entre 10^4 et 10^5 le nombre de composés organiques mis en évidence dans l'atmosphère toutes phases confondues, cette valeur ne représentant probablement qu'une faible fraction des composés effectivement présents dans l'atmosphère.

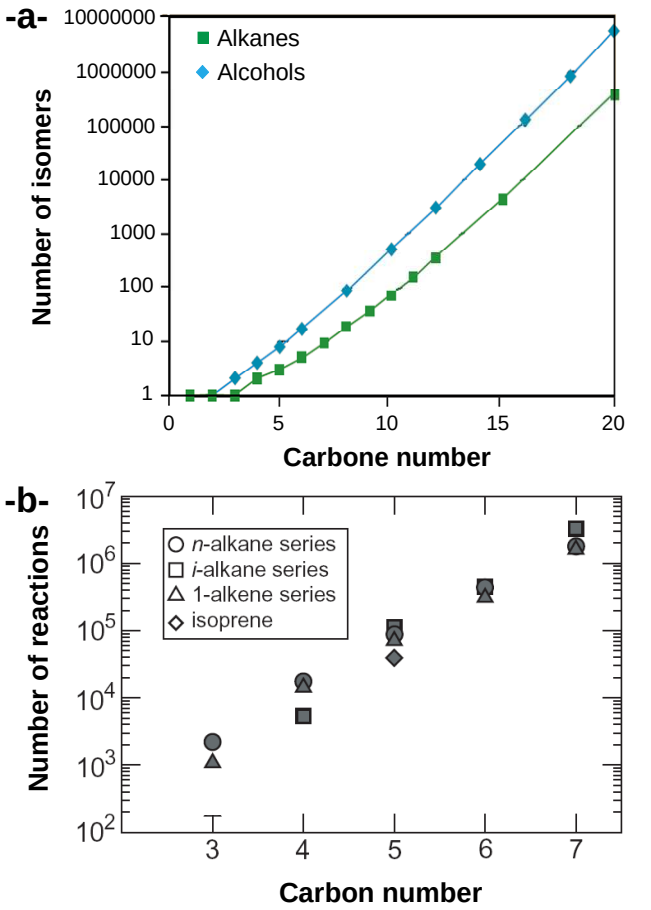


Figure I-1 : **-a-** Nombre d'isomères possibles pour les alcanes et les alcools en fonction de leur nombre de carbone (Goldstein and Galbally, 2007). **-b-** Nombre de réactions mise en jeu au cours l'oxydation d'un hydrocarbure (n-alcane, i-alcane, 1-alcène et isoprène) (Aumont et al., 2005).

La figure I-1 illustre cette complexité, représentant la croissance exponentielle du nombre d'isomères possibles des composés organiques en fonction de leur nombre de carbones. Ainsi, un alcane dont la chaine carbonée renferme 10 atomes de carbone peut présenter jusqu'à 100 isomères, parmi lesquels un grand nombre peut se trouver dans l'atmosphère. En considérant que ce composé porte une seule fonction chimique, tel un groupement hydroxyle, le nombre de ses isomères augmente alors d'un ordre de grandeur (figure I-1a), et dans le cas où plusieurs fonctions sont considérées ce nombre dépasse 1 million de composés possibles (Goldstein and Galbally, 2007). L'extrême complexité de cette matrice organique atmosphérique est maintenant admise. Elle consiste en un mélange éminemment varié de molécules aux propriétés thermodynamiques et chimiques différentes.

Cette grande diversité des composés rend l'analyse exhaustive de cette matrice très peu réaliste. A titre d'exemple, les études les plus poussées portant sur la caractérisation de l'aérosol organique n'ont permis d'élucider qu'à peine 20% de la masse totale de cette fraction (Schauer et al., 1999b).

Cette matrice organique est en outre en perpétuelle évolution dans l'atmosphère. A l'image du nombre de composés présents dans l'atmosphère, les réactions chimiques sont excessivement nombreuses et variées. Les schémas réactionnels explicites montrent en effet que la simple oxydation d'un hydrocarbure C7 engendre une succession de réactions dont le nombre total est compris entre 10^6 et 10^7 (figure I-1b, Aumont et al., 2005). Ces transformations modifient significativement les propriétés physico-chimiques des composés organiques, telle particulièrement leur pression de vapeur. Cette propriété physique est de première importance en régissant l'équilibre entre les phases gazeuse et particulaire. Il est classiquement admis que les composés ayant des pressions de vapeur saturantes supérieures à 10^{-5} atm sont présents dans l'atmosphère exclusivement en phase gazeuse tandis que les composés ayant des pressions de vapeur saturantes inférieures à 10^{-11} atm sont sous forme particulaire. Entre ces deux valeurs, les composés sont en équilibre entre les deux phases et constituent la classe des composés organiques semi-volatils (SVOC) (Pankow, 1994a). Ces pressions de vapeur saturantes sont inversement proportionnelles à la taille du squelette carboné et au taux de fonctionnalisation (appréhendé en général par le rapport O:C) des molécules.

De cette complexité résultent de grandes difficultés dans notre compréhension des impacts et de la structure de l'aérosol organique. Parmi l'ensemble des questionnements encore ouverts, la quantification de l'influence des activités anthropiques sur la charge atmosphérique en aérosol organique et sur la modification de ses propriétés physicochimiques est un sujet d'envergure. Ce premier chapitre dresse un état des lieux des connaissances sur l'aérosol organique. Il s'organise en deux parties. La première partie s'intéresse aux sources de l'aérosol organique et aux principales problématiques émergentes modifiant notre perception de cet aérosol et de ces sources. La seconde partie discute des principales méthodologies utilisées pour évaluer les contributions relatives des sources.

Partie I

Sources d'émission et processus de transformation de l'aérosol organique dans l'atmosphère

La composante carbonée de l'aérosol est classiquement, depuis le milieu des années 1990, subdivisée en deux fractions : le carbone organique (OC), le carbone élémentaire (EC). La distinction entre l'EC et l'OC est difficile à effectuer strictement ; elle est purement opérationnelle, c'est-à-dire basée sur des considérations analytiques de décomposition thermique.

Absorbant les radiations appartenant au visible et à l'infrarouge proche, l'EC est également souvent assimilé au « *Black Carbon* (BC) ». Cette fraction, dont la structure s'apparente à du graphite impur, est émise dans l'atmosphère par des processus de combustion et considérée comme entièrement non-volatile. Ces propriétés, associées à une très forte inertie chimique, en font un traceur des émissions anthropiques très efficace. Ces concentrations dans les milieux urbains ou périurbains sont typiquement comprises entre quelques dizaines de ng m^{-3} et une dizaine de µg m^{-3} (Putaud et al., 2004) et le bilan annuel de ses émissions globales est de l'ordre de **10-20** Tg C (Bond et al., 2004;Stier et al., 2006).

Le carbone organique (OC), représentant la fraction majoritaire, peut être décrit, quant à lui, comme la masse de carbone relative à un agrégat d'une multitude de molécules organiques aux caractéristiques thermodynamiques et chimiques très variées. La masse de l'aérosol organique (OA ou OM pour Organic Matter) peut être alors calculée en multipliant l'OC, relatif à la masse de carbone, par un facteur (OM/OC) compris entre 1.2 et 2 (Turpin and Lim, 2001;Aiken et al., 2008;Mohr et al., 2009) tenant compte de la contribution de la masse des atomes d'hydrogène et des hétéroatomes (particulièrement l'oxygène). Depuis, d'autres méthodes expérimentales donnant accès directement à la masse de l'OA ont vu le jour avec particulièrement l'émergence des techniques de spectrométrie de masse appliquées directement à l'aérosol (Jayne et al, 2000 ; Allan et al, 2004, Canagaratna et., 2007).

1. Aérosol organique primaire ou secondaire ? Concepts classiques et estimations des flux globaux

Pendant des milliers d'années, cette fumée noirâtre issue des processus de combustion et facilement perceptible par l'œil humain fût notre seule perception de l'aérosol organique atmosphérique. Décrit par le terme de « suie » se référant à la prépondérance du carbone élémentaire dans leur composition, ces particules atteignaient des niveaux nettement plus élevés dans des environnements urbains à fortes densités de population, tel la Rome antique ou Londres au moyen âge (Jacobson, 2002). Par la suite, la révolution industrielle provoqua

un accroissement significatif des niveaux de particules et des problèmes de qualité d'air associés (Jacobson, 2002). Ces observations ont naturellement reliées ces particules à des émissions directes, dites primaires (POA pour « *Primary Organic Aerosol* »). Ces émissions primaires ont été considérées pendant très longtemps comme les seuls processus responsables de l'introduction de matière carbonée particulaire dans l'atmosphère.

Au début des années 1950, les premières observations dans des milieux urbains fortement impactés par des épisodes de pollution photochimique, tel Los Angeles, sont venues remettre en question cette vision classique, suggérant que la réactivité chimique pouvait être à l'origine de l'aérosol organique. Ainsi, dans son ouvrage intitulé « *Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog* », Haagen-Smit (1952) écrivit l'hypothèse suivante : « *Ces effets sont surtout perceptibles dans le cas des composés cycliques portant une double liaison (cyclohexène, indène …). L'ouverture du cycle dans le cas de ces molécules produit in-situ dans l'atmosphère des composés pratiquement non-volatils : En raison de l'introduction de plusieurs groupes polaires, la volatilité diminue de façon si radicale que la formation d'aérosols devient inévitable* (Haagen-Smit, 1952). » Quelques années plus tard, Went (1960) proposa que l'oxydation des composés organiques volatils émis par les plantes pouvait former des quantités importantes d'aérosol organique à l'origine de la brume bleuâtre observée au dessus des forêts (Goldstein and Galbally, 2007;Donahue et al., 2009). Ces aérosols formés in-situ dans l'atmosphère suite à l'oxydation des composés organiques volatils (VOC) seront notées par la suite SOA (Secondary Organique aerosol) pour aérosol organique secondaire.

Il a fallu attendre encore deux décennies pour que les expériences en chambre de simulations commencent à examiner systématiquement les processus de formation de SOA à partir d'une série d'hydrocarbures (Kamens et al., 1981;Stern et al., 1987). Ces expériences ont explicitement démontré que l'oxydation des précurseurs organiques volatils génère de l'aérosol organique, établissant de la sorte le second mécanisme amenant de la matière organique particulaire dans l'atmosphère (les sources secondaires). Il était alors impossible d'estimer la contribution de ces processus à la quantité d'OA dans l'atmosphère, mais les forts rendements observés au cours de ces expériences de laboratoire associés à la détection au sein de l'aérosol ambiant de composés hautement polaires (Kawamura, 1993;Kawamura and Ikushima, 1993) suggéraient l'importance des ces sources secondaires. Depuis, une multitude d'études menées en chambre de simulation et dans l'atmosphère ont permis de façonner une première vision des sources et des processus responsables de la présence de l'OA dans l'atmosphère, et les premières estimations des flux globaux ont vu le jour.

1.1. Aérosol organique primaire (POA)

Les sources primaires de l'OA sont multiples. Rogge et al. (1996) et Schauer et al. (1996) rapportent plus qu'une quarantaine de sources primaires différentes en milieu urbain, d'origine anthropique et naturelle (Rogge et al., 1996;Schauer et al., 1996).

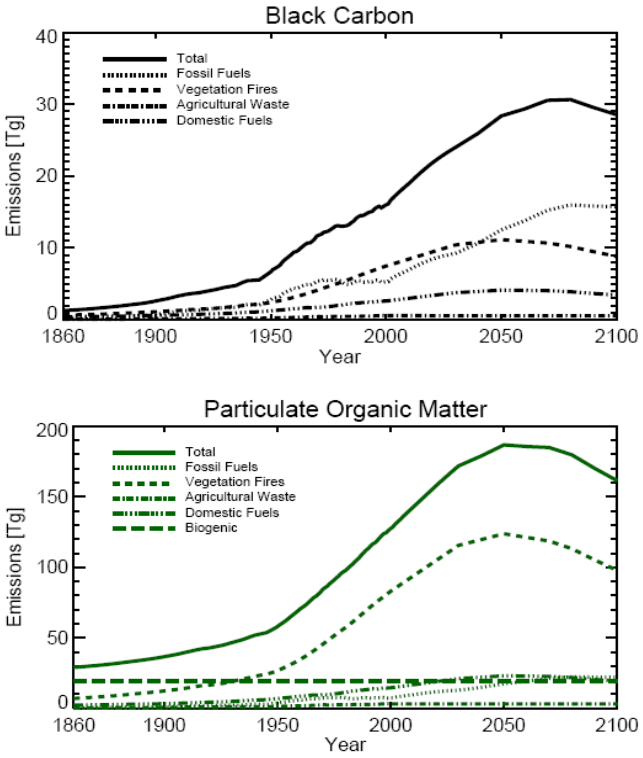


Figure I-2 : Evolution des émissions globales annuelles en Black Carbon (BC) et en OA (Particulate Organic Matter) à partir des principales sources primaires (Stier et al., 2006).

Les inventaires récents estiment que la **combustion de biomasse** constitue à l'échelle globale la principale source de carbone organique primaire, responsable de l'injection de **20** à **40** Tg de carbone dans l'atmosphère chaque année (Bond et al., 2004;Hallquist et al., 2009). Ces estimations sont relatives à la fois aux combustions de bois à usage domestique, source fortement émettrice pendant l'hiver (Puxbaum et al., 2007;Caseiro et al., 2009;Favez et al., 2009;Favez et al., 2010), et aux feux naturels de savanes et de forêts, constituant une source très importante d'OC en été. En outre, dans leur étude prospective, Stier et al. (2006) prévoient un accroissement de près de 100% de ces émissions, déjà majoritaires, à échéance de 2050 (figure I-2).

Les combustions de biomasse émettent, outre des composés hydrophobes comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ou les alcanes linéaires, d'importantes quantités de composés fortement oxygénés (Nolte et al., 2001). Parmi ces composés, ceux qui ont suscité le plus d'attention sont les anhydres des monosaccharides (Simoneit et al., 1999;Fine et al., 2001, 2002, 2004a,b; Puxbaum et al., 2007), dont particulièrement le levoglucosan, émis suite à la pyrolyse de la cellulose. De par son mode de formation et son abondance, ce composé est utilisé comme marqueur univoque permettant de tracer l'aérosol émis par les combustions de biomasse. Dernièrement, les mesures par HR-TOF-AMS (High Resolution – Time Of Flight – Aerosol Mass Spectrometer, Aerodyne Research) sont venues

confirmer le caractère fortement oxydé du carbone émis par la combustion de biomasse, avec des rapports OM/OC compris entre 1.4 et 1.7 (Aiken et al., 2008).

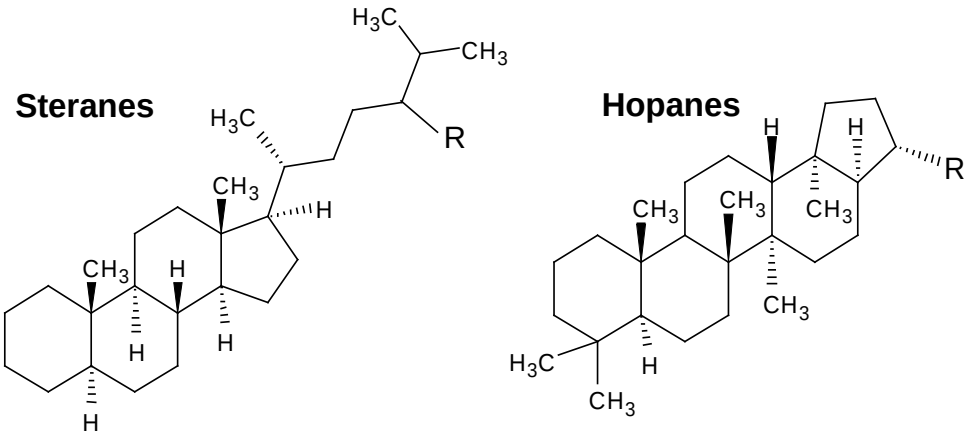


Figure I-4 : Structures moléculaires des Steranes et des Hopanes, des bio-marqueurs présents dans le pétrole. En raison de leurs faibles pressions de vapeurs ces molécules ne sont pas présentes dans les carburants, mais sont des constituants des huiles de lubrifications. Leurs émissions par les véhicules sont alors associées à des huiles de moteurs imbrulées.

Les **émissions véhiculaires,** responsables annuellement de l'injection dans l'atmosphère de **5** à **15** Tg de carbone organique particulaire, constituent une autre source primaire prépondérante, particulièrement dans les milieux urbains (Bond et al., 2004;Stier et al., 2006;Hallquist et al., 2009). Notons toutefois une baisse significative de ces émissions en dépit de l'augmentation du parc automobile mondial. Cette augmentation du nombre de véhicules en circulation est en effet compensée par une forte diminution des facteurs d'émission suite aux progrès technologiques. A titre d'exemple, l'apparition des pôts catalytiques a engendré une décroissance de deux ordres de grandeur des émissions d'OC pour les véhicules essence (Schauer et al., 2002b;Zielinska et al., 2004;Fujita et al., 2007). Ces émissions sont essentiellement constituées d'huiles imbrulées (figure I-4) composées d'alcanes linéaires et branchés, d'hopanes et de stéranes (Schauer et al., 1999b, 2002b;El Haddad et al., 2009b). L'aérosol émis est alors très peu oxygéné, présentant un rapport OM/OC d'environ 1.2 (Turpin and Lim, 2001;Aiken et al., 2008). Bien que les émissions véhiculaires constituent à l'échelle globale une source non prépondérante de carbone organique, les inventaires d'émission (Bond et al., 2004;Stier et al., 2006) et les études quantifiant les contributions relatives des sources de l'aérosol en zone urbaine (Schauer et al., 1996;Gelencser et al., 2007;Favez et al., 2010) s'accordent à montrer qu'elles constituent la principale source de carbone élémentaire.

Le trafic routier est également responsable d'émissions indirectes par la remise en suspension de débris de pneu, de poussières des routes et de plaquettes de frein. Ces

émissions, contenant particulièrement de la matière carbonée et des éléments métalliques (Fe, Cu, Zn, Ba, Ca et Mo), sont potentiellement importantes, pouvant égaler les émissions véhiculaires directes (Schauer et al., 2006;Thorpe and Harrison, 2008). Néanmoins, de telles émissions se font essentiellement par l'intermédiaire de grosses particules (PM_{10}-$PM_{2.5}$) dont le temps de vie est relativement restreint dans l'atmosphère (Thorpe and Harrison, 2008).

De nombreuses autres sources anthropiques participent à la masse de l'aérosol organique dans l'atmosphère, mais dans une moindre mesure. Parmi ses sources, on peut citer les émissions liées à la préparation de la nourriture et à l'usage de fritures (Schauer et al., 1999a, , 2001b), les sources industrielles, telles la fabrication du coke (Weitkamp et al., 2005) et les industries métallurgiques (Tsai et al., 2007), la combustion de gaz naturel par les appareillages ménagers (Rogge et al., 1993d), la combustion de charbon (Oros and Simoneit, 2000;Zhang et al., 2008) et les émissions par les bateaux (Agrawal et al., 2008). Les émissions par les bateaux, comprenant majoritairement des sulfates et de la matière organique, sont estimées à l'échelle globale entre 1 et 2 Tg de PM_{10} (Corbett and Koehler, 2003;Wang et al., 2007;Wang et al., 2008). Bien que l'ensemble de ces sources anthropiques puissent contribuer significativement à l'aérosol organique, l'estimation de leurs contributions reste à l'heure actuelle très complexe, particulièrement à des échelles locales.

Les **émissions naturelles** d'aérosol organique primaire représentent, quant à elles, environ **7** Tg C par an (Liousse et al., 1996), mais cette estimation demeure très incertaine. Elles sont liées à l'activité végétale avec l'émission de cires par respiration ou abrasion mécanique du vent sur les feuilles (Simoneit et al., 1990;Rogge et al., 1993c;Simoneit, 1999), la putréfaction automnale de la flore et les émissions de pollens et de spores fongiques (Simoneit et al., 2004;Medeiros et al., 2006;Yttri et al., 2007;Bauer et al., 2008;Jia et al., 2010). Il est à présent encore très délicat d'appréhender la contribution de telles sources au carbone organique particulaire dans l'aérosol ambiant. Leur contribution est révélée par l'abondance d'alcanes linéaires à nombre de carbones impair (Simoneit et al., 1990), de sucres et de dérivés de sucres (Medeiros et al., 2006;Jia et al., 2010) et de cellulose (Sanchez-Ochoa et al., 2007).

L'une des principales incertitudes sur l'estimation de l'apport naturel primaire d'aérosol organique dans l'atmosphère réside dans la **source océanique**, les océans couvrant 70% de la surface terrestre. Bien que la fraction massique de l'aérosol marin primaire soit dominée par les sels inorganiques, la matière organique est, depuis longtemps, soupçonnée de participer significativement à cet aérosol (O'Dowd and De Leeuw, 2007). Faute de

paramétrisation adéquate et de données précises sur sa nature chimique, les flux d'aérosol organique primaire marin n'ont pu être quantifiés. Les études les plus récentes et les plus complètes sur la composition chimique de la fraction organique des embruns marins ont été menées par Cavalli et al. (2004) et O'Dowd et al. (2004). Elles montrent que l'aérosol submicronique est dominé par les matériaux organiques majoritairement constitués de molécules insolubles ou peu solubles tels des composés aliphatiques et espèces faiblement oxydées (Cavalli et al., 2004;Facchini et al., 2008). Plus récemment, la présence de composés aminés dans l'aérosol marin a pu être mise en évidence (Facchini et al., 2008). Cette fraction organique présente en outre une importante saisonnalité directement reliée à l'activité biologique marine. Ainsi, pendant le bloom phytoplanctonique, la fraction organique représente entre 40 et 90% de la masse de l'aérosol marin submicronique (O'Dowd and De Leeuw, 2007;O'Dowd et al., 2008). Cette contribution n'est que de 10 à 15% pendant les périodes de faible activité biologique (O'Dowd and De Leeuw, 2007).

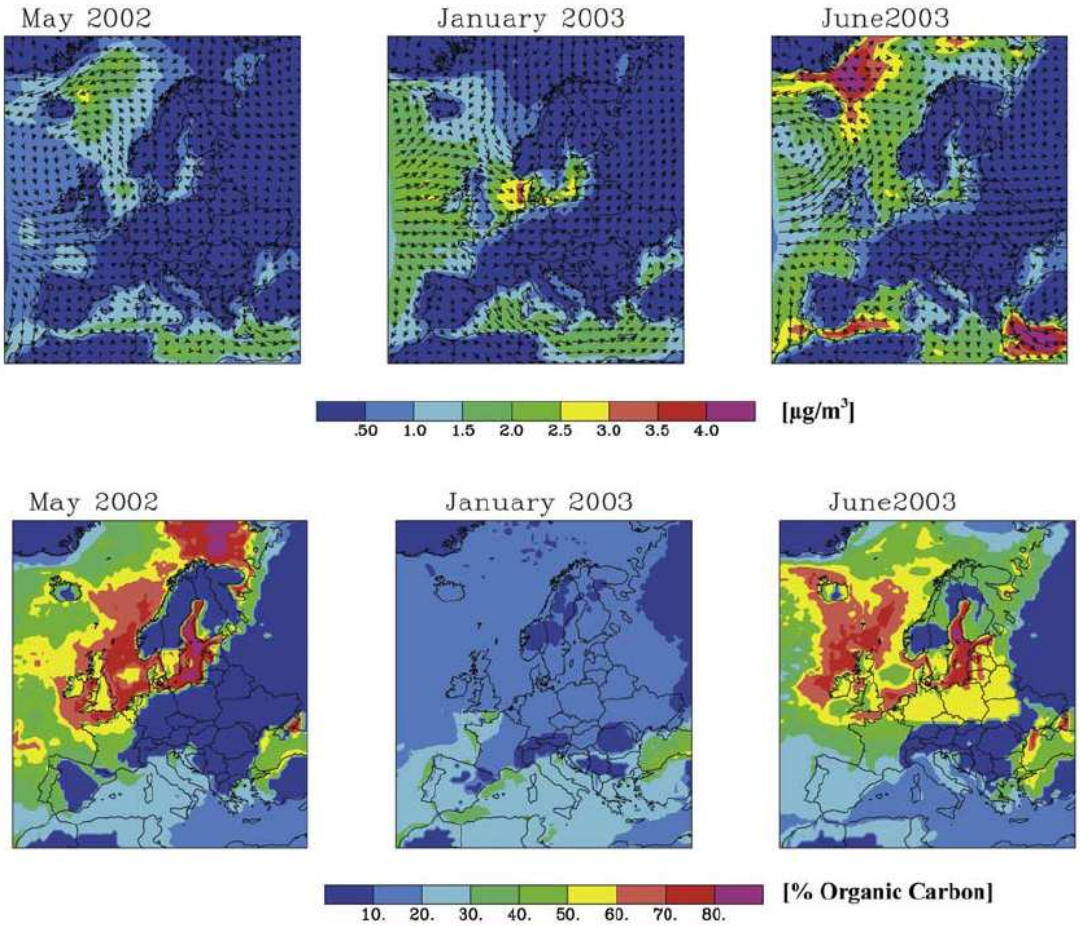


Figure I-6 : Aérosol marin primaire. Figures du haut : concentrations atmosphériques de l'aérosol marin submicronique. Figures du bas : contribution de la matière organique à l'aérosol marin submicronique. Modèle climatique régional REMOTE (O'Dowd et al, 2008).

Ces récentes avancées ont permis la définition d'une nouvelle fonction source pour l'aérosol marin primaire submicronique considérant les fractions organique et inorganique (O'Dowd et al., 2008). Implantée dans un modèle climatique régional (REMOTE), cette nouvelle fonction source montre l'influence significative de la matière organique sur l'aérosol marin submicronique, particulièrement au dessus de l'Atlantique Nord pendant les périodes d'activités biologiques intenses (figure I-6). Cette contribution apparaît comme beaucoup plus faible au dessus de la méditerranée principalement en raison d'une activité biologique plus faible. Cependant les concentrations atmosphériques engendrées par ce processus demeurent faibles (< 4 µg m^{-3} au dessus des océans, et < 1 µg m^{-3} au dessus des continents, figure I-6)

1.2. Aérosol organique secondaire (SOA)

Parallèlement à l'émission directe d'aérosol organique dans l'atmosphère, les conversions gaz/particules jouent un rôle prépondérant dans la formation et la composition de l'aérosol organique atmosphérique. De tels processus dépendent intimement de la chimie en phase gazeuse (Figure I-6), initiée par les oxydants atmosphériques (radical OH, radical NO_3 et l'ozone O_3) et mettant en œuvre les composés organiques volatils (VOC) et les oxydes d'azotes (NO_X). Ils constituent les mécanismes fondamentaux par lesquels la pression de vapeur saturante des composés organiques atmosphériques est modifiée. Ils produisent, en effet, des composés oxygénés suffisamment peu volatils aboutissant à la formation de l'aérosol organique secondaire (SOA) ; des molécules largement plus volatiles (CH_2O, CO_2 …) peuvent également se former suite à la fragmentation des composés de départ. Cet aérosol secondaire constitue ainsi une des principales fractions oxygénées de l'aérosol organique ; il est souvent associé au carbone organique hydrosoluble (WSOC, Water Soluble Organic Carbon).

Ces deux dernières décennies, les expériences en chambre de simulation ont offert la possibilité de mieux comprendre l'effet de ces mécanismes sur la volatilité des produits d'oxydation, qui contrôlent au

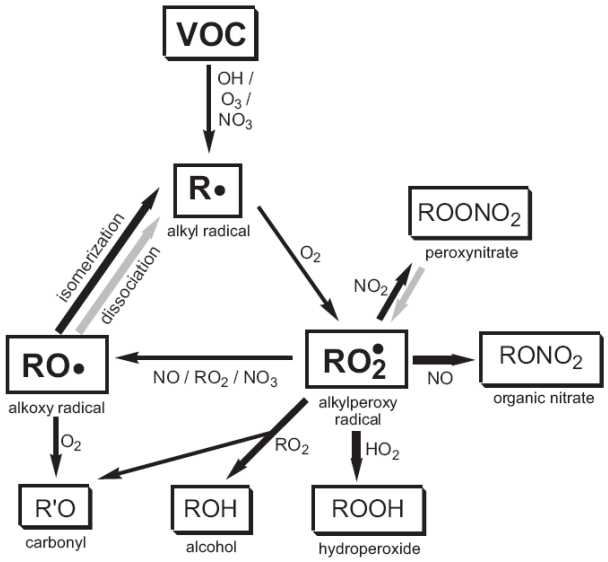


Figure I-6 : Mécanisme de photo-oxydation des composés organiques volatils dans l'atmosphère.

final la capacité à former du SOA. Cette capacité formalisée en terme de rendements *Y* (voir l'équation I-1), s'écrit sous la forme d'un rapport entre la masse de SOA (M_{SOA}) formée et la masse de précurseur hydrocarboné consommée (ΔHC) :

$$Y = \frac{M_{SOA}}{\Delta HC} \qquad \text{Eq I-1}$$

Comme la volatilité des produits d'oxydation (ou celle de n'importe quelle molécule organique) est étroitement liée à sa taille et à sa polarité (taux de fonctionnalisation), le rendement *Y* d'une réaction d'oxydation va dépendre de la nature du **précurseur de départ** (section 1.2.2) et de la nature des **groupements fonctionnels** (section 1.2.1) apportés par la réaction (Pankow, 1994a, 1994b;Kroll and Seinfeld, 2008).

1.2.1. Mécanismes d'oxydation des VOC : Impact sur la volatilité des composés formés

L'effet des groupements fonctionnels sur la pression de vapeur saturante des composés organiques est présenté dans le tableau I-1 (Kroll and Seinfeld, 2008). L'ajout d'un groupement fonctionnel oxygéné suite à une réaction d'oxydation présente un effet substantiellement plus important sur la volatilité des composés organiques que l'ajout d'un atome de carbone au squelette de ce composé, surtout quand il s'agit d'un groupement carboxylique, hydroxyle ou hydroperoxyde. En conséquence, les mécanismes réactionnels entrainant l'ajout de l'un de ces groupements avec très peu de fragmentation des liaisons C-C sont ceux susceptibles de produire les composés les moins volatils et ainsi le plus de SOA. Les mécanismes d'oxydation atmosphérique ont été examinés en détail pour une large gamme de composés organiques volatils par Atkinson et Arey (2003), notamment. Le mécanisme global d'oxydation des VOC est représenté sur la figure I-6. Trois étapes clés gouvernant la distribution de la volatilité des produits d'oxydation doivent être considérées : **(i)** l'attaque initiale de l'oxydant, **(ii)** l'évolution des radicaux peroxy RO_2 et **(iii)** l'évolution des radicaux alkoxy RO.

Tableau I-1 : Modifications apportées à la pression de vapeur saturante d'un composé organique lors de l'addition de groupes fonctionnels (Kroll and Seinfeld, 2008)

Functional group	Structure	Change in vapor pressure (298 K)[a]
Ketone	–C(O)–	0.10
Aldehyde	–C(O)H	0.085
Hydroxyl	–OH	5.7×10^{-3}
Hydroperoxyl	–OOH	2.5×10^{-3}
Nitrate	$-ONO_2$	6.8×10^{-3}
Carboxylic acid	–C(O)OH	3.1×10^{-4}
Peroxyacid	–C(O)OOH	3.2×10^{-3}
Acyl peroxynitrate	$-C(O)OONO_2$	2.7×10^{-3}
Extra carbon[b]	$-CH_2-$, etc.	0.35[b]

[a] Multiplicative factor.
[b] For comparison between changes in polarity (by addition of a functional group) and changes to size of the carbon skeleton. Vapor pressure also depends on carbon skeleton structure; see

(i) Les oxydants atmosphériques (radical OH, radical NO_3 et l'ozone O_3) n'initient pas la chaine réactionnelle de la même façon. Un radical (OH ou NO_3) amorce l'oxydation soit par abstraction d'un H soit par addition sur une double liaison, conduisant dans les deux cas de figure à la formation d'un radical alkyl R qui se transforme immédiatement en radical RO_2. Dans le cas d'une abstraction, le radical R/RO_2 formé ainsi que les produits résultants ne dépendent pas du radical oxydant initial. Inversement, dans le cas d'une addition, la volatilité du composé de départ est abaissée selon le groupement additionné. Ainsi, l'addition d'un radical nitrate et hydroxy aboutit respectivement à la formation d'un nitrate organique et d'un alcool, dont les pressions de vapeur sont quasiment équivalentes (Tableau I-1). Donc, l'addition des deux radicaux a une influence comparable sur la volatilité et sur la formation de SOA.

L'ozone n'est, par contre, réactif que vis-à-vis des alcènes et l'ozonolyse procède par un mécanisme fondamentalement différent de celui impliquant les radicaux (Seinfeld and Pankow, 2003). Dans ce mécanisme, l'alcène est clivé par l'ozone pour former un groupement carbonyle et un intermédiaire bi-radicalaire (Intermédiaire de Criegee) qui évolue par la suite en fonction de la structure de l'alcène de départ et des conditions atmosphériques pour donner un groupement carboxylique, un α-hydroxy-hydroperoxyde ou un composé bi-carbonylé (Atkinson and Arey, 2003). Ainsi, une des principales caractéristiques de l'ozonolyse est le clivage initial de la double liaison qui, si l'alcène n'est pas cyclique, mène à la formation de deux produits relativement volatils. L'ozonolyse n'est donc efficient vis-à-vis de la production de SOA que dans le cas des endo-cycloalcènes tel par exemple l'α-pinène (figure I-7), où le clivage amène deux groupements fonctionnels sans fragmentation du composé de départ (Kroll and Seinfeld, 2008).

(ii) L'évolution des radicaux peroxy RO_2 joue un rôle prépondérant dans la formation d'aérosols secondaires. Cette évolution dépend étroitement des concentrations en NO_X qui impactent significativement les rendements et la composition chimique du SOA formé (Atkinson and Arey, 2003;Seinfeld and Pankow, 2003;Kroll and Seinfeld, 2008).

$RO_2 + HO_2 \rightarrow ROOH + O_2$ R I-1

$RO_2 + R'CH_2O_2 \rightarrow ROH + R'CHO + O_2$ R I-2a

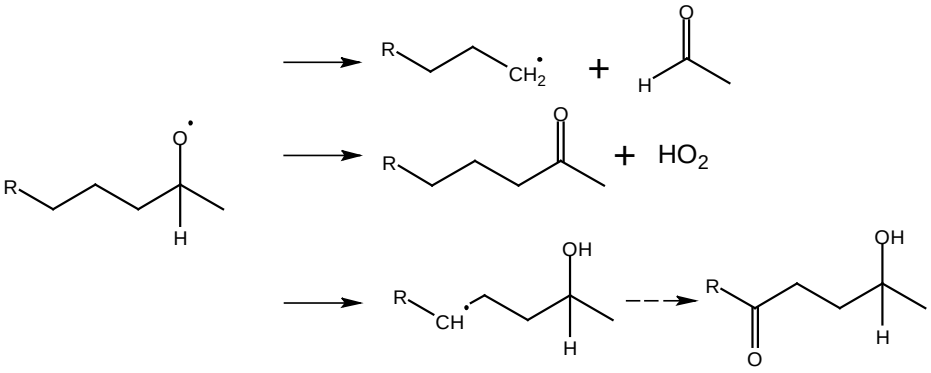
$RO_2 + R'CH_2O_2 \rightarrow RO + R'CH_2O + O_2$ R I-2b

$RO_2 + NO \rightarrow RO + NO_2$ R I-3a

$RO_2 + NO \rightarrow RONO_2$ R I-3b

A faibles concentrations en NO_X (sub-ppb), les radicaux RO_2 réagissent préférentiellement avec les radicaux HO_2 pour former des hydroperoxydes (réaction RI-1). Dans les modèles réactionnels explicites, ces composés apparaissent comme une fraction majeure du SOA (Aumont et al., 2005;Camredon et al., 2007). Les hydroperoxydes ont pu également être mis en évidence au cours d'études menées en chambres de simulation (Docherty et al., 2005;Surratt et al., 2006). La réaction RI-1 représente par conséquent une voie par laquelle le SOA peut être efficacement produit. Toujours à faibles concentrations en NO_X, les radicaux RO_2 peuvent être impliqués dans des réactions avec d'autres radicaux RO_2, selon les réactions RI-2a et RI-2b. La réaction RI-2b conduit à la formation des radicaux RO, alors que la réaction RI-2b est une réaction de terminaison, produisant deux composés stables : un carbonyle et un alcool. Ce dernier est très probablement susceptible de contribuer à la formation d'aérosol secondaire.

En revanche, en présence de NO_X en concentration représentative des milieux urbains, les radicaux RO_2 réagissent préférentiellement avec le monoxyde d'azote (NO) pour former des radicaux RO (RI-3a) ou des organonitrates (RI-3b). Ces derniers ont pu être observés dans des expériences de chambre de simulation (Surratt et al., 2006;Iinuma et al., 2007a) et dans l'aérosol ambiant (Reemtsma et al., 2006;Surratt et al., 2008). Cependant, la réaction RI-3b conduisant à la formation de tels composés ne constitue pas la voie dominante, et les rapports de branchement entre RI-3b et RI-3a favorise largement (>80%) la formation des radicaux alkoxy RO (Arey et al., 2001;Aumont et al., 2005). Ainsi, en présence de NO_X, les rendements de formation de SOA sont gouvernés par le devenir des radicaux RO.



R I-4a

R I-4b

R I-4c

(iii) les radicaux RO peuvent évoluer selon trois voies : la dissociation (RI-4a), la réaction avec l'oxygène (RI-4b) et l'isomérisation (RI-4c). Les rapports de branchement entre ces trois réactions dépendent particulièrement de la structure du radical RO (Atkinson and Arey, 2003). La réaction de dissociation (RI-4a) mène à la formation d'un composé carbonylé relativement volatil et d'un radical alkyl qui évolue aussitôt pour former un nouveau radical

RO_2. Cette réaction est favorisée dans le cas d'un composé organique volatil branché. Elle n'est pas considérée comme une voie majeure de formation de SOA, les composés résultants étant très volatils. La réaction avec l'oxygène (RI-4b) n'est favorisée que pour les composés très peu ramifiés (linéaires) et à faible poids moléculaires (Atkinson and Arey, 2003). Elle mène à la formation d'un composé portant une fonction carbonylée qui n'altère pas fondamentalement la pression de vapeur de l'hydrocarbure précurseur (Tableau I-1). Cette voie est de la sorte considérée comme quasiment indifférente vis-à-vis de la formation de SOA. Finalement, l'isomérisation est favorisée dans le cas des composés à longue chaine carbonée. Elle conduit à la formation d'un radical 1,4-hydroxyalkyl, formant par la suite un 1,4-hydroxycarbonyl ainsi que d'autres produits polyfonctionnels pouvant contribuer significativement à la formation de SOA. En conséquence, en présence de NO_X, l'importance de l'isomérisation des radicaux alcoxy RO par rapport aux deux autres voies (dans le cas d'un VOC à longue chaine carbonée très peu branchée) constitue un facteur déterminant de la volatilité des produits de réaction et de la formation d'aérosol secondaire (Kroll and Seinfeld, 2008).

Ainsi, indépendamment de la structure moléculaire du VOC précurseur, la concentration en NO_X apparaît comme un des facteurs majeurs influençant les rapports de branchement et ainsi la capacité des processus d'oxydation à aboutir à la formation de SOA. En effet, pour les hydrocarbures à faibles poids moléculaires (10 carbones au plus), il a été observé que les rendements de SOA diminuent sensiblement avec l'augmentation des concentrations de NO_X (Kroll et al., 2006;Surratt et al., 2006;Ng et al., 2007b). Ces résultats peuvent être expliqués par le devenir des radicaux RO_2, qui produisent principalement à faibles concentrations en NO_X des alcools et des hydroperoxydes significativement moins volatils que les composés carbonylés formés en présence de NO_X par dissociation (RI-4a) et réaction avec l'oxygène des radicaux RO (RI-4b). En revanche, une tendance inverse est observée dans le cas des hydrocarbures à haut poids moléculaires (Lim and Ziemann, 2005). Dans ce cas, les radicaux RO formés à fortes concentrations en NO_X, engendrent principalement des réactions d'isomérisation (RI-4c) menant à des composés très peu volatils. En conséquence, cette dépendance des rendements de réactions vis-à-vis des conditions d'oxydation (concentrations en NO_X) et des structures moléculaires des hydrocarbures précurseurs rend très complexe l'estimation des flux globaux de SOA.

1.2.2. Précurseurs d'aérosol organique secondaire

Les composés anthropiques considérés comme pourvoyeurs de SOA (ASOA : SOA anthropique) et intégrés dans les modèles de chimie transport englobent principalement les dérivées aryliques (toluène, éthylbenzène, styrène, xylène, trimethylbenzène …) et les alcanes et alcènes linéaires et cycliques (Odum et al., 1997;Cocker et al., 2001;Atkinson and Arey, 2003;Seinfeld and Pankow, 2003;Kleindienst et al., 2004;Ng et al., 2007b). Si ces composés peuvent être prépondérants dans des milieux urbains, leur abondance relative à l'échelle terrestre est limitée (**90-120** Tg de carbone par an) et leur capacité à produire d'aérosol organique secondaire est relativement modérée (< 10%). Ils constituent de la sorte des faibles contributeurs à la masse de l'aérosol carbonée à l'échelle globale (Kanakidou et al., 2005). Ainsi, la meilleure estimation du bilan global du SOA issu des composés aromatiques, considérés dans les modèles globaux comme les principaux pourvoyeurs anthropiques de SOA, est évaluée à **3.5** Tg par an (Henze et al., 2008).

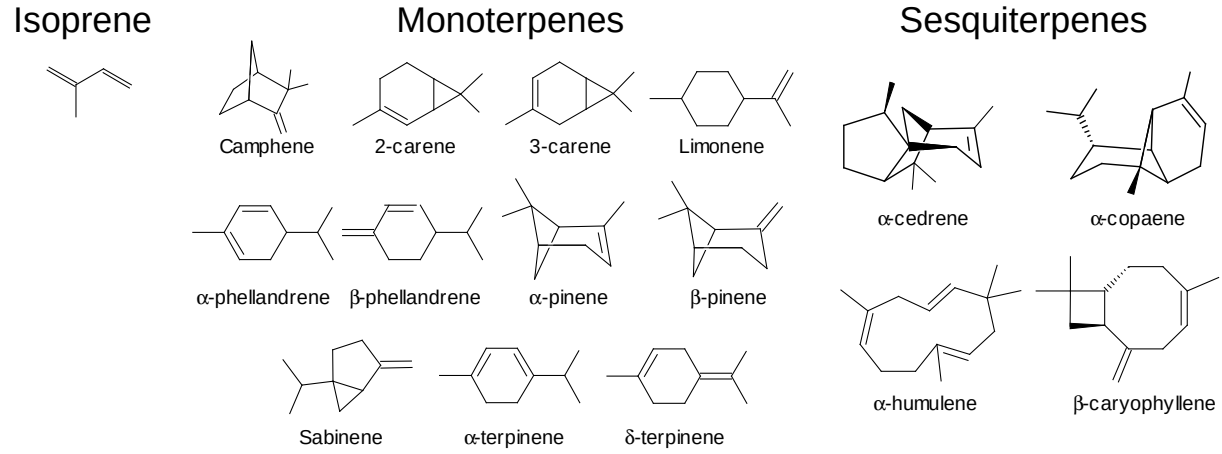


Figure I-7 : Structures moléculaires des principaux composés organiques volatils biogéniques.

Les émissions totales de VOC biogéniques (BVOC) sont dix fois plus importantes, évaluées à près de **1150** Tg de carbone par an (Guenther et al., 1995). Ces émissions sont composés d'environ 500 Tg d'isoprène (300–700 Tg ; Kanakidou et al., 2005), 130 Tg de monoterpènes et 15 Tg de sesquiterpènes (Figure I-7).

Les **monoterpènes** ont fait l'objet de nombreuses études (Lee et al., 2006a, b) mais de grandes incertitudes subsistent quant à leur rendement de production d'aérosol. Ces derniers couvrent un vaste domaine compris entre 10 et 50% et dépendent du précurseur considéré et des conditions d'oxydation (concentrations initiales en précurseurs et en NO_X, type de l'oxydant, humidité relative …). Le système le plus étudié est celui de l'ozonolyse de l'α-pinène (Kanakidou et al., 2005;Hallquist et al., 2009). Les principaux produits d'oxydation

mis en évidence sont le pinonaldéhyde, l'acide pinonique, l'acide pinique ainsi que des produits polyfonctionnels tels des acides hydroxydicarboxyliques et des acides tricarboxyliques (Yu et al., 1998;Jaoui et al., 2005;Claeys et al., 2007;Szmigielski et al., 2007). Ces composés recouvrent une large gamme de volatilité (pressions de vapeur saturante comprises entre 10^{-3} et 10^{-12} atm).

Malgré des flux annuels globaux relativement faibles comparés aux autres BVOC, les **sesquiterpènes** sont considérés comme une source importante d'aérosol organique secondaire, puisque le rendement en SOA de leur oxydation est évalué à près de 100% (Lee et al., 2006b).

Finalement, l'**isoprène**, le VOC le plus émis globalement, a été longtemps considéré comme une espèce indifférente vis-à-vis de la production d'aérosol organique secondaire en raison de son faible poids moléculaire (Kanakidou et al., 2005). Cependant, après 2004, la mise en évidence d'espèces chimiques comme les 2-methyltetrols et l'acide 2-methylglycerique dans l'aérosol collecté en forêt amazonienne a clairement révélé la contribution de l'isoprène à la formation de SOA (Claeys et al., 2004). Depuis, les études en chambre de simulation ont permis d'évaluer des rendements en SOA par photo-oxydation de l'isoprène (Kroll et al., 2005, 2006;Surratt et al., 2006) et d'élucider les mécanismes impliqués dans la formation de cet aérosol (Surratt et al., 2006;Kleindienst, 2009;Kleindienst et al., 2009;Paulot et al., 2009). Un schéma réactionnel global construit à partir d'études récentes menées sur la chimie de l'isoprène est proposé au chapitre III (Partie II). Ces études ont montré que les composés d'oxydation de l'isoprène participant à la formation de SOA sont des produits de seconde ou troisième génération. Ceci implique que les deux doubles liaisons de l'isoprène (figure I-7) réagissent avec les radicaux OH pour former des produits suffisamment peu-volatils pour partitionner en phase particulaire (Carlton et al., 2009). Ces études démontrent, en outre, la forte dépendance de la composition chimique du SOA formé et de ces rendement de formation vis-à-vis de la concentration en NO_X (Kroll et al., 2005, , 2006;Surratt et al., 2006). Ainsi, il a été observé que les rendements de SOA diminuent sensiblement avec l'augmentation des concentrations en NO_X, témoignant de l'impact de la chimie des radicaux RO_2 sur la formation de SOA à partir de l'isoprène. A faible concentration de NO_X, une réduction rapide de la masse de SOA formé est observée, suggérant la prépondérance des hydroperoxydes dans le SOA formé. Dans ces conditions, les hydroperoxydes se dégradent rapidement après leur formation et leur transfert en phase particulaire (Carlton et al., 2009). Ainsi, en fonction des conditions d'oxydation, les

rendements en SOA à partir de l'isoprène sont estimés entre 1 et 5 %. En dépit de ces faibles rendements, l'isoprène est aujourd'hui considéré comme un pourvoyeur très significatif de SOA à l'échelle globale.

En se basant sur les rendements obtenus en chambre de simulation et les flux globaux de VOC biogéniques, l'aérosol organique secondaire biogénique (BSOA) est estimé entre **9** et **50** Tg de C par an, soit un rendement global *Y* estimé compris entre 0.8 et 4.3 % (Kanakidou et al., 2005).

2. Limitations de la vision classique de l'aérosol organique

Estimer les contributions relatives des sources primaires et secondaires que ce soit à l'échelle globale ou plus localement constitue un sujet de recherche qui suscite un très fort intérêt dans la communauté internationale depuis une quinzaine d'années. Ce sujet est aujourd'hui, et probablement plus que jamais, d'actualité. De l'ensemble des processus décrits dans les sections précédentes (flux globaux de VOC, rendements déterminés en chambre de simulation), Kanakidou et al (2005) estimaient la contribution globale du SOA entre **10** et **60** Tg de carbone par an, soit une estimation équivalente à celle relative à l'aérosol organique primaire (POA). Ces estimations semblaient globalement an accord avec les premières estimations réalisées en site récepteur (milieux urbains) par l'approche CMB (Chemical Mass Balance) (Schauer et al., 1996) (détaillée Chapitre I, Partie II). Depuis cette estimation globale est remise en question.

Tout d'abord, la comparaison entre la masse totale de carbone émis annuellement à l'échelle globale sous forme de VOC, soit 1350 Tg de C, et la magnitude des puits connus, c'est-à-dire le dépôt (130-270 Tg de C) et la transformation en CO et CO_2 (260-560 Tg de C), suggère qu'un puits majeur demeure non attribué (Goldstein and Galbally, 2007). Si ce puits, soit entre 510

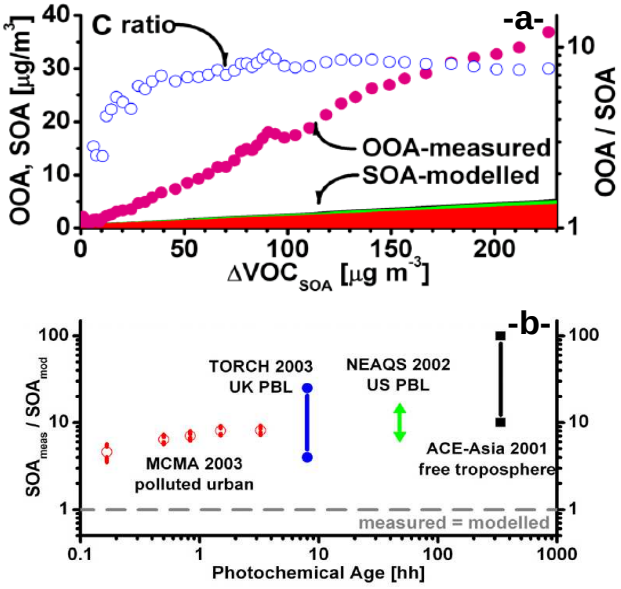


Figure I-8 : **-a-** Comparaison entre le SOA mesuré, correspondant à l'OOA de l'AMS, et le SOA prédit par les modèles chimie-transport qui considèrent comme précurseurs de SOA (voir) les composés aromatiques (rouge), les alcanes et les alcènes (vert). **-b-** ratio entre le SOA mesuré (OOA) et le SOA modélisé reporté en fonction de l'âge des masses d'air (Volkamer et al., 2006).

et 910 Tg C, correspond entièrement à la formation de SOA, cela impliquerait que les estimations précédentes (Kanakidou et al., 2005) sous-estiment la formation de SOA à l'échelle globale d'environ un ordre de grandeur.

Ensuite, l'émergence d'un nouvel instrument, l'AMS (Aerosol Mass spectrometer, Aerodyne Research) (Jayne et al., 2000), et les confrontations des résultats obtenus avec ceux acquis par les approches classiques type CMB sont venues modifier significativement notre vision des sources de l'aérosol. Pour la première fois, un instrument était en mesure d'offrir une information sur la nature chimique de la globalité de l'aérosol organique submicronique. Cette information n'est certes pas exhaustive en terme chimique mais associée à une déconvolution PMF (Positive Matrix Factrorisation), il est possible de distinguer classiquement 2 fractions essentielles (Jimenez et al, 2009) : une fraction hydrocarbonée notée HOA (Hydrocarbon-like Organic Aerosol) et une autre fortement oxygénée désignée par OOA (Oxygenated Organic Aerosol). Cette dernière fraction est souvent subdivisée en deux classes, incluant une fraction très peu volatile désignée par LV-OOA (Low Volatility OOA) et une autre plus volatile désignée par SV-OOA (Semi Volatility OOA). La fraction HOA présente une signature spectroscopique remarquablement semblable à celle d'un aérosol primaire émis par les véhicules, alors que l'attribution de la fraction oxygéné OOA à une source bien définie s'avère moins triviale. Néanmoins, il est classiquement admis que cette fraction représente la fraction secondaire de l'aérosol (Aiken et al., 2008;Heald et al., 2010), sa structure contenant un grand nombre d'atome d'oxygène pouvant égaler celui du carbone ($0.4<O:C<1$) (Jimenez et al, 2009).

Les analyses AMS effectuées sur un large nombre de sites de par le monde révèlent qu'étonnamment la fraction oxygénée prédomine constamment l'aérosol organique, même dans des environnements fortement urbanisés (figure I-28). Ces résultats semblent être en adéquation avec la détection de fortes concentrations d'acides oxo-carboxyliques et dicarboxyliques (comme notamment l'acide oxalique) dans l'aérosol atmosphérique (Kawamura, 1993). Les modèles conventionnels de chimie transport (CTM, Chemical Transport models) sont incapables de reconstruire ces grandes quantités de matière organique oxygénée. Ainsi, les concentrations observées par l'AMS d'OOA dépassent d'environ un ordre de grandeur les quantités d'aérosol organique secondaire prédites par les modèles (figure I-8a). Il a également été observé que cette différence entre modèle et mesure augmente avec l'âge photochimique des masses d'air modélisées (figure I-8b) (Volkamer et al., 2006) ou au-dessus de la couche limite (Heald et al., 2005).

Dans leur ensemble, ces observations suggèrent une réactivité très rapide de la matière organique donnant lieu à des quantités d'aérosol oxydé et hautement oxygéné beaucoup plus importantes que prévues. Elles soulignent l'influence significative de processus non encore paramétrisés de façon optimale au premier rang desquels : **(i)** la prise en compte de la volatilité de l'aérosol organique et le rôle de la fraction semi volatile, **(ii)** l'importance des précurseurs non-considérés dans l'estimation du SOA et **(iii)** l'influence des processus réactionnels autres que la chimie en phase gazeuse traditionnellement considérée. En dépit de la forte interdépendance de ces trois points, ils sont développés individuellement.

2.1. La volatilité de l'aérosol organique

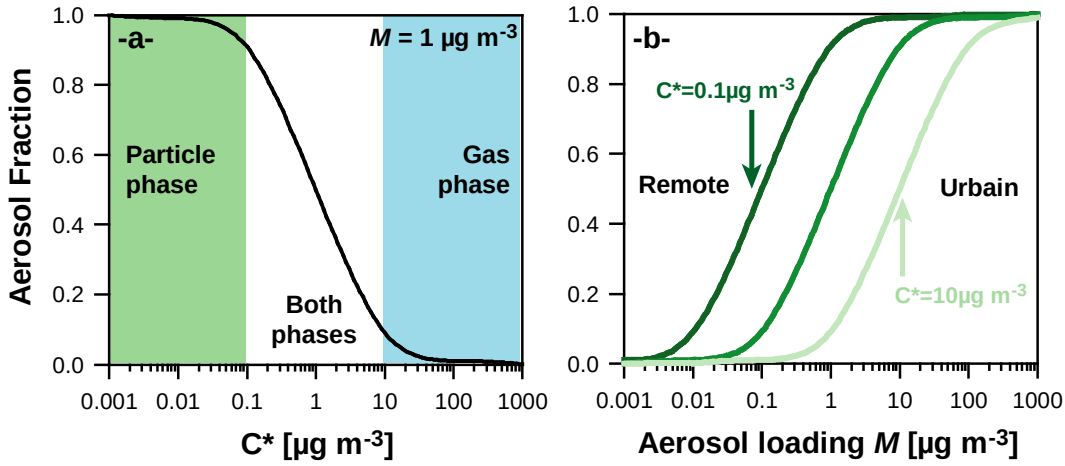


Figure I-9 : **-a-** Partition entre les phases gazeuse et particulaire des composés semi-volatils en fonction de leurs concentrations de saturation C^*, à une concentration en aérosoll égale M=1 µg m^{-3}. **-b-** Fractions en phase particulaire de trois composés semi-volatils ayant des concentrations de saturation C^* égales 0.1, 1 et 10 µg m^{-3}, en fonction de la concentration totale en particules M. Ces figures sont obtenues en appliquant la relation I-3.

La volatilité constitue le paramètre fondamental contrôlant la présence d'un composé organique i en phase gazeuse ou particulaire (Pankow, 1994a, 1994b). Ce partitionnement entre ces deux phases peut être décrit par une constante d'équilibre K_P qui s'écrit en fonction de la masse du composé organique en phase particulaire (P) et en phase gazeuse (G) et de la masse totale de particules dans l'atmosphère (M) :

$$K_P = \frac{P}{G \times M} \qquad \text{Eq I-2}$$

A partir de cette relation, un coefficient de partitionnement ξ_i d'un composé i peut être écrit :

$$\xi_i = \frac{P}{G+P} = \frac{MK_P}{1+MK_P} = \frac{1}{1+C_i^*/M} \qquad \text{Eq I-3}$$

Ainsi, la fraction ξ_i d'un composé organique semi-volatil i en phase particulaire est proportionnelle à la masse totale de aérosol M et inversement proportionnelle à la

concentration saturante C_i^* exprimée en µg m^{-3}. Ce dernier paramètre est une constante propre à chaque composé organique ne dépendant que de la température suivant une relation de Clapeyron (Pankow, 1994a;Donahue et al., 2006). Introduit récemment par Donahue et al (2006) C_i^* décrit la volatilité du composé *i* ; plus C_i^* augmente plus le composé *i* est volatil et moins il contribuera à l'aérosol (figure I-9).

De la relation I-3 et de la figure I-9 il faut retenir :

(i) Quand C_i^* est égale à la masse d'aérosol *M*, la fraction du composé *i* dans la phase particulaire est égale à 50% (figure I-9a).

(ii) Quand C_i^* est comprise dans un intervalle $[0.1M;10M]$, ξ_i suit quasiment une décroissance linéaire (figure I-9a).

(iii) En dehors de cet intervalle, la quasi-totalité du composé *i* réside dans une seule phase: en phase particulaire quand C_i^* est inférieure à $0.1M$ et en phase gazeuse quand son C_i^* est supérieure à $10M$.

(iv) Finalement, les coefficients ξ_i suivent une courbe de saturation standard de type Hinshelwood dépendant de la masse totale de l'aérosol *M* (figure I-9b). Par conséquent, un composé organique ayant une concentration de saturation de 10 µg m^{-3}, se trouve principalement en phase particulaire à proximité des émissions pendant que ce même composé est totalement en phase gazeuse dans des environnements ruraux (figure I-9b).

Bien que cette théorie de partitionnement ait été établis au début des années 1990 par Pankow (1994), la volatilité de la matière organique n'a pas été représentée fidèlement dans la majorité des modèles de chimie transport. Tout d'abord, ces modèles prédisent les concentrations d'aérosol organique primaire en se basant sur les facteurs d'émission des différentes sources et considèrent cet aérosol primaire comme une entité figée, inerte vis-à-vis des transformations chimiques dans l'atmosphère et non-volatile au cours de son transport (Donahue et al., 2009). Cette simplification est engendrée par le fait que la volatilité dépend du composé organique considéré et qu'un modèle CTM ne peut intégrer pleinement, en l'absence de proxy adéquat, l'incroyable complexité de la fraction organique.

La volatilité a en effet été historiquement traitée composé par composé. Parmi ces composés, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (PAH) ont reçu un intérêt particulier en raison de leur toxicité, et l'étude de leur partition entre phases a fortement contribué au développement de la théorie de partitionnement de la matière organique (Pankow, 1994a). Ce caractère semi-volatil a été confirmé pour un grand nombre d'autres

composés présents dans l'atmosphère (Sihabut et al., 2005) et à l'émission (Schauer et al., 1999b). Cependant, une approche globale du partitionnement des matériaux organiques semi-volatils primaires n'a été abordée que très récemment (Lipsky and Robinson, 2006;Robinson et al., 2007). Ces expériences récentes ont formellement mis en évidence que les facteurs d'émission de l'aérosol organique sont significativement modifiées par dilution. Dans l'exemple présenté figure I-10 (Robinson et al, 2007), la fraction semi-volatile peut contribuer jusqu'à 75% des émissions. En d'autres termes, entre le point d'émission et un environnement ambiant, 75% de la fraction organique c'est volatilisé par simple dilution.

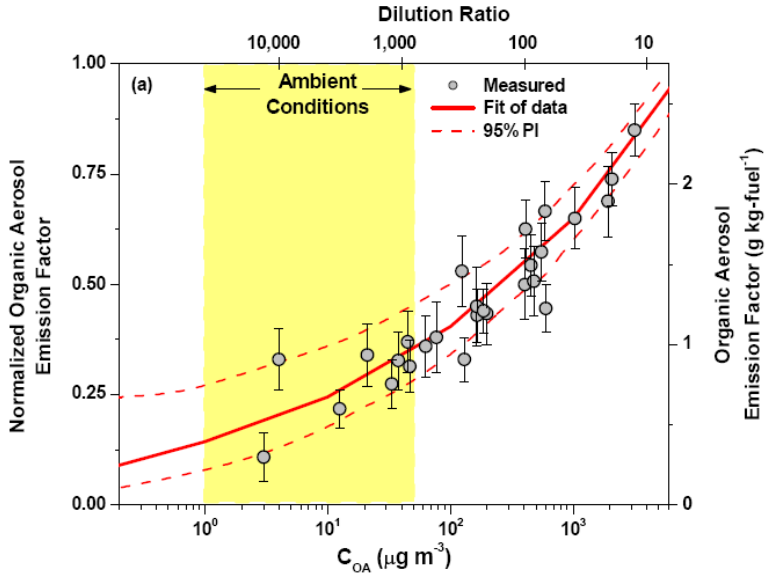


Figure I-10 : Impact de la dilution sur l'estimation des facteurs d'émissions : cas des émissions véhiculaires (Robinson et al., 2007).

L'aérosol secondaire, quant à lui, a longtemps été appréhendé comme une fraction relativement volatile s'adsorbant sur l'aérosol préexistant dans l'atmosphère. En se basant sur les travaux de Pankow (1994a et b), Odum et al. (1996) a établi le modèle des « 2-produits » qui décrit la formation de l'aérosol secondaire dans une chambre de simulation en supposant que chaque précurseur peut former deux composés modèles. Cette représentation des données expérimentales utilise donc quatre paramètres : un rendement de formation Y et une concentration saturante C^* pour chacun des 2 produits d'oxydation. Cette représentation a été largement mise en application dans les CTM (Odum et al., 1996). Cependant, bien que cette approche tienne compte du caractère semi-volatil de l'aérosol organique, les composés modèles utilisés dans les CTM sont étonnamment très volatils ($C_1^* = 10\,\mu g\ m^{-3}$ et $C_2^* = 200\,\mu g\ m^{-3}$). L'une des conséquences de ces fortes valeurs de C^* est que l'aérosol secondaire prédit ne participe significativement à l'aérosol organique, que quand les concentrations en particules sont anormalement élevées. Ces résultats sont incompatibles avec les observations

réalisées en chambres de simulation (An et al., 2007) et en atmosphère ambiante (Subramanian et al., 2004;Jimenez et al., 2009) suggérant au contraire que la fraction secondaire est prédominante dans l'atmosphère et beaucoup moins volatile que les composés modèles considérés.

Une des principales limitations des premières expériences menées en chambre de simulation est que celles-ci ont été réalisées à des concentrations très élevées en VOC et en SOA. Les progrès instrumentaux accomplis depuis ont permis d'opérer à des concentrations sensiblement plus faibles et de réduire les pertes par adsorption sur les parois des chambres (Hallquist et al., 2009), augmentant de la sorte les rendements de formation d'aérosol (figure I-11). Toutefois, ces nouveaux rendements ne permettent toujours pas d'expliquer le fort taux d'oxygénation et la faible volatilité de l'aérosol organique secondaire dans l'atmosphère ambiante.

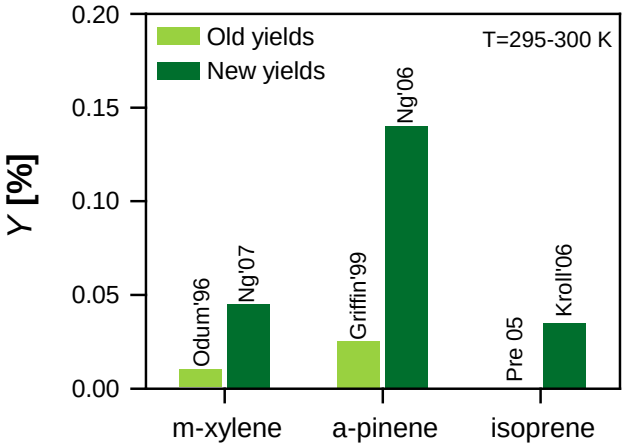


Figure I-11 : Comparaison entre les anciens et les nouveaux rendements de SOA ***Y*** mesurés en chambre de simulation d'après Halquist et al (2009).

Afin de mieux restituer la complexité de la matière organique tout en s'affranchissant d'une description chimique exhaustive de l'aérosol organique, Donahue et al. (2006) ont proposé une nouvelle approche, le VBS (Volatility Basis Set). Cette nouvelle approche ne considère pas individuellement la myriade de composés organiques dans l'atmosphère mais traite cette matière en fonction de la volatilité de ces composants. Le principe fondamental de cette approche consiste à fractionner l'intervalle de volatilité (C^*) en plusieurs groupes de volatilités fixes séparés d'un ordre de grandeur. Le partitionnement d'un mélange complexe de composés organiques est décrit en regroupant les matériaux ayant la même C^* au sein du même groupe. En guise d'illustration, le partitionnement de l'aérosol organique issu de l'ozonolyse de l'α-pinène est présenté figure I-12. Dans les conditions rencontrées typiquement dans l'atmosphère (M = [1-100] µg m^{-3}), les groupes qui peuvent effectivement participer à la masse de l'aérosol comprennent :

(i) les composés non volatils (*Low Volatility Organic Compounds,* **LVOC**) ayant des C^* < 0.1 µg m^{-3}, et se trouvant majoritairement dans la phase particulaire ;

(ii) les composés semi-volatils (*Semi Volatility Organic Compounds,* **SVOC**) ayant des *C** compris entre 1 et 100 µg m^{-3} et qui partitionnent entre les deux phases.

Les autres composés appartenant aux groupes ayant des *C** supérieurs à 100 µg m^{-3}, peuvent être considérés comme indifférents vis-à-vis de la contribution à la masse d'aérosol. Ces composés peuvent être subdivisés en deux catégories :

(iii) les composés modérément volatils (*Intermediate Volatility Organic Compounds,* **IVOC**) ayant des *C** compris entre 10^3 et 10^6 µg m^{-3}. Ils incluent par exemple les PAH légers (ex. phénanthrène et anthracène) et les produits d'oxydation de première génération de l'α-pinène ;

(iv) les composés totalement volatils (**VOC**) ayant des *C** > 10^6 µg m^{-3}, comprenant entre autres les composés anthropiques et biogéniques inclues dans les CTM comme précurseurs de SOA (ex. toluène, isoprène, α-pinène …).

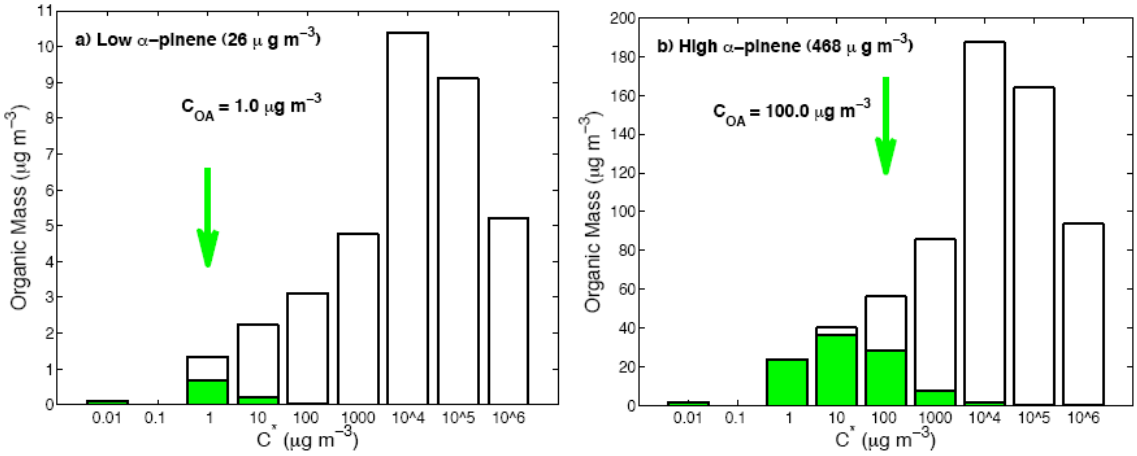


Figure I-12 : Partitionnement de l'aérosol organique secondaire issu de l'ozonolyse de l'α-pinène à faible (a) et forte (b) concentration en aérosol (Donahue et al., 2009). Les portions verte et blanche représentent respectivement la quantité de matière en phase particulaire et en phase gazeuse. La flèche montre le groupe de composés dont la concentration en phase particulaire est égale à celle en phase gazeuse. Notons que si la distribution globale des produits de réaction est similaire à faible et forte concentration en aérosol, le partitionnement est très différent, le transfert vers la phase particulaire est favorisé à forte concentration. La figure illustre l'impact de la concentration en aérosol sur le partitionnement et donc sur la quantité d'aérosol : ainsi une augmentation de la quantité initiale de précurseur d'un facteur 18 entraine une augmentation de la quantité d'aérosol formé d'un facteur de 100.

Encore plus récemment, le rapport O:C était ajouté au VBS (Donahue et al., 2010). Cet ajout permet la construction d'un système bidimensionnel (2D-VBS) décrivant les composants de la matière organique en fonction de leur volatilité (*C**) et de leur degré d'oxygénation (Figure I-13). D'une part, ce système considère, contrairement aux CTM traditionnels, les émissions primaires comme étant formées majoritairement (50–90%, Figure I-10) de SVOC et de IVOC. Comme décrit dans la section suivante (2.2) ses composés

modérément volatils peuvent constituer des précurseurs très efficaces de SOA et leur oxydation peut expliquer une fraction de l'OOA ambiant. D'autre part, le 2D-VBS représente, à l'image du modèle des « 2-produits », l'aérosol organique secondaire comme étant formé de plusieurs composés modèles ayant différentes volatilités (Figures I-12 et I-13). Cependant, ce modèle propose que les produits d'oxydation de première génération modérément volatils, partitionnant entre la phase gazeuse et particulaire, puissent eux mêmes être impliqués dans des réactions d'oxydation formant des composés plus oxygénés et moins volatils (voir section 2.3). A l'aide de cette approche, il devient également possible de paramétrer l'ensemble des processus atmosphériques significatifs dans la formation du SOA ou dans la transformation de la matière organique dans l'atmosphère (figure I-13c).

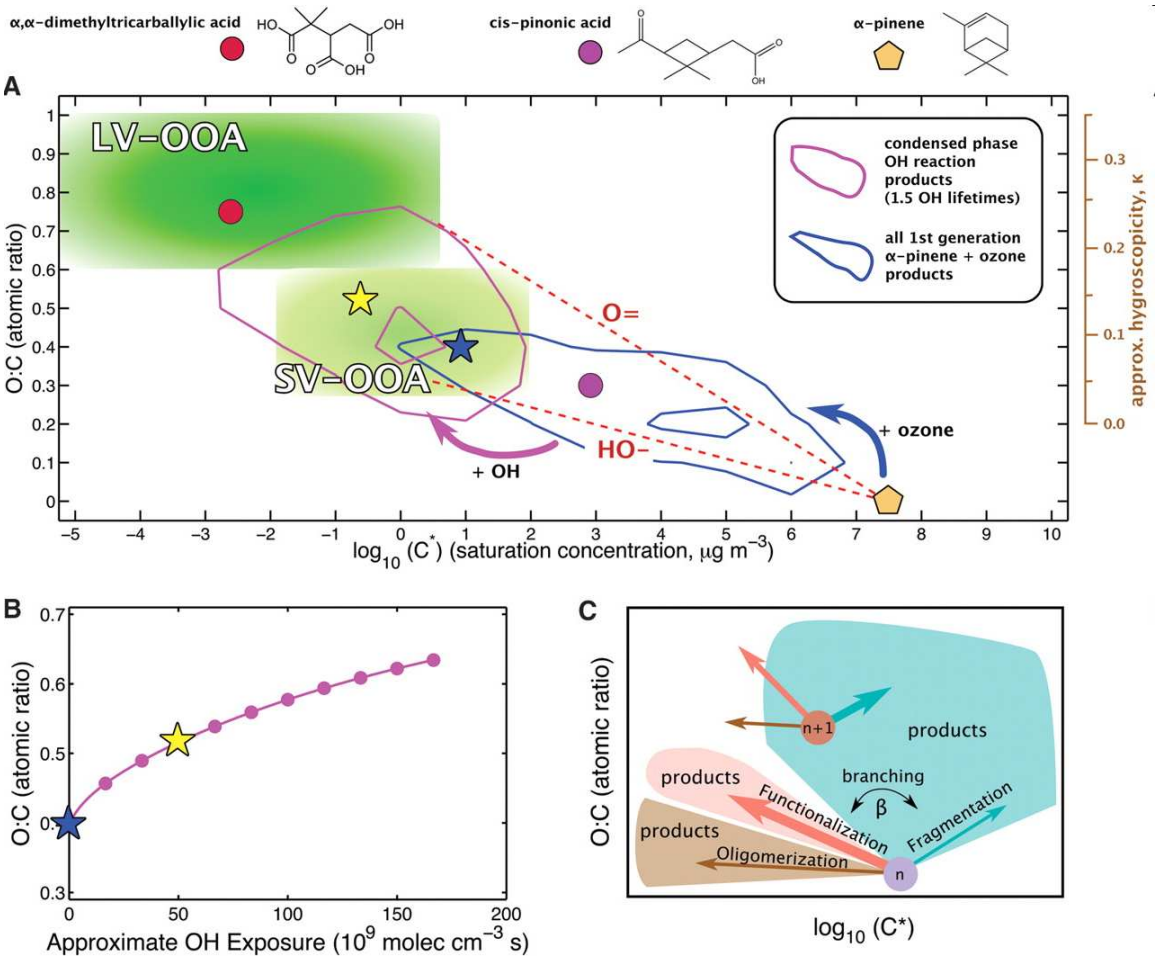


Figure I-13 : Schématisation du 2D-VBS appliquée à l'oxydation de l'α-pinène (Jimenez et al., 2009). **A** – Représentation des produits d'oxydation de l'α-pinène en fonction de leur rapport O:C et de leur volatilité ($\log_{10}(C^*)$). L'hygroscopicité de l'aérosol formé représenté par le coefficient κ est également représentée, indiquant que cette hygroscopicité augmente avec l'oxydation de cet aérosol. **B** – Evolution du taux d'oxygénation de l'aérosol en fonction du vieillissement **C** – Incidence des différents processus atmosphériques sur la volatilité et le taux d'oxygénation de l'aérosol.

2.2. Précurseurs non-considérés

Parmi la myriade de composés organiques présents dans l'atmosphère, seulement quelques dizaines sont considérés classiquement comme précurseurs de SOA (section 1.2.1). Cependant, plusieurs observations mettent indirectement en évidence la présence de précurseurs qui demeurent encore méconnus.

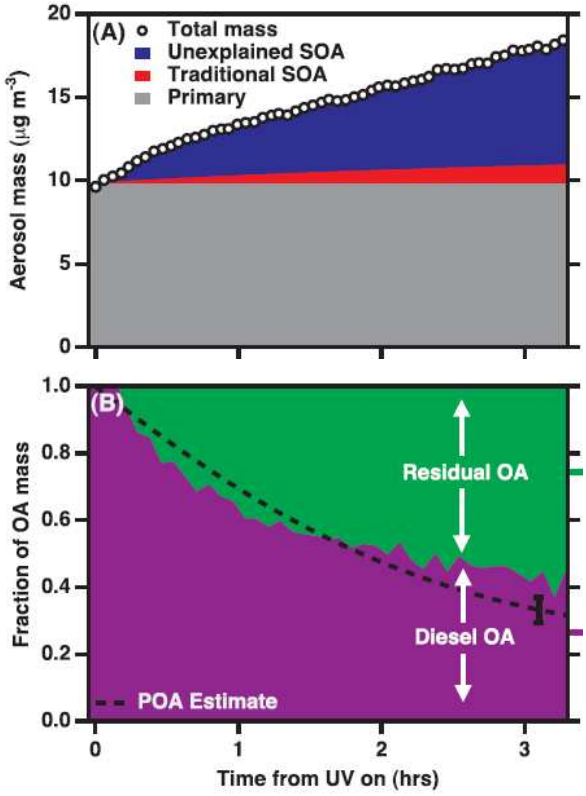


Figure I-14 : Oxydation des émissions primaires (gris dans A) des véhicules diesel et formation de quantité importante d'aérosol secondaire (bleu + rouge dans A), largement supérieurs aux prédictions par les modèles classiques (rouge dans A). Source : Robinson et al. (2007).

Tout d'abord, la comparaison entre les mesures de la réactivité totale des radicaux OH avec celle calculée en considérant les VOC communs montre que ces derniers ne permettent de restituer la réactivité du OH observée, particulièrement dans des environnements forestiers. Cette observation témoigne de la présence d'espèces organiques réactives non-identifiés (Di Carlo et al., 2004). L'oxydation de ces précurseurs peut constituer une voie supplémentaire de formation de SOA.

D'autre part, les spectres de masse AMS enregistrés lors de l'oxydation de VOC terpéniques ou aromatiques sont très sensiblement différents de ceux relatifs à la fraction secondaire de l'aérosol ambiant (SV-OOA et LV-OOA), suggérant là encore l'influence d'autres précurseurs impliqués dans la formation du SOA dans l'atmosphère (Bahreini et al., 2005).

Il a été proposé que les constituants semi-volatils composant une part importante des émissions primaires associées à la combustion de fuels fossiles ou à la combustion de biomasse constituent des précurseurs majeurs de SOA. L'oxydation de ces précurseurs serait à l'origine des quantités très importante de OOA observées sur des sites urbains situés sous l'influence directe des points d'émission (Volkamer et al., 2006). Cet argument est soutenu

par des expériences de laboratoire montrant que la photo-oxydation de telles émissions génère des quantités considérables de SOA (figure I-14), dont les spectres de masse sont comparables à ceux du OOA (Robinson et al., 2007;Sage et al., 2008;Grieshop et al., 2009a). Ces résultats sont d'ailleurs corroborés à une échelle moléculaire par la mise en évidence de dérivés de quinones ou de nitro et hydroxy-HAP formés par l'oxydation des HAP en chambre de simulation ou dans l'atmosphère ambiante (Mmereki et al., 2004;Albinet et al., 2007;Miet et al., 2009). L'oxydation d'autres types de composés organiques primaires, tels que les hopanes et les acides gras insaturés (émis par les activités culinaires), a pu également être démontrée sans que les produits issus de ces réactions soient totalement identifiés (Robinson et al., 2006;Weitkamp et al., 2008a;Weitkamp et al., 2008b). Bien que ces résultats attestent clairement de la contribution des SVOC et des IVOC primaires à la formation de SOA, il reste actuellement très complexe d'évaluer quantitativement cette contribution.

Les datations du carbone de l'aérosol organique par mesures ^{14}C semble (voir figure I-29, Partie II de ce chapitre) cependant montrer que les contributions liées à la transformation des SVOC et des IVOC primaires issus de la combustion de fuel fossile (ex trafic routier) restent relativement limitées. Ces mesures ont, en effet, révélé la prédominance de la fraction non-fossile, même dans des environnements fortement impactés par des émissions anthropiques (Bench, 2004;Tanner et al., 2004;Zheng et al., 2006b). Ces constats suggèrent que le SOA est majoritairement issu de précurseurs biogéniques (ou du moins contemporains), même en milieu urbain. Ce résultat est un bon accord avec les niveaux particulièrement élevés des produits d'oxydation de l'isoprène et de terpènes détectés en milieux urbains (Kleindienst et al., 2007;Ding et al., 2008a;Ding et al., 2008b). Une grande majorité de ces précurseurs biogéniques reste mal-connus, comme le souligne la comparaison entre le SOA mesuré et modélisé (figure I-8).

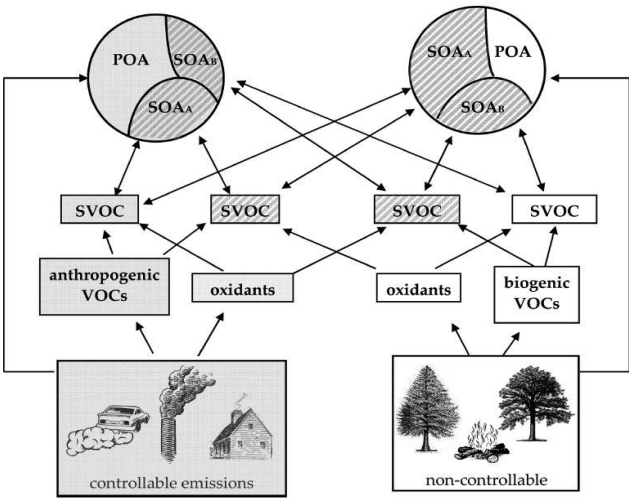


Figure I-15 : Impacts des émissions anthropiques contrôlables sur la formation du BSOA (Carlton et al., 2010). Les émissions directement contrôlables sont indiquées par les encadrés gris, les émissions indirectement contrôlables (via la réduction des émissions anthropiques) sont indiquées par les encadrés striés et les émissions naturelles (non contrôlables) sont indiquées par les encadrés blancs.

Bien que le SOA biogénique (BSOA) soit d'origine naturelle, les

concentrations urbaines de cet aérosol semblent être étroitement liées à des indicateurs de pollution anthropiques tels le CO ou les nitrates d'alkyls (de Gouw et al., 2005;Weber et al., 2007). Par ailleurs, les niveaux de BSOA mesurés en milieux urbains sont souvent d'un ordre de grandeur plus élevés que ceux mesurés en milieu rurale ou forestier. Ces observations suggèrent que des composants anthropiques sont très probablement impliqués indirectement dans la formation du SOA à partir des précurseurs biogéniques (Goldstein et al., 2009). Ces composants anthropiques peuvent inciter la formation d'un tel SOA à travers plusieurs mécanismes. Par exemple, l'oxydation des précurseurs biogéniques peut être favorisée dans des environnements riches en NO_X et en sulfates. De plus, les émissions anthropiques de particules organiques primaires peuvent fournir une surface d'adsorption aux composés peu volatils issus de l'oxydation des précurseurs biogéniques.

Les interactions entre émissions anthropiques et formation d'aérosols organiques secondaires biogéniques ont été, en effet, considérées implicitement par plusieurs modèles climatiques. Les études prospectives prévoient un accroissement de près de 30% du BSOA dans les 100 prochaines années, résultant notamment de l'augmentation des émissions de POA et de la capacité oxydante de l'atmosphère (Tsigaridis and Kanakidou, 2007;Heald et al., 2008). Par ailleurs, en utilisant une approche VBS, Lane et al. (2008) estiment qu'une réduction de 50% des niveaux de NO_X peut engendrer une décroissance des niveaux de BSOA de près de 0.5 $\mu g\ m^{-3}$, dans l'est des Etats-Unis (Lane et al., 2008). Ces résultats ont été confirmés par les études de Carlton et al. (2010) qui suggèrent que plus que 50% du BSOA peut être réduit en contrôlant les émissions anthropiques (NO_X, NH_3, SO_X, POA et VOC anthropiques). Ces observations reflètent très clairement les interactions qui existent entre les précurseurs biogéniques de SOA et les autres composés anthropiques impliqués dans la formation du BSOA (figure I-15). Il est donc difficile d'attribuer l'origine du SOA en se basant strictement sur la nature des précurseurs qui sont majoritairement biogéniques et dont une large fraction reste non identifiée et appréhender pleinement cette origine passe inévitablement par la quantification de l'impact des activités anthropiques sur la formation de ce BSOA.

2.3. Oxydation multi-générationnelle et réactivité multiphasique

Toute molécule organique dans l'atmosphère, que ce soit en phase gazeuse ou particulaire, est susceptible de subir des réactions après sa formation ou son émission directe. Cette évolution chimique continuelle serait à l'origine de la faible volatilité et du fort taux d'oxygénation de l'aérosol ambiant (figure I-13), ces propriétés ne pouvant pas être

expliquées par une simple oxydation de précurseurs hydrocarbonés gazeux. Ce type de réactions, désigné par le terme générique de « vieillissement », englobe des processus oxydatifs et non-oxydatifs qui peuvent avoir lieu dans divers compartiments de l'atmosphère : en phase gazeuse, sur la surface des aérosols ou dans la phase aqueuse troposphérique.

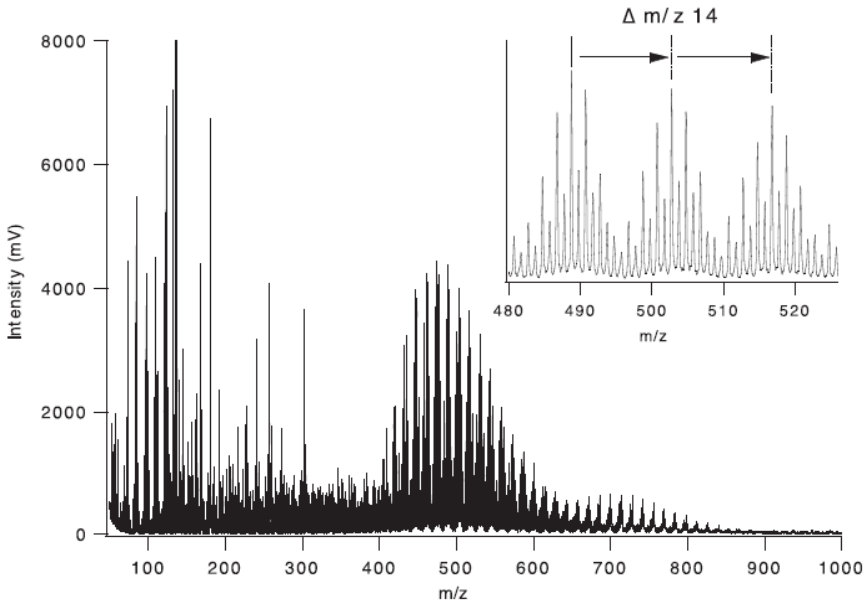


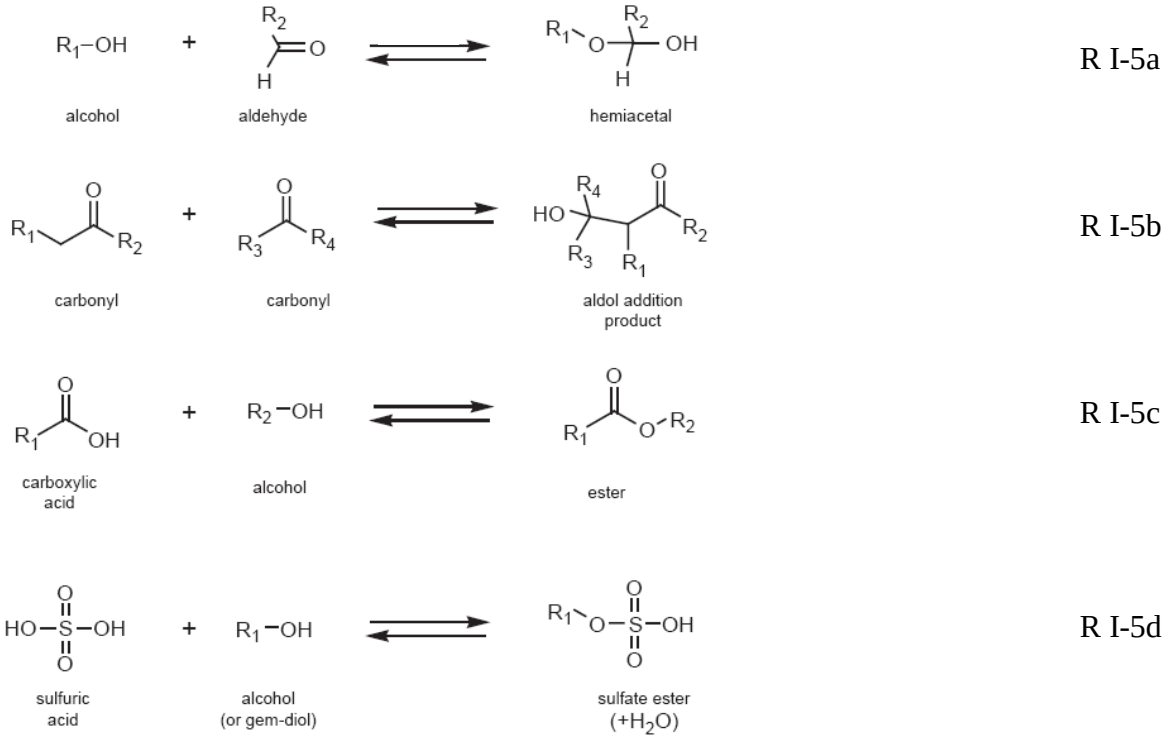
Figure I-16 : Spectre de masse obtenu par analyse LDI-MS de l'aérosol formé à partir de la réaction du triméthylbenzène (MM=120 uma) avec les radicaux OH (Kalberer et al., 2004). Les fragments ioniques dans l'intervalle 480-530 uma relient incontestablement les composés observés à des structures oligomériques.

2.3.1. Processus non-oxydatifs

La première observation qui a permis de mettre en évidence les processus de vieillissement de l'OA est celle issue de la détection par spectrométrie de masse de composés à hauts poids moléculaires (ex : m/z 480-530 uma, figure I-16) au sein d'un SOA généré en chambres de simulation (Kalberer et al., 2004;Surratt et al., 2006;Iinuma et al., 2007b;Szmigielski et al., 2007). Ces entités présentent une signature spectrale organisée en motifs réguliers (figure I-16), reliant incontestablement les composés observés à des structures polymériques, souvent qualifiés d'oligomères. La formation de telles structures à partir de VOC à faibles poids moléculaires ne peut pas être expliquée par les mécanismes conventionnels en phase gazeuse, impliquant nécessairement des processus non-oxydatifs en phase particulaire (désignés par le terme « accrétion »).

La mise en évidence des phénomènes d'accrétion a été également apportée en examinant l'influence de l'acidité des particules sur les rendements de SOA (Jang et al., 2002;Gao et al., 2004a;Gao et al., 2004b;Surratt et al., 2007). La majorité de ces études

montre une augmentation de près de 100% des rendements en présence d'aérosol acide (NH_4HSO_4), suggérant que l'acidité des particules favorise la formation de composés peu volatils. Finalement, ces réactions d'accrétion pourraient expliquer l'observation en phase particulaire d'aldéhydes très volatils, tel le glyoxal, à des quantités qui excèdent celles prévues en se basant sur les pressions de vapeur de ces composés (Liggio et al., 2005b, 2005a) ; ces aldéhydes proviendraient de la fragmentation des oligomères lors de l'analyse.



R I-5a

R I-5b

R I-5c

R I-5d

RI-5 : Réactions d'accrétion en phase particulaire : (a) formation d'hémiacétals, (b) addition aldolique, (c) estérification et (d) formation d'organosulfate.

Pour expliquer ces observations plusieurs types de réactions moléculaires catalysées en milieux acides ont été proposés (RI-5). Ces réactions incluent la formation d'hémiacétal (Jang et al., 2002;Liggio et al., 2005b, 2005a;Surratt et al., 2006), l'addition aldolique, l'estérification (Surratt et al., 2006;Szmigielski et al., 2007) et la formation d'organosulfates (Liggio et al., 2005a;Iinuma et al., 2007a;Iinuma et al., 2007b;Surratt et al., 2007;Surratt et al., 2008). Ces réactions peuvent constituer une voie très efficace par laquelle la volatilité de la matière organique peut être altérée. Par contre, à l'exception de RI-5d, elles ne peuvent expliquer les forts ratios O:C observées (figure I-13c).

Bien que quelques composés résultant des réactions d'accrétion comme les organosulfates (Reemtsma et al., 2006;Iinuma et al., 2007a;Surratt et al., 2008) aient été observés dans l'atmosphère et que certaines de ces réactions (ex : estérification) sont

thermodynamiquement favorables (Barsanti and Pankow, 2006), d'importantes incertitudes subsistent quant à leur efficacité dans des conditions atmosphériques. En effet, la cinétique de ces réactions reste très mal contrainte, à cause, en partie, des incertitudes associées à l'extrapolation des résultats obtenus en laboratoire (conditions très concentrées) aux conditions réelles. Par exemple, quelques unes de ces réactions semblent être très lentes pour jouer un rôle prévalant à des échelles de temps comparables aux temps de résidence de l'aérosol dans la troposphère (1 à 8 jours). Par ailleurs, une autre incertitude réside dans la caractérisation de l'impact de l'acidité sur les réactions d'accrétion. Certaines de ces réactions ne semblent pas dépendre de l'acidité (Surratt et al., 2006) alors que d'autres ne semblent être favorables qu'à des pH excessivement plus faibles que ceux rencontrés dans l'aérosol ambiant (Esteve and Noziere, 2005). Des expériences complémentaires examinant la vitesse de formation des oligomères et l'effet de l'acidité sont nécessaires pour mieux estimer l'importance de ces réactions dans l'atmosphère.

2.3.2. Processus oxydatifs multi-générationnels

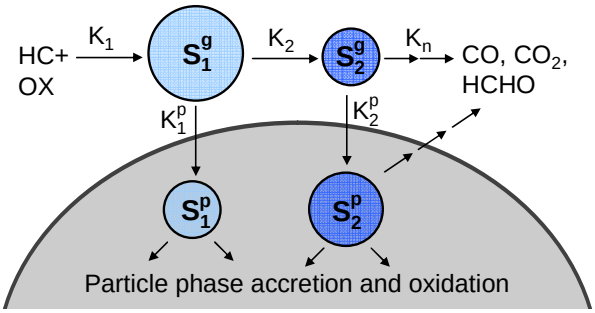


Figure I-15 : Mécanisme de formation et d'évolution du SOA formé à partir d'un précurseur HC et impliquant plusieurs génération d'oxydation. Deux composés modèles sont considérés : un produit S1 de première génération et un produit S2 de seconde génération. S2 est moins volatil que S1 et partitionnent plus efficacement en phase particulaire.

Au cours de son séjour dans l'atmosphère (1-8 jours), la matière organique est perpétuellement soumise à des processus d'oxydation, modifiant à la fois ses propriétés physicochimiques et ses niveaux de concentration. De tels processus oxydatifs se poursuivent jusqu'à ce que tout le carbone se soit transformé en CO et CO_2, ou soit éliminé par des processus physiques (dépôt sec ou humide). Cette évolution peut être décrite en termes de « nombres d'étapes d'oxydation » que la matière organique a pu subir, ou de « nombres de génération de produits formés » (Donahue et al., 2006;Donahue et al., 2010). Il est compliqué d'évaluer précisément ces processus à travers des expériences en chambre de simulation qui ne donnent accès qu'aux premières heures de réactions (12h au plus) et qu'aux produits d'oxydation de premières générations. Ces expériences montrent, par contre, que la grande majorité des produits d'oxydation détectés sont des IVOC et des SVOC principalement présents en phase gazeuse. Ces composés peuvent entamer une deuxième étape d'oxydation formant des

composés plus oxygénés et moins volatils, augmentant ainsi la masse de SOA générée (Camredon et al., 2007;Camredon et al., 2010). Ce mécanisme est illustré figure I-17.

En chambre de simulation, l'impact des processus oxydatifs multi-générationnels est surtout perceptible dans le cas de l'oxydation de précurseurs hydrocarbonés ayant plusieurs sites réactifs (plusieurs doubles liaisons), tels que, par exemple, certains terpènes, les composés aromatiques et l'isoprène (Kroll et al., 2006;Ng et al., 2006;Ng et al., 2007b). Dans ces cas, une augmentation de la masse de SOA formé est observée même après la consommation de la totalité du précurseur de départ. Cette augmentation est concomitante avec la consommation des produits de première génération en phase gazeuse, démontrant que l'oxydation additionnelle de ces composés est à l'origine du SOA supplémentaire formé (figure I-18).

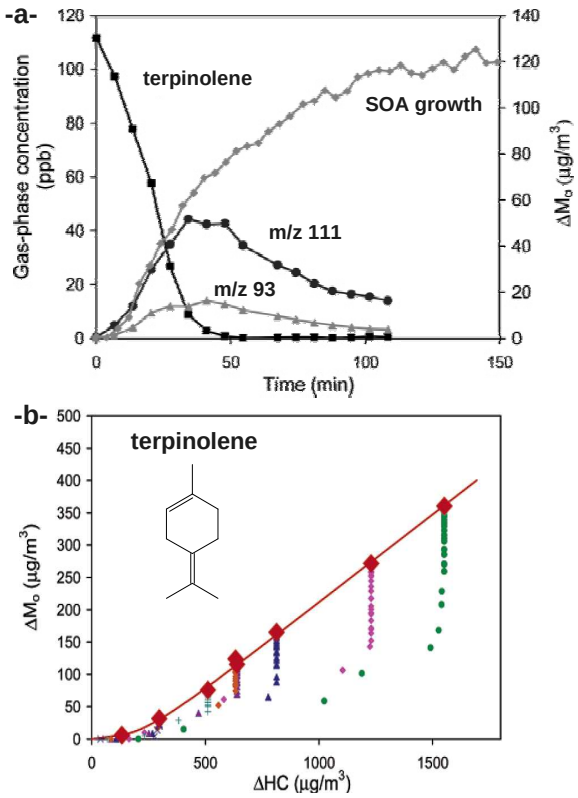


Figure I-18 : Ozonolyse du terpinolene (Ng et al., 2006). **-a-** Séries temporelles illustrant la consommation du terpinolene, l'évolution des concentrations en phase gazeuse de ces produits d'oxydation de première génération (m/z 93 et m/z 111) et la formation du SOA. **-b-** Evolution de la masse du SOA en fonction de la consommation du terpinolene, montrant la formation de SOA, même après la consommation totale du précurseur de départ.

Les processus oxydatifs multi-générationnels sont beaucoup moins perceptibles dans le cas d'un vieillissement mettant en œuvre une abstraction d'un H par les radicaux OH. Ces mécanismes sont en effet trop lents pour être significatifs aux échelles de temps caractéristiques des expériences menées en chambre de simulation. Néanmoins, plusieurs observations montrent que ces processus accroissent les concentrations de SOA (Ng et al., 2007a) et son degré d'oxydation (Alfarra et al., 2006). L'exemple de l'oxydation de l'α-pinène schématisée figure I-13 montre clairement que la réactivité des composés de première génération avec OH entraîne une augmentation du rapport O:C et une redistribution de la volatilité des produits au sein du SOA. Suite à cette étape de vieillissement le SOA formé présente une signature chimique qui se rapproche de celle de la fraction secondaire de

l'aérosol ambiant (OOA), suggérant la prévalence de ces processus dans l'atmosphère. Ces observations sont corroborées à une échelle moléculaire avec la détection de composés polyfonctionnels comme l'acide α,α-dimethyltricarballylique qui résultent de l'oxydation de l'acide pinique, un des produits d'oxydation primaires majoritaires de l'α-pinène (Figure I-13a). Le vieillissement par abstraction d'un H par les radicaux OH peut également influencer les IVOC et les SVOC d'origine primaire, comme discuté dans la section 2.2 (Robinson et al., 2007;Sage et al., 2008;Weitkamp et al., 2008a;Weitkamp et al., 2008b;Grieshop et al., 2009a;Grieshop et al., 2009b;Lambe et al., 2009).

Le vieillissement oxydatif peut se produire également au sein de phase aqueuse des nuages ou de l'aérosol déliquescent. Si cette réactivité en phase aqueuse est à l'origine de la formation à l'échelle globale de 60% de l'acide sulfurique, son impact sur les composés organiques hydrosolubles reste, à l'heure actuelle, très mal défini (Hallquist et al., 2009). En effet, il est probable que les composés organiques se trouvant dans l'espace interstitiel des nuages, diffusent vers la phase aqueuse où ils peuvent entamer des réactions d'oxydation (OH, H_2O_2 …) formant ainsi des composés peu volatils. Ces derniers demeureraient en phase particulaire après la dissipation du nuage, produisant ainsi du SOA. Des mesures en atmosphères ambiantes ont montré d'importantes quantités d'acide oxalique (et d'autres acides dicarboxyliques). Ce type de composé ne pouvant pas résulter de mécanismes classiques en phase gazeuse, leur abondance dans l'atmosphère suggère l'impact significatif des processus en phase aqueuse (Sorooshian et al., 2006). L'aptitude de ces processus à former du SOA a été récemment examinée par des expériences de laboratoire (Altieri et al., 2006;Carlton et al., 2007;Altieri et al., 2008;El Haddad et al., 2009a), en étudiant la photo-oxydation en phase aqueuse d'une série de composés hydrosolubles à faibles poids moléculaires (l'acide pyruvique, le glyoxal, le methyl glyoxal et la methacroleine) issus de l'oxydation en phase gazeuse de précurseurs majoritaires (isoprène, composés aromatiques …). Ces études ont pu mettre en évidence la formation de macromolécules impliquant des mécanismes radicalaires initiés par les radicaux OH (contrairement aux réactions d'accrétion) ; la capacité de ces molécules à générer du SOA après l'évaporation des gouttelettes aqueuse a pu être également démontrée (El Haddad et al., 2009a). Par conséquence, les processus oxydatifs en phase aqueuse peuvent constituer des voies supplémentaires significatives de formation de SOA ; cependant leur impact atmosphérique doit être quantifié plus précisément.

Dans l'atmosphère, le vieillissement des composés semi-volatils (IVOC et SVOC) peut durer plusieurs jours (Aumont et al., 2005;Camredon et al., 2007). De tels processus peuvent être mis en évidence en examinant l'enrichissement en oxygène de l'aérosol organique observé au cours du transport. Un exemple est illustré figure I-19 où l'évolution de la composition élémentaire de l'aérosol (rapports O:C et H:C ; figure I-19) suggère que ce vieillissement produit majoritairement des acides carboxyliques (Heald et al., 2010). Ces observations sont en accord avec la détection dans l'atmosphère de composés polycarboxyliques dont la structure s'apparente à la matière humique (HULIS : HUmic LIke Substances), une fraction majoritaire de ces composés étant très probablement d'origine secondaire. Cette famille de composés est ubiquiste dans l'atmosphère, pouvant constituer jusqu'à 30% du carbone organique (Graber and Rudich, 2006).

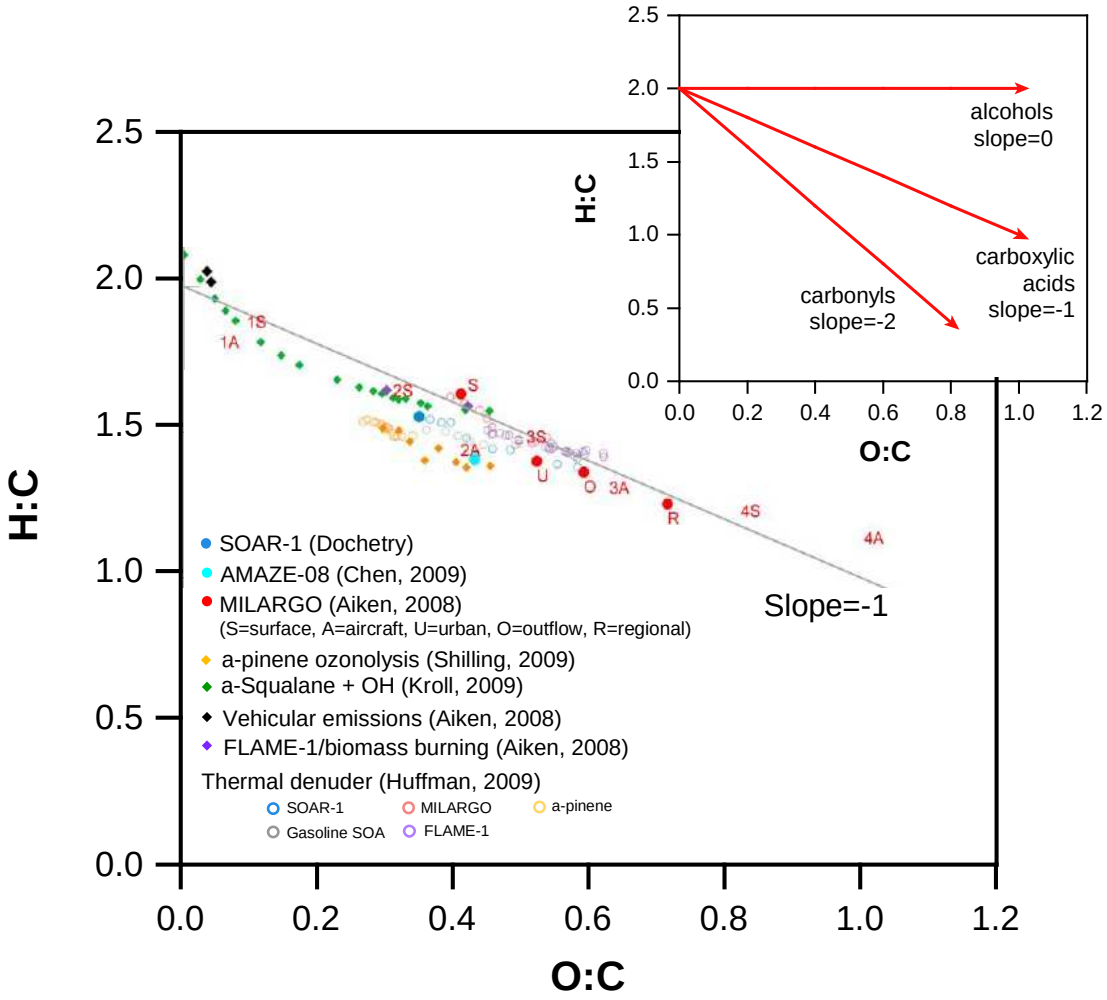


Figure I-19 : Diagramme de Van Krevelen : évolution des rapports H:C en fonctions des rapports O:C dans plusieurs types d'environnements et chambres de simulation (Heald et al., 2010). Cette évolution suggère la formation d'acides carboxyliques avec le vieillissement de l'aérosol.

3. Révision des concepts classiques et nouvelles estimations des flux globaux

La mise en évidence des nouveaux processus de formation ou plus exactement de leur importance et de leur rapidité dans l'atmosphère rend caduc la description classique de l'aérosol carboné qui considérait une fraction primaire relativement inerte et une fraction secondaire issue principalement de l'oxydation des COV. La frontière entre les fractions primaire et secondaire est beaucoup plus ambiguë que proposée par cette description. Une nouvelle description de l'OA a alors été proposée par Donahue et al. (2009) pour mieux rendre compte des observations.

Dans cette description la fraction primaire est divisée en 2 sous-catégories :

(i) Le « **POA** » représentant la fraction l'aérosol organique émis directement dans l'atmosphère sous forme particulaire et dont les propriétés physico-chimiques sont restées inchangées après son émission ;

(ii) Le « **OPOA** » représentant la fraction de l'aérosol primaire qui a été oxydée au cours son transport atmosphérique.

La fraction secondaire est toujours considérée comme un apport de matière résultant de processus d'oxydation et de conversion gaz/particules. Elle est également subdivisée en 2 sous-catégories :

(iii) Le « **SOA traditionnel** » représentant l'aérosol organique secondaire issu de l'oxydation en phase gazeuse des précurseurs traditionnels (VOC).

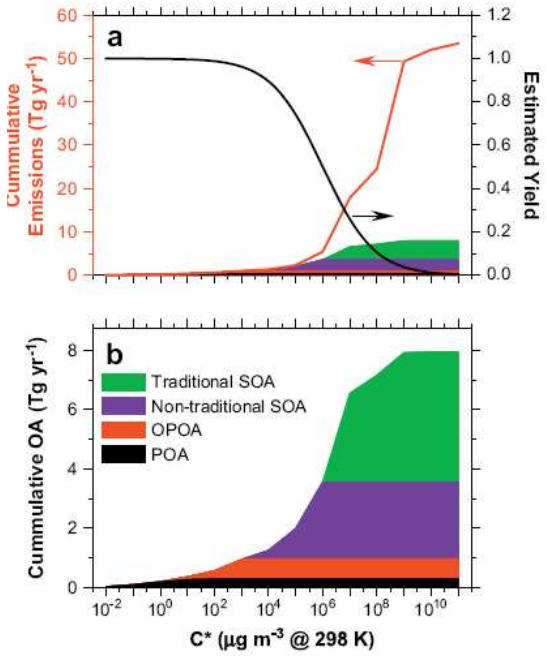


Figure I-20 : Emissions biogéniques et anthropiques cumulées des composés organique en phase gazeuse et particulaire (Etats-Unis) en fonction de la volatilité (Donahue et al., 2009). La même information est rapportée en b, pour la fraction particulaire classée en 4 catégories selon son origine : primaire non modifié (POA), primaire oxydé (OPOA), secondaire traditionnel et secondaire non-traditionnel (voir texte).

(iv) Le « **SOA non-traditionnel** » représentant l'aérosol organique secondaire issu de l'oxydation de la fraction gazeuse des IVOC et des SVOC. Ces composés peuvent être d'origines anthropiques (émissions véhiculaires/combustion de bois) ou biogéniques (produits d'oxydation de première génération).

Cette nouvelle description (figure I-20) reflète plus fidèlement les observations récentes, avec un aérosol organique dominé par la fraction secondaire et oxydée : SOA traditionnel et non-traditionnel et OPOA. La figure I-21 illustre la différence entre les contributions moyennes de la fraction secondaire prédites avant et après la révision des concepts classiques et implantation du module VBS dans les modèles. Cette approche reproduit là encore beaucoup plus fidèlement les observations et le caractère très oxydé de l'aérosol.

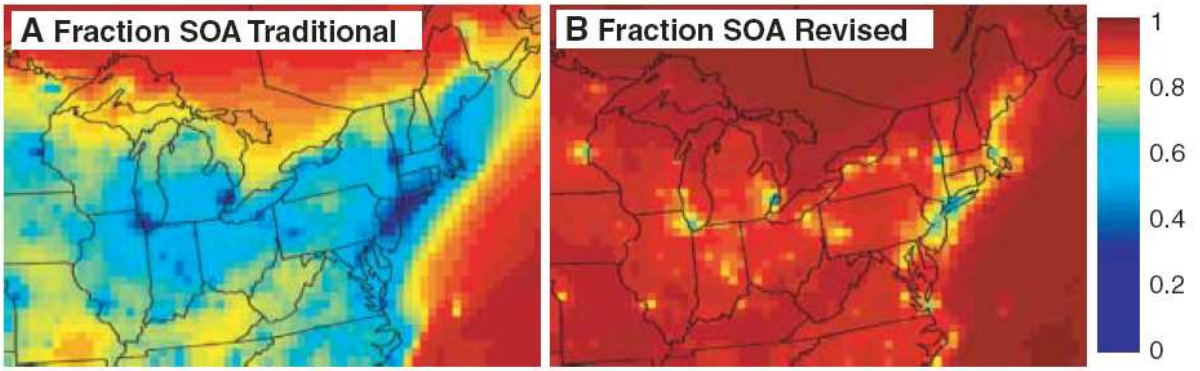


Figure I-21 : Prédictions de la contribution de la fraction secondaire à l'aérosol organique avant **(A)** et après **(B)** la révision des concepts classiques (Robinson et al., 2007).

Un nouveau bilan des flux globaux de matière carbonée a alors été proposé (Hallquist et al., 2009) ; il est représenté figure I-22. Dans ce bilan de masse, la quantité totale de carbone organique est estimée en se basant sur le flux de soufre dans l'atmosphère qui est mieux contraint. En effet, les mesures AMS réalisées de part le monde, suggèrent un rapport entre la masse de l'aérosol organique et celle du sulfate proche de l'unité (Jimenez et al., 2009). En tenant compte de ces données et du flux total de soufre compris entre 50 et 110 Tg S par an, les flux globaux de carbone organique peuvent être estimés entre 60 et 240 Tg de C par an (**150** Tg de C par an en moyenne).

L'aérosol primaire (POA et OPOA) issu des émissions véhiculaires et de la combustion de biomasse est estimé, en se basant sur les travaux de Bond et al. (2004), à **35** Tg de C par an. La différence entre la fraction primaire et la quantité totale de carbone suggère que la fraction secondaire (traditionnelle et non traditionnelle) contribuerait à environ **115** Tg de C par an, soit 77% du carbone organique total.

L'aérosol secondaire est ensuite classé selon ses précurseurs en 3 catégories: l'aérosol organique secondaire anthropique (ASOA), le SOA issu de l'oxydation des espèces émises par la combustion de biomasse (BBSOA) et le SOA biogénique. L'aérosol organique secondaire anthropique (ASOA), qui regroupe le SOA issu des précurseurs traditionnels et

non-traditionnels (IVOC et SVOC), est estimé à **10** Tg de C par an. La formation de SOA à partir des précurseurs émis par la combustion de biomasse reste encore très mal contrainte. Ces estimations peuvent être réalisées, en se basant sur les expériences menées en chambre de simulation étudiant la formation de SOA par l'oxydation des émissions par combustion de bois (Grieshop et al., 2009b). La contribution de la fraction secondaire est estimée à approximativement 2/3 de la fraction primaire émise directement, soit **17** Tg de carbone par an. Le SOA biogénique peut être ainsi déduit par différence ; il contribuerait à environ **90** Tg de C par an, soit 60% du carbone organique total.

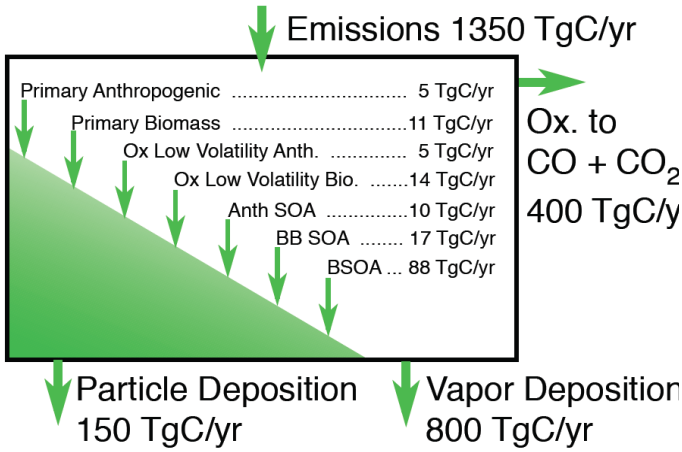


Figure I-22 : Estimations révisées des flux globaux de carbone organique (Hallquist et al., 2009).

En dépit des larges incertitudes associées, ces estimations sont 2 à 10 fois plus élevées que celles basées sur les rendements de SOA obtenue en chambre de simulation (section 1.2.2), soulignant la quantité de matière qui peut être amenée par des processus non-conventionnels ou à partir de précurseurs non-identifiés.

Partie II

Méthodologies d'estimations des contributions relatives des sources de l'aérosol organique

La mise en œuvre des méthodes statistiques ou « modèles récepteurs » ne nécessite pas comme les modèles de dispersion, d'inventaires d'émissions détaillés et précis mais des données métrologiques robustes provenant de mesures des propriétés physiques et/ou chimiques des PM sur des sites récepteurs. Ce type de modèles se focalise en effet sur la caractérisation de l'environnement sur le site récepteur par opposition aux modèles de dispersion focalisés sur le transport, les phénomènes de dilution et de réactivité qui surviennent depuis la source jusqu'au site récepteur. Le choix du modèle récepteur dépend étroitement de l'approche expérimentale adoptée pour caractériser l'aérosol organique.

La figure I-23 recense les approches analytiques les plus utilisées pour caractériser l'OA. Deux grandes catégories peuvent être distinguées. Tout d'abord, les approches telles que l'analyse GC/MS (Gas Chromatography/Mass Spectrometry), 2D-GC/MS (2 dimensional-GC/MS) ou LC/MS^2 (Liquid Chromatography/ Tandem MS), permettent une caractérisation de l'aérosol organique à une échelle moléculaire. Bien qu'un grand nombre de molécules puissent être quantifiées par ces méthodes, elles ne donnent accès qu'à une fraction limitée de l'aérosol, généralement inférieure à 20%. A l'inverse, les approches permettant la caractérisation d'une large fraction de l'OA présentent une résolution chimique beaucoup plus faible. Au premier rang de ces approches figure l'AMS (§ 1.2), mais d'autres méthodologies ont également été développées, comme notamment l'analyse de fonctions chimiques portées par le carbone organique par FTIR (Fourier Transfer Infrared, Maria et al., 2002;Liu et al., 2009), par NMR (Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy, Tagliavini et al., 2006;Decesari et al., 2007) ou par spectrométrie de masse tandem (MS^2 ; Stone et al., 2009a;Dron et al., 2007, 2008a,2008b, 2010).

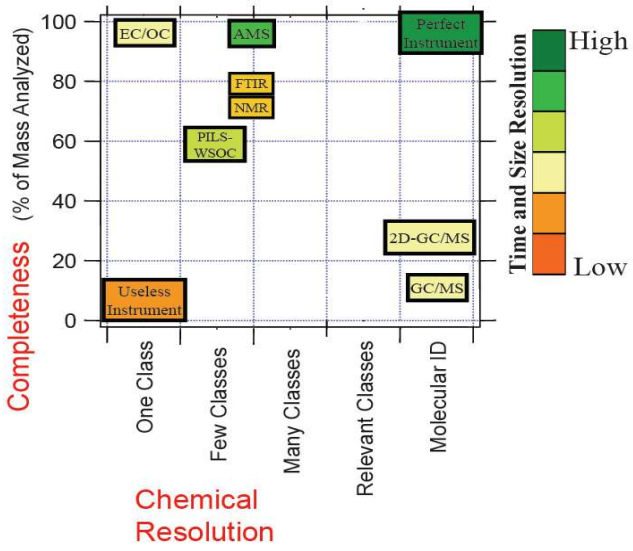


Figure I-23 : Principales approches utilisées pour la caractérisation chimique de l'aérosol organique classées selon leur résolution chimique et la fraction massique de l'OA à laquelle elles donnent accès. La résolution temporelle des différentes approches est également indiquée par le code de couleur. (D'après Hallquist et al, 2009)

Les méthodes statistiques dites « modèle-récepteur » se basent, pour la plupart, sur le principe général de la conservation de matière. Elles sont fondées sur l'hypothèse que l'aérosol organique, selon sa source (primaire ou secondaire), présente des propriétés chimiques et/ou physiques suffisamment différenciées pour pouvoir être déconvoluées. De nombreux modèles statistiques basés sur ce principe ont été développés, chacun dépendant de la quantité et la nature des informations disponibles *a priori*. La figure I-24 représente le niveau de connaissance des sources ainsi que le nombre d'échantillons nécessaires à l'attribution des sources par les différents types de modèles existants. Alors que l'application du CMB nécessite une bonne connaissance des sources et se suffit, dans l'absolu, d'un seul échantillon, l'application des modèles type PMF requiert un grand nombre d'observations.

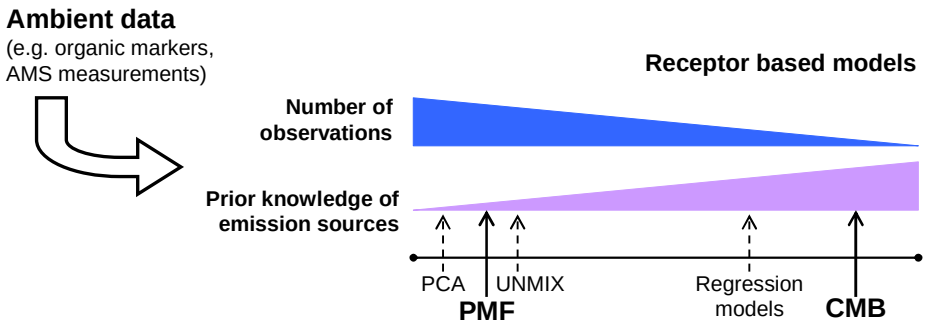


Figure I-24 : Méthodologies d'estimations des contributions des sources de l'aérosol basées sur des modèles statistiques utilisant les données en sites récepteurs. (Adapté d'après Viana et al, 2008)

Parmi ces différentes approches, seules celles utilisées dans ce travail, sont développées ci-dessous. Il s'agit de :

(i) l'approche de type CMB couplée aux mesures des marqueurs organiques ;

(ii) l'approche de type AMS appliquée sur les données AMS.

1. Principes et concepts associés aux approches CMB et AMS/PMF

1.1. Approche CMB

L'approche CMB (Chemical Mass Balance) s'appuie sur des composés organiques considérés comme stables dans l'atmosphère et désignés par le terme « marqueur ». L'ensemble de ces marqueurs présente une signature chimique spécifique à chaque source primaire de carbone organique. Cette signature est définie par le terme « profil de source » où la masse de chacun des marqueurs déterminée à l'émission est normalisée par celle du carbone organique (marqueur/OC). Classiquement, les profils de source sont composés par une vingtaine de marqueurs organiques (Chapitre II, partie II), l'utilisateur du CMB étant libre de choisir ces propres combinaisons de marqueurs. En guise d'illustration la figure I-25 représente les profils des alcanes linéaires pour 12 sources primaires ; ces profils sont issus

des premières études des émissions primaires de carbone organique (Hildemann et al., 1991;Rogge et al., 1991; 1993a,b,c,d; 1994; 1997a,b;1998). Depuis un grand nombre de profils ont été établis. Pour les principales sources, comme la combustion de bois et les émissions véhiculaires, il existe maintenant plus d'une quarantaine de profils différents, rendant parfois le choix du profil adapté à l'environnement considéré problématique. Ces profils ont été établis au cours d'études en chambres d'émission, banc à rouleau, banc moteur (Schauer et al., 1999a, 1999b;Fine et al., 2001;Schauer et al., 2001a, 2001b;Fine et al., 2002;Schauer et al., 2002b;Fine et al., 2004a) ou dans des environnements impactés très majoritairement par une seule source, telles que des expériences conduites à proximité de feux de forêt (Hays et al., 2005;Lee et al., 2005), des autoroutes ou dans des tunnels routiers (Fraser et al., 1998;Cadle et al., 1999;Fraser et al., 1999;Chellam et al., 2005;He et al., 2006;Phuleria et al., 2006;Phuleria et al., 2007).

Ainsi, les concentrations des marqueurs organiques quantifiés dans l'aérosol ambiant sont exprimées comme une série de combinaisons linéaires des contributions relatives de chaque source primaire et de leur profil (voir Chapitre II, partie II pour plus de détails). L'approche CMB ne peut calculer que les contributions des sources primaires. La fraction secondaire (SOA) est estimée par

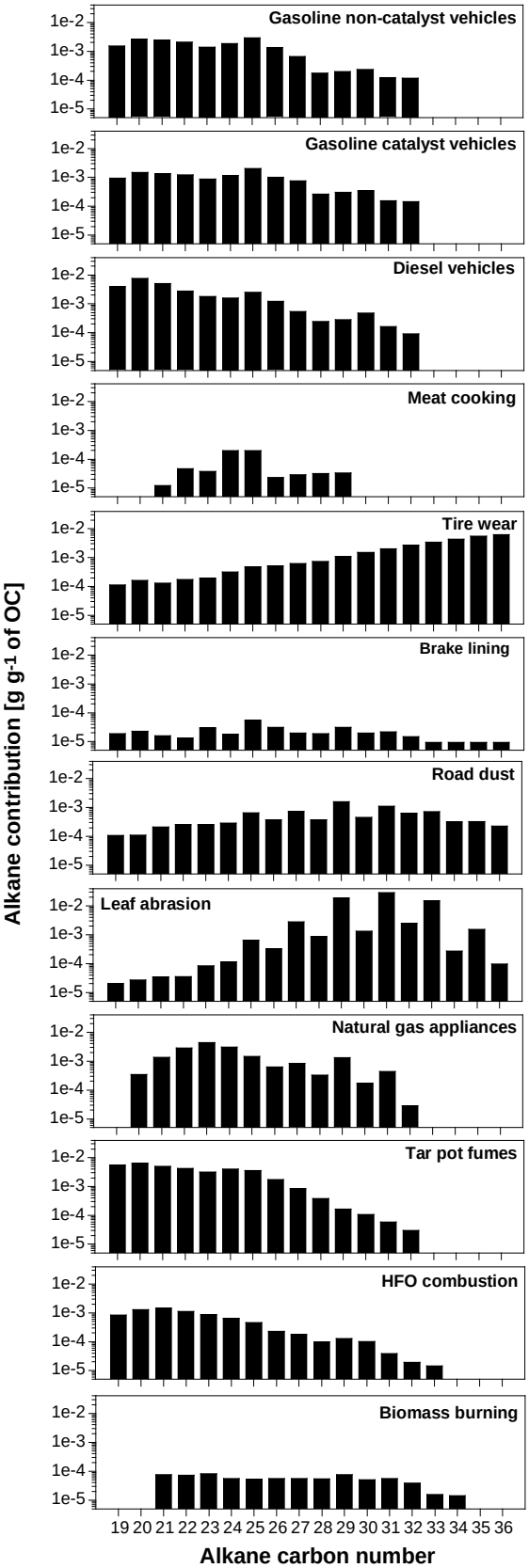


Figure I-25 : Profils des alcanes représentés en terme de marqueurs/OC [g g^{-1}] tirés des premières études à l'émission [Rogge et al., 1991 ; 1993a,b,c,d ; 1997a,b ; 1998].

différence entre l'OC mesuré et l'OC attribué aux sources primaires. Pour estimer les sources, l'utilisateur du CMB se heurte donc à un double choix : le choix des profils de sources et le choix des marqueurs organiques. Ces choix sont déterminants et peuvent modifier significativement le résultat final.

1.2. Méthodologie AMS/PMF

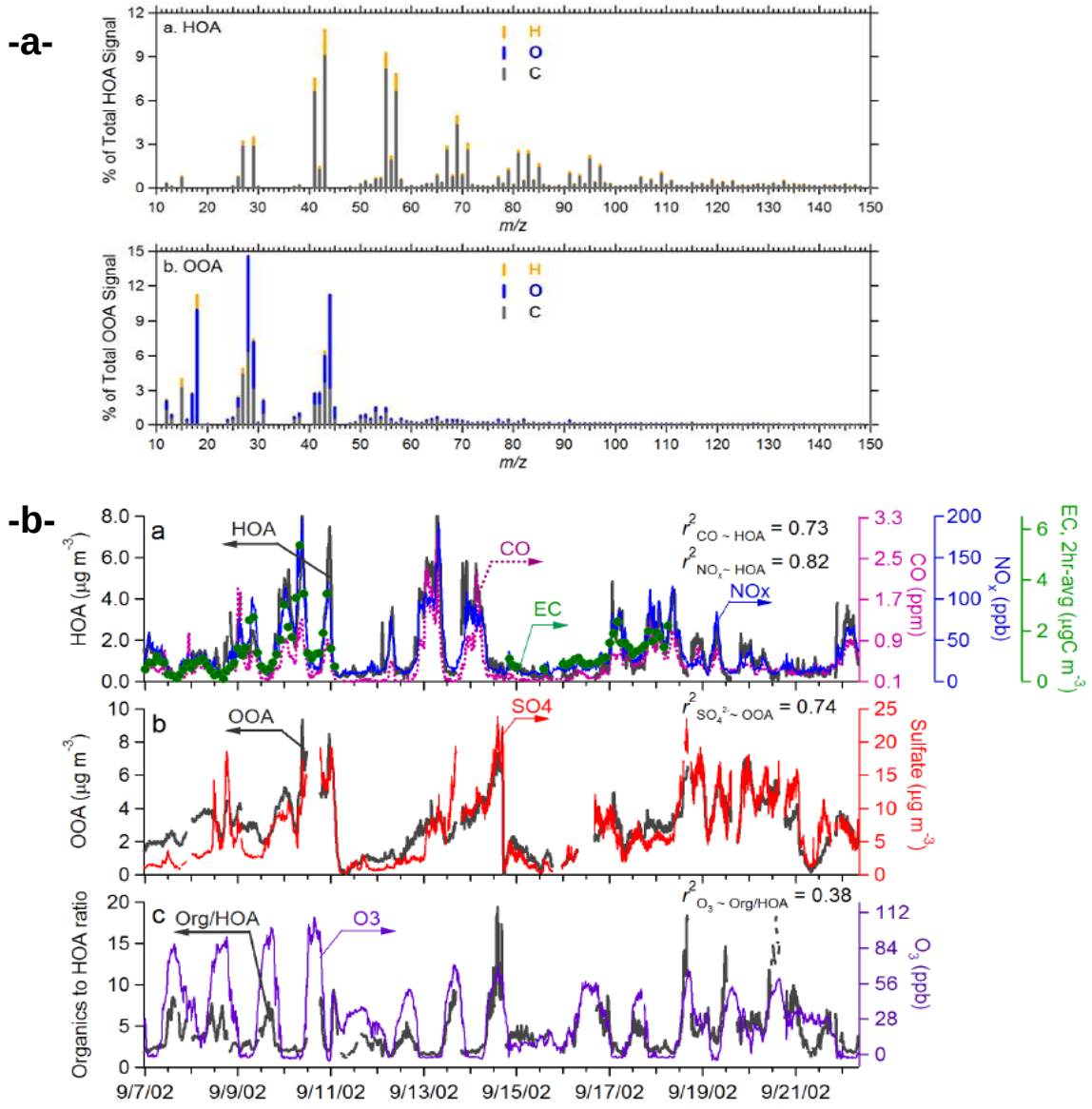


Figure I-26 : **-a-** Spectre de masse des facteurs HOA et OOA (Pittsburg). **-b-** Evolutions temporelles de ces deux facteurs en regard d'autres indicateurs primaires et secondaires (Zhang et al, 2005)

Le spectromètre de masse aérosol AMS permet, à partir des fragments m/z détectés et moyennant des tables de fragmentation introduites par Allan et al. (2004), la quantification en temps réel des composants non-réfractaires de l'aérosol submicronique, à savoir principalement les nitrates, sulfates, ammonium, potassium et la matière organique (Allan et al., 2004). Une analyse plus fine des sources de l'aérosol organique peut être obtenue au

travers d'une analyse statistique de type PMF (Positive Matrix Factorization) des spectres de masse, telle que décrite par Zhang et al. (2005). En quelques mots, les spectres de masse de la matière organique créent une matrice pouvant s'écrire comme une combinaison linéaire d'un certain nombre de spectres de masse référents désignant les principales fractions de carbone organique. Cette déconvolution spectrale des différents spectres référents est rendue possible grâce à leur variabilité temporelle (Zhang et al., 2005). La difficulté de cette approche réside dans l'identification des différents facteurs. Les premiers facteurs à avoir été identifiés sont les facteurs HOA (Hydrocarbon-like Organic Aerosol) et OOA (Oxygenated Organic Aerosol) (figure I-26, Zhang et al, 2005). La fraction HOA présente un spectre de masse similaire à celle d'un aérosol issu de la combustion de fuel fossile et se comporte dans l'atmosphère comme les indicateurs anthropiques primaires (EC, CO, NO_X, figure I-26). La fraction OOA est beaucoup plus oxygénée et son comportement s'apparente à celui des espèces secondaires comme le sulfate (Figure I-26). Depuis, d'autres facteurs ont pu être extraits et identifiés comme le pBBOA, représentant l'aérosol organique issu de la combustion de biomasse. L'analyse de la faction OOA a également été affinée. Cette dernière fraction est maintenant classiquement subdivisée en deux classes : une fraction très peu volatile et très oxydée désignée par LV-OOA (Low Volatility OOA) et une autre plus volatile et moins oxydée désignée par SV-OOA (Semi Volatility OOA).

2. Comparaison des deux approches

Il est délicat de se livrer à des comparaisons directes entre les deux méthodes AMS/PMF et CMB/marqueurs organiques, car, conceptuellement, leurs produits de sortie ne sont pas totalement équivalents. Schématiquement, les différences entre ces deux approches peuvent être résumées ainsi : s'appuyant sur les propriétés globales de l'aérosol l'approche AMS/PMF reflète donc la composition chimique de l'ensemble de la matière organique particulaire présente dans l'air ambiant, c'est-à-dire éloigné des sources. Ainsi, la fraction oxygénée (LV-OOA, SV-OOA ou OOA, selon les environnements) se réfère à la fois au SOA résultant de photochimie en phase gazeuse (SOA traditionnel et non traditionnel) et à la fois à la fraction émise de façon primaire mais qui a été oxydée pendant le transport atmosphérique (OPOA). Par conséquent, les facteurs HOA ou pBBOA correspondent aux fractions primaires qui sont demeurées inchangées pendant le transport atmosphérique. L'approche CMB, quant à elle, ne s'appuie pas, ou très peu, sur les propriétés globales de l'aérosol. Cette méthode est basée sur les hypothèses de conservation du carbone et des marqueurs de sources entre l'émission et le site récepteur. Elle est par conséquent aveugle au vieillissement

atmosphérique, et la fraction secondaire est directement assimilable aux SOA traditionnel et non-traditionnel, traité par le CMB comme un apport de carbone. De la même façon, les estimations des sources primaires se réfèrent à la quantité totale injectée dans l'atmosphère et non seulement à la quantité qui n'a pas été modifiée chimiquement pendant le transport.

Ainsi, la comparaison de ces deux principales méthodes est un exercice très intéressant en termes de compréhension de l'aérosol et de son évolution dans l'atmosphère, pouvant en théorie donner accès (par différence) à la fraction primaire oxydée (OPOA). Les figures I-27 et I-28, compilent les résultats obtenus par ces deux approches : CMB et AMS/PMF, respectivement.

Les résultats CMB présentés figure I-27 sont relatifs aux études menées à partir de marqueurs organiques et se limitent aux résultats obtenus au cours de ces 10 dernières années (Yin et al., ;Schauer and Cass, 2000;Schauer et al., 2002a;Zheng et al., 2006a;Zheng et al., 2006b;Sheesley et al., 2007;Subramanian et al., 2007;Lewandowski et al., 2008;Stone et al., 2008;Rutter et al., 2009;Stone et al., 2009b;El Haddad et al., 2010;Favez et al., 2010;Von Schneidemesser et al., 2010). La très grande majorité de ces études a été effectuée aux Etats-Unis. Les données AMS/PMF sont globalement plus récentes puisqu'elles n'ont véritablement commencées qu'à partir de 2005. Ces études couvrent toutefois un territoire et des environnements sensiblement plus variés. Malheureusement, à l'exception de Mexico (expérience MILAGRO, site urbain, Mars 2006), aucune comparaison directe entre ces deux approches de quantification des sources ne peut être effectuée ; ces expériences ayant été réalisées à des périodes différentes. La comparaison de ces deux approches ne peut donc être appréhendée que d'une façon globale.

On note tout d'abord une importante variabilité de l'estimation de la contribution des sources véhiculaires par CMB. Ces estimations sont comprises entre 8 et 70% (figure I-27) selon les environnements étudiés. Le facteur HOA déterminé par AMS/PMF est lui plus stable et contribue entre 10 et 30% de l'OA (figure I-28). Les différences conceptuelles entre les approches peuvent expliquer une partie de cette différence. Néanmoins, l'estimation des sources véhiculaires par CMB est très sensible aux profils de source choisis, particulièrement pour les émissions des véhicules essences (Chapitre III, Partie I). Ainsi, les estimations hautes de la contribution de cette source déterminées par CMB peuvent également provenir d'une mauvaise contrainte de la matrice de calcul (marqueurs, et profils).

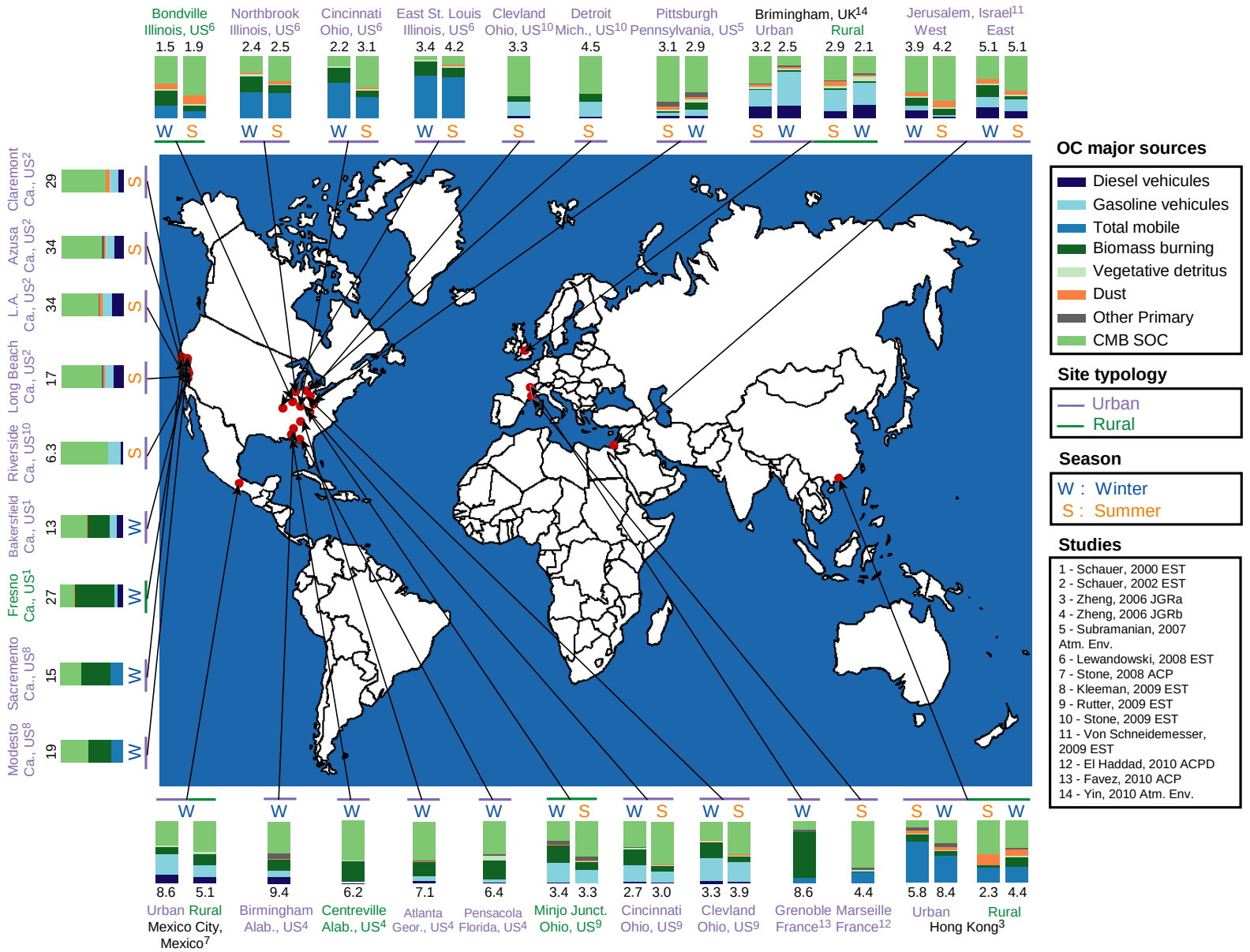


Figure I-27 : Principaux résultats obtenus de par le monde entre 2000 et 2010 par modélisation CMB en conjonction avec les marqueurs organiques, évaluant les contributions des sources à la masse d'OC [µg m^{-3}], en hiver et en été. La fraction « *other primary* » dénote la somme des contributions à partir des émissions industrielles, combustion de charbon et fumée de cigarette.

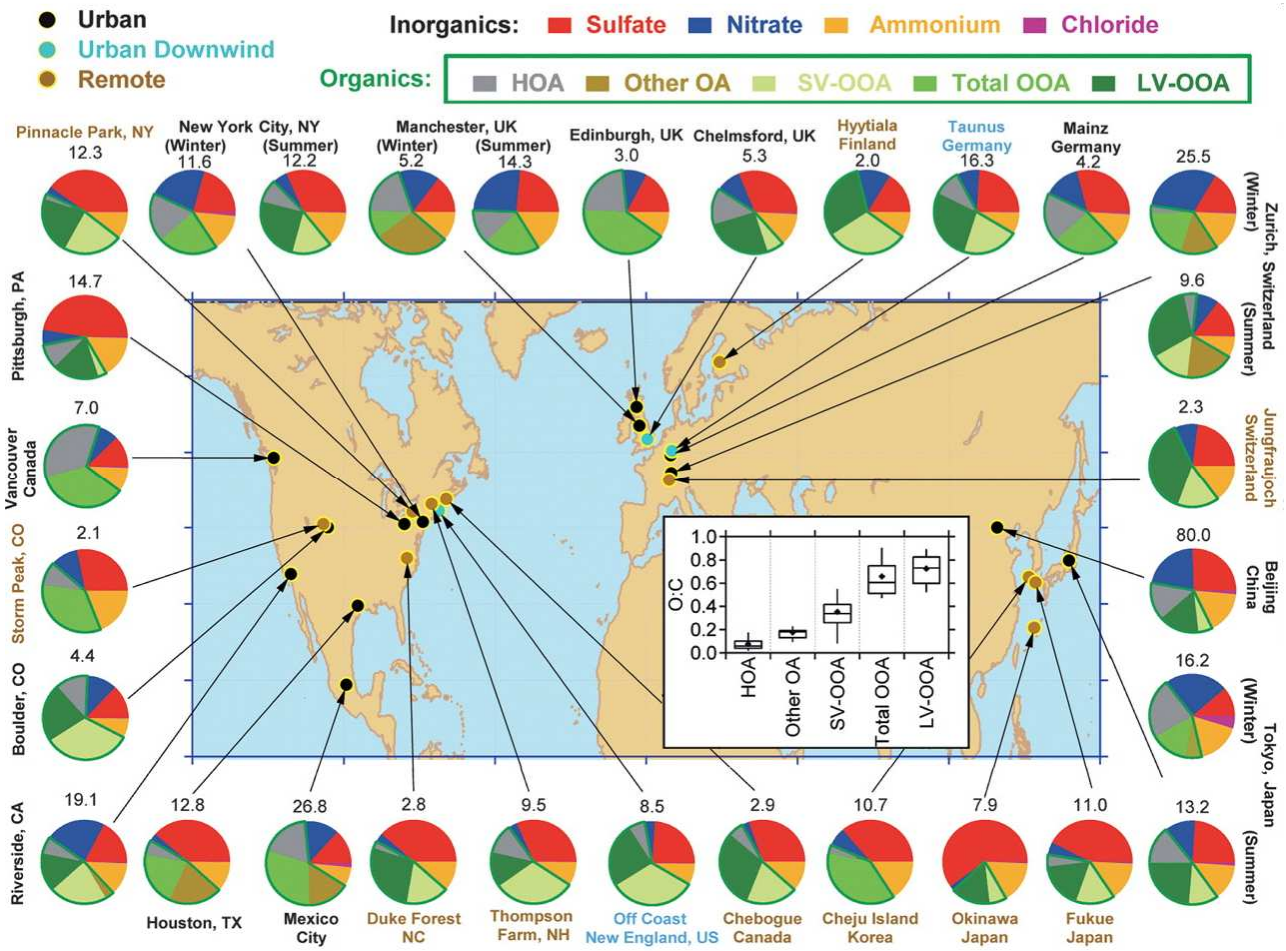


Figure I-28 : Estimations des sources de PM_1 par l'approche AMS/PMF (Jimenez et al., 2009).

En moyenne, les études CMB estiment que la fraction secondaire (CMB-SOC) constitue la moitié de la masse de l'OC, (figure I-27). Un examen attentif de ces études montre que dans des environnements pollués et peu impactés par du transport long distance, la fraction primaire ne domine l'aérosol organique qu'au cours des périodes faiblement polluées alors que durant les périodes de pollution sévère, la quantité de SOA s'intensifie. En conséquence, dans de tels environnements, les campagnes intensives se focalisant particulièrement sur les épisodes photochimiques rapportent que le SOA domine la masse de l'aérosol organique (Schauer et al., 2002a;Stone et al., 2009b), tandis que les études menées sur de plus longues périodes constatent que la fraction primaire prédomine (Zheng et al., 2006a;Zheng et al., 2006b;Lewandowski et al., 2008). La contribution de la fraction secondaire présente par conséquent une grande variabilité avec cependant une saisonnalité relativement bien marquée. Ainsi, en été, cette fraction est estimée, par l'approche CMB, comme contribuant en moyenne à 60% de la masse de l'OC, alors qu'en hiver, cette contribution est significativement plus faible ; la fraction secondaire représentant environ 35% de la masse du carbone organique.

En revanche, l'approche AMS/PMF estime que la fraction oxygénée OOA domine constamment l'aérosol organique contribuant à plus que 70% de la masse totale de la matière organique, particulièrement en été. Les différences entre les estimations produites par ces deux approches semblent indiquer que l'oxydation des particules organiques primaires soit importante et rapide dans l'atmosphère. On remarque également, qu' en hiver, la contribution de la fraction secondaire estimée par CMB est sensiblement plus faible dans des environnements fortement impactés par la combustion de bois (Schauer and Cass, 2000;Kleeman et al., 2009;Favez et al., 2010). Dans de tels environnements, la combustion de biomasse est estimée par les approches CMB comme contribuant jusqu'à 70% de la masse de l'OC (figure I-27). L'approche AMS/PMF attribue, dans les mêmes environnements, une fraction plus faible, ne dépassant jamais les 50%. Cette différence très significative peut être due, là encore, aux incertitudes liées à l'estimation de la contribution de cette source mais aussi à la l'oxydation très rapide des émissions primaires à partir de la combustion de bois.

L'approche AMS/PMF offre donc une description plus figée de l'aérosol organique, dominée par les fractions oxydées secondaires. Cette comparaison globale avec l'approche CMB semble confirmer la rapidité et l'importance des processus d'oxydation de l'OA dans l'atmosphère. Toutefois, le manque d'étude mettant en œuvre conjointement ces deux approches limite la pertinence de ces comparaisons.

3. Approches complémentaires

Si ces deux approches (AMS/PMF et CMB) ont mis en évidence la prépondérance de l'aérosol secondaire, de nombreuses interrogations relatives à l'origine de cette fraction secondaire restent en suspend. La mesure du radiocarbone (^{14}C) constitue, dès lors, une approche complémentaire très pertinente. En effet, ces mesures permettent la distinction directe entre le carbone fossile (dépourvu de ^{14}C), injecté dans l'atmosphère par des processus liés à l'utilisation de combustibles fossiles, tels le pétrole ou le charbon, et un carbone contemporain associé notamment aux émissions biogéniques et aux combustions de bois. Les résultats obtenus à partir de cette approche sont représentés figure I-29 (Hodzic et al., 2010). L'association de ces mesures avec des données issues des approches AMS/PMF (Hodzic et al., 2010) ou CMB (Zheng et al., 2006b;Ke et al., 2007) a pu démontrer formellement que le carbone organique et notamment sa fraction secondaire est majoritairement (>70% en moyenne) d'origine contemporaine, même dans des environnements fortement impactés par les émissions anthropiques (Figure I-15).

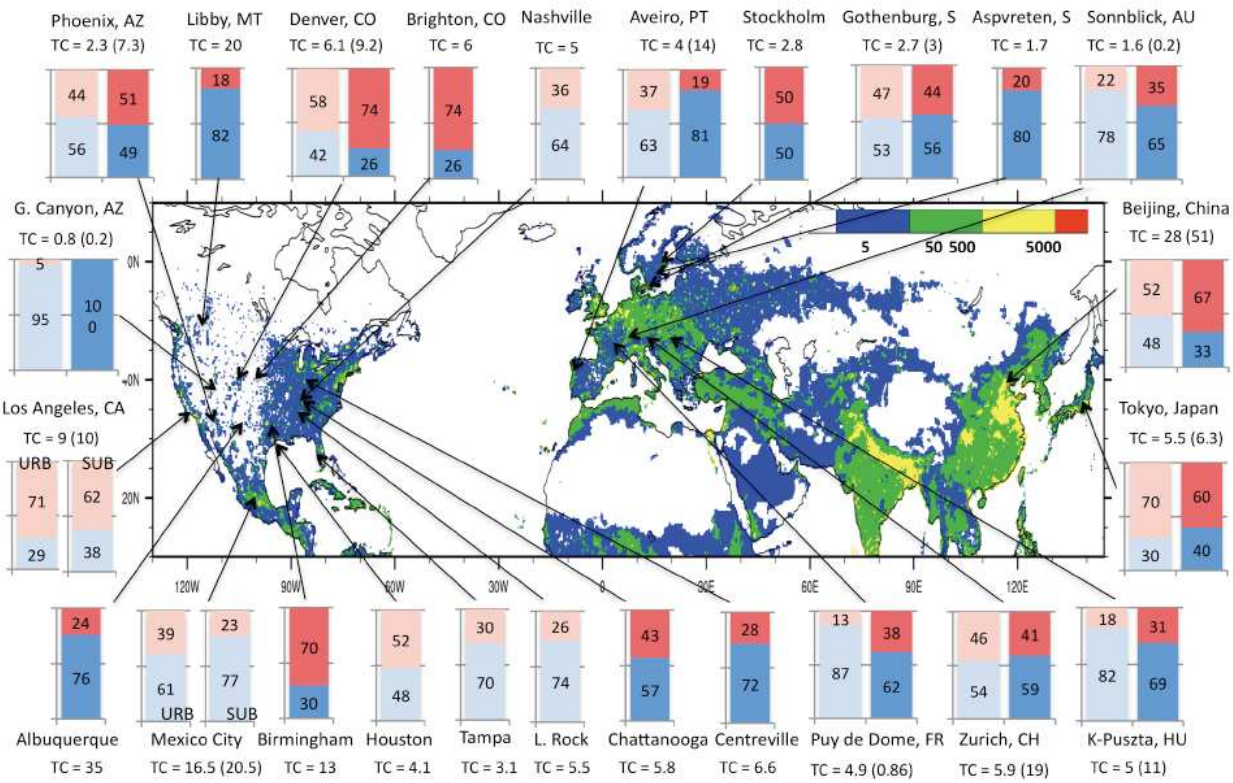


Figure I-29 : Fractions fossile (rouge) et non-fossile (contemporaine, bleu) du carbone totale (TC=OC+EC) reportées sur différents sites de l'hémisphère nord (d'après Hodzic et al., 2010). Le code couleur de la carte représente la densité de population (km^{-2}). Les mesures estivales sont indiquées par des couleurs claires alors que les mesures hivernales sont représentées par des couleurs plus foncées. Les concentrations de carbone total (TC, µg C m^{-3}) sont également reportées (entre parenthèses).

La prépondérance du SOA biogénique est corroborée par des approches moléculaires. Principalement, la méthodologie développée par Kleindienst et al. (2007), utilise les concentrations de produits d'oxydation issus de précurseurs traditionnels biogéniques (isoprène, α-pinène et β-caryophyllène) ou anthropique (toluène) quantifiés sur un site récepteur et les rendements de formation des ces composés déterminés à partir d'études menées en chambre de simulation (Kleindienst et al., 2007;Kourtchev et al., 2008;Lewandowski et al., 2008;Kourtchev et al., 2009). Ces études ont montré que les précurseurs biogéniques peuvent engendrer des quantités importantes de SOA en milieu urbain (figure I-30). Néanmoins, l'ensemble des précurseurs biogéniques et anthropiques considérés dans ces études ne permet pas d'expliquer la totalité du SOA traditionnel, soulignant la présence d'autres précurseurs (Kourtchev et al., 2009; Kourtchev et al., 2008; Stone et al., 2009).

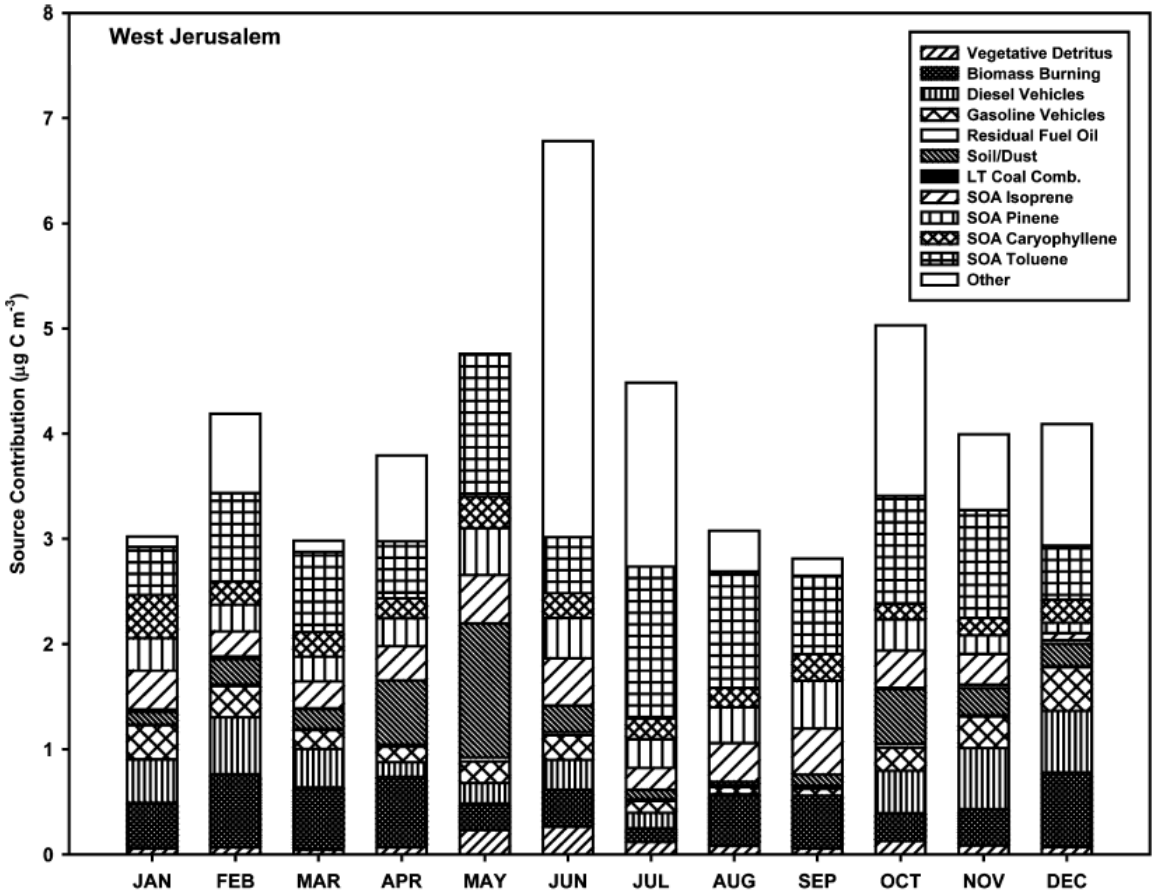


Figure I-30 : Contributions au carbone organique à Jérusalem des sources primaires et secondaires (issues du toluène, isoprène, α-pinène et β-caryophyllène) estimées en combinant un modèle CMB à l'approche développée par Kleindienst et al. (2007). Source : (Von Schneidemesser et al., 2010).

Chapitre II

Méthodologies Expérimentales

Partie I

Objectifs de l'étude et contexte général du projet FORMES

Fraction ORganique de l'aérosol urbain : Méthodologies d'Estimation des Sources

1. Rappel des objectifs de ce travail

Comme énoncé en introduction les objectifs spécifiques de ce travail sont :

(1) d'établir et de valider une méthodologie d'estimation des contributions relatives des principales émissions primaires et sources secondaires à l'aérosol organique, basée sur les marqueurs moléculaires organiques ;

(2) d'étudier l'influence des processus de transformation de la matière organique particulaire dans l'atmosphère sur l'état d'oxydation l'OA et sur la stabilité des marqueurs organiques, tant primaire que secondaire.

Ce travail s'intègre dans le cadre du projet FORMES (Fraction ORganique de l'aérosol urbain : Méthodologies d'Estimation des Sources).

2. Contexte général du projet FORMES

2.1. Objectifs et méthodologies FORMES

Le projet FORMES (Fraction ORganique de l'aérosol urbain : Méthodologies d'Estimation des Sources) est un projet de démonstration visant à mieux contraindre les méthodologies d'estimation des sources en site récepteur. FORMES se consacre aux milieux urbains ; milieux particulièrement sensibles aux dépassements des seuils réglementaires (directive 1999/30/CE et 2008/50/CE). En France, aucun programme d'envergure visant spécifiquement la détermination des sources primaires de l'aérosol en site récepteur n'avait encore été mené. Cette méconnaissance de l'influence relative des sources primaires se double de grandes incertitudes sur la détermination de l'influence des sources secondaires, pour laquelle il n'existe, à l'heure actuelle, aucune méthodologie de référence.

A partir de ces constats, l'objectif principal du programme FORMES était de contraindre et d'intercomparer les principales méthodologies de détermination quantitative des sources primaires et secondaires sur la fraction organique de l'aérosol urbain (CMB, AMS/PMF, ^{14}C et méthode aéthalomètre – Annexe III-2 –). Deux environnements aux caractéristiques très différentiées ont été étudiés : Marseille l'été, et Grenoble l'hiver. Les objectifs spécifiques du programme FORMES étaient de :

(i) Déterminer quantitativement l'évolution des contributions relatives des principales sources primaires de l'aérosol organique.

(ii) Evaluer la contribution des processus secondaires et mieux appréhender le vieillissement de l'aérosol par confrontation de plusieurs types d'approches.

(iii) Proposer au terme du programme une méthodologie simplifiée d'étude des sources de matière organique à la fois primaires et secondaires, opérationnelle pour une large gamme de sites.

La méthodologie adoptée pour répondre à ces objectifs a consisté à étudier le plus finement et le plus précisément possible l'aérosol dans ces deux environnements. Ainsi une vaste instrumention a été déployée sur un même supersite dans les deux environnements.

La partie I du chapitre II synthétise les différents outils déployés au cours des campagnes de mesures. Les parties II et III présentent les méthodes d'analyses *offlines* développées et employées dans le cadre précis de cette thèse.

2.2. Campagnes de mesures

Deux campagnes de mesures ont eu lieu dans des environnements contrastés : à Marseille l'été et à Grenoble l'hiver (figure II-1). La campagne de Marseille avait comme principal objectif de mieux appréhender l'aérosol secondaire alors que la campagne de Grenoble était conçue pour mieux évaluer la contribution de la combustion de bois. Ces campagnes ont mobilisé chacune un total de 10 laboratoires, organismes de recherche et AASQA (Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air). Les partenaires impliqués directement dans le projet FORMES regroupent : le Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (**LGGE**, Grenoble), le Laboratoire Chimie Provence (**LCP**, Marseille), le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (**LCME**, Chambéry), l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (**IRCELyon**), le Laboratoire de Métrologie Physique (**LaMP**, Clermont-Ferrand), **ATMOPACA** et **ASCOPARG**. A ces partenaires officiels se sont joints l'Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (**INERIS**, Verneuil en Halatte), l'Institut des Sciences Moléculaire – Laboratoire Physico et Toxico Chimie de l'environnement (**ISM-LPTC**, Bordeaux) et le Laboratoire des Sciences du Climat et l'Environnement (**LSCE**, Paris).

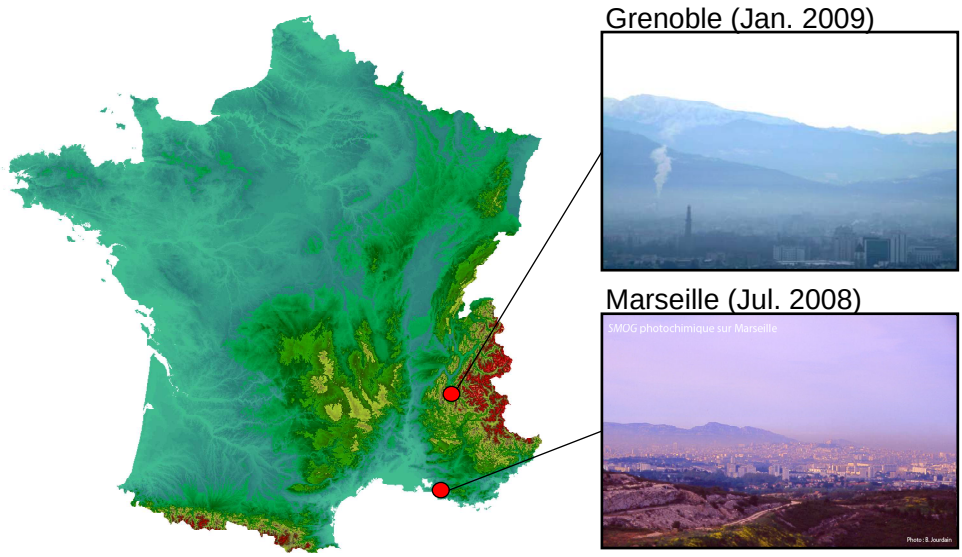


Figure II-1 : Emplacement géographique de Grenoble et de Marseille.

2.2.1. Sites et périodes de prélèvements

A - Campagne de mesures à Marseille

La campagne de mesure à Marseille s'est déroulée en été 2008, du 30 Juin 8h00 au 14 Juillet 8h00 (heure locale), sur le site AtmoPACA de 5 avenues (figure II-2). Une part importante du dispositif a été maintenue jusqu'au 15 Juillet 8h pour des raisons logistiques et

d'intérêts vis-à-vis de la spécificité de la soirée du 14 Juillet. Localisé au cœur de Marseille (1er arrondissement) dans un jardin public, ce site est soumis à une large gamme de sources de pollution primaire et constitue un site de fond urbain de référence pour AtmoPACA depuis 1995.

B - Campagne de mesures à Grenoble

La campagne de mesure à Grenoble s'est déroulée en hiver 2009, du 15 janvier 7h00 au 30 janvier 7h00 (heure locale). Le site de prélèvements est le site de surveillance de fond urbain « Les Frênes », situé au sud de la ville, dans le quartier résidentiel de La Villeneuve en zone piétonne à proximité immédiate d'un groupe scolaire (maternelle et primaire) (Figure II-2). Ce quartier est un de ceux qui connaît la plus forte densité de population de Grenoble (de l'ordre de 8 000 habitants.km^2). Ce site est la référence urbaine la plus importante de l'agglomération grenobloise, instrumenté par l'ASCOPARG depuis 2001.

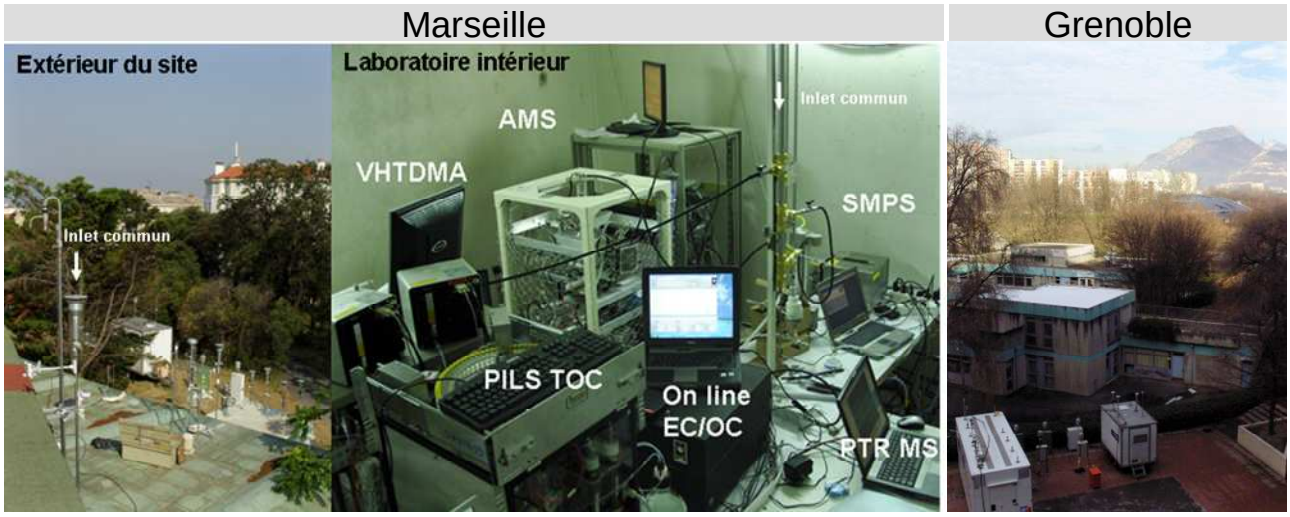


Figure II-2 : Vues intérieure et extérieure des sites de mesure à Marseille et Grenoble

2.2.2. Instrumentation

Un bilan de l'instrumentation déployée sur sites au cours des campagnes FORMES est présenté dans le tableau II-1 et la figure II-2. Ainsi, pour chaque campagne, des prélèvements de l'aérosol sur filtres ont été assurés par l'intermédiaire de différents types de préleveurs opérant à différents débits. Ces prélèvements ont pour but de caractériser finement la composition chimique de l'aérosol. Parallèlement, des dispositifs de mesure en temps réel étaient installés dans un laboratoire intérieur climatisé, à proximité immédiate des préleveurs extérieurs.

Tableau II-1 : Bilan de l'instrumentation déployée pendant les campagnes de mesures.

	Instrumentation	Type de mesures	Granulométrie	Pas de temps	Informations complémentaires	Marseille	Grenoble	Laboratoires
Aérosol								
	Instrumentations FORMES							
	SMPS	Distribution granulométrique	10-1000 nm	7 min		**X**	**X**	LCP-IRA
	AMS	Composition chimique	50-1000 nm	5 min	sulfate, nitrate, ammonium, organique	**X**	**X**	IRCE Lyon
	VHTDMA	hygroscopicité/volatilité	25 et 100 nm	30 min		**X**	**X**	LaMP
	TEOM+TEOM FDMS	Masse	PM10	15 min		**X**	**X**	AtmoPACA+ASCOPARG
	TEOM+TEOM FDMS	Masse	PM2.5	15 min		**X**	**X**	AtmoPACA+ASCOPARG
	Préleveur HiVOL 1	composition chimique	PM2.5	12 h	EC/OC, WSOC, HULIS, ions majeurs	**X**	**X**	LGGE
	Préleveur HiVOL 2	Analyse de la fraction org. 1	PM2.5	12 h	spéciation de la matière organique + Analyse fonctionnelle	**X**	**X**	LCP-IRA
	Préleveur HiVOL 3	Analyse de la fraction org. 2	PM2.5	12 h	PAH	**X**	**X**	LCME
	Instrumentations complémentaires							
	PILS-TOC	WSOC en ligne	PM2.5	5 min		**X**		LSCE
	Field EC/OC	EC/OC en ligne	PM2.5	1 h		**X**		LSCE
	SMPS + APS	Distribution granulométrique	20 nm - 20 µm	15 min		**X**	**X**	INERIS
	Aethalomètre (7λ)	Black carbone (BC)	PM2.5	15 min			**X**	LSCE
	Impacteur 13 étages	Granulométrie EC/OC	total	24 h		**X**	**X**	LGGE
	Préleveur LowVOL 1	Espèces ioniques majeures	PM2.5	12 h	sur téflon Zefluor	**X**	**X**	LGGE
	Préleveur LowVOL 2	Dénudeur (EC/OC)	PM2.5	12 h	étude des artefacts de prélèvements	**X**	**X**	LGGE
	Préleveur LowVOL 3	Métaux	PM2.5	12 h		**X**	**X**	LGGE
	Préleveur LowVOL 4	HAP	PM3.0	24 h	HAP pour exposition toxicologique	**X**	**X**	TIMC
	Préleveur HiVOL 4	composition chimique	PM2.5	12 h	Fractions majeurs de l'aérosol + 13C des PAH	**X**	**X**	INERIS + ISM
	Préleveur HiVOL 5	composition chimique	PM2.5	12 h	équipé d'un dénudeurs HiVOL pour étude des artefacts	**X**	**X**	LCME
Gaz								
	Instrumentations FORMES							
	Analyseurs réseaux	O_3, NO_X, SO_2, CO		15 min		**X**	**X**	AtmoPACA+ASCOPARG
	Instrumentations complémentaires							
	PTRMS	Mesure en ligne de COV		5 min	32 COV en ligne	**X**	**X**	LCP-IRA
	Canisters	Mesure de COV			5 canisters ; 40 COV	**X**		AtmoPACA

2.2.2.1. Mesures en ligne

Un spectromètre de masse aérosol (Aerosol Mass Spectrometer : **AMS**, Aerodyne Research) équipé d'un temps de vol (c-TOF, Tofwerk) , mise en œuvre par IRCELyon, a permis la caractérisation en temps réel des fractions non-réfractaires de l'aérosol submicronique (nitrate, sulfate, ammonium, chlorure, potassium et la matière organique) et l'établissement de bilans de masse avec un pas de temps d'analyse très court (5min) (Jayne et al., 2000;Canagaratna et al., 2007). La distribution granulométrique de l'aérosol entre 10 et 1000 nm a été caractérisée par un **SMPS** (Scanning Mobility Particle Sizer) formé d'une colonne DMA (Long - Differential Mobility Analyzer) et d'un compteur de particules (Condensation Particle Contour, CPC 5403 - GRIMM). Le SMPS a été mis en œuvre par le LCP. Les mesures du grossissement hygroscopique de l'aérosol et sa volatilité ont été entreprises par le LaMP à l'aide d'un **VHTDMA** (Volatility Hygroscopicity Tandem Differential Mobility Analyzer).

Par ailleurs, un **HS-PTRMS** (High Sensitivity-Proton Transfert Reaction Mass Spectrometer, Ionicon) a été déployé par le LCP pour caractériser la phase gazeuse associée à l'aérosol. Ainsi, 32 composés organiques volatils ont été quantifiés dont notamment l'acétone, le méthanol, l'isoprène et ces produits d'oxydations (méthacroleine : MACR et méthylvinylcétone : MVK) et les composés aromatiques légers d'origine anthropique (benzène et alkylbenzènes). Il faut noter que le PTRMS quantifie ces composés selon leurs fragments moléculaires qui peuvent également correspondre à des COV interférents ayant la même masse moléculaire. En dépit de ces interférences, plusieurs études ont démontré la fiabilité du PTRMS pour les mesures dans l'atmosphère ambiante (de Gouw and Warneke, 2007). L'ensemble de cette instrumentation était connecté à un *inlet* commun équipé d'une tête $PM_{2.5}$ (Annexe II-1) assurant l'arrivée de l'air extérieur à un débit de 1 $m^3 h^{-1}$.

Un **aéthalomètre** (Magee Scientific, model AE-31, 7λ, LSCE), relié à une ligne indépendante équipée d'un cyclone $PM_{2.5}$, a été ajouté à ce dispositif pour la campagne de Grenoble. Cet instrument permet la mesure du *Black Carbon* via la mesure de l'absorbance de l'aérosol à 7 longueurs d'ondes différentes.

AtmoPACA à Marseille et ASCOPARG à Grenoble assuraient la mesure des polluants réglementés : **SO_2, O_3, NO_X, CO, PM_{10} et $PM_{2.5}$**. La concentration massique de l'aérosol (PM10 et PM2.5) a été déterminée par **TEOM** (Tapered Element Oscillating Microbalance) et **TEOM-FDMS** (FDMS = Filter Dynamic Measurement System) permettant de corriger de

la fraction volatile de l'aérosol. Les paramètres météorologiques locaux (T, HR, vitesse et direction du vent) étaient également suivis.

2.2.2.2. Echantillonnage de l'aérosol

L'échantillonnage de l'aérosol a été mise en œuvre dans le cadre spécifique de cette thèse en collaboration avec le LCME et le LGGE. Ainsi, un large parc de préleveurs a été déployé au cours des deux campagnes (tableau II-1). Il regroupe globalement 5 préleveurs grand-volume (HiVOL : 30 m^3 h^{-1}, DIGITEL modèle DA-80H ou assimilés) et 4 préleveurs bas-volume (LowVOL : 1 à 2 m^3 h^{-1}) tous équipés de tête $PM_{2.5}$ et assurant la collecte de l'aérosol sur une base de 12h de prélèvements (05:00 TU-17:00 TU à Marseille et 06:30 TU-18:30 TU à Grenoble).

Dans le cas des prélèvements HiVOL, l'aérosol a été collecté sur des filtres quartz (Whatman QMA, 150 mm de diamètre). Un des préleveurs HiVOL était équipé d'un dénudeur HiVOL (HFAD, (Albinet et al., 2011)) récemment mis au point et en cours de validation, permettant de réduire les artefacts de prélèvement induits principalement par l'adsorption des composés gazeux sur les filtres et par la dégradation des composés organiques échantillonnés suite à leur réaction avec les oxydants atmosphériques. Trois préleveurs bas-débit ont collecté l'aérosol sur des filtres quartz (Whatman QMA, 47 mm de diamètre). Le préleveur bas-débit restant a été utilisé pour des prélèvements sur des filtres téflon (Zefluor, 47 mm de diamètre). Ces derniers sont dédiés à l'analyse des ions, particulièrement l'analyse du sodium irréalisable sur filtres quartz.

En outre, des échantillons on été prélevés à l'aide d'un impacteur en cascade à 13 étages (LPI : Low Pressure Impactor) de type Dekati mise en œuvre par le LGGE à un débit de 30 L min^{-1}, sur une base de 24h (heure début = 05:00 TU à Marseille et 06:30 TU à Grenoble). Des filtres quartz (Whatman QMA, 25 mm de diamètre) on été utilisés pour assurer ces prélèvements qui ont servi à la mesure de la distribution granulométrique de l'OC et de l'EC. L'ensemble des filtres quartz (bas-débit, haut-débit et impacteur) ont été préalablement conditionnés pendant 3h à 550°C afin de réduire les éventuels contaminants organiques. Après échantillonnage, les filtres sont emballés dans du papier aluminium et scellés dans des gaines en polyéthylène. Ils sont conservés à -18°C jusqu'à leur analyse. Des blancs filtres ont également été préparés en suivant la même procédure décrite ci-dessus. Pour chaque campagne et par chaque préleveur haut volume, 6 blancs ont été préparés.

2.3. Caractérisation offline de l'aérosol

Dans cette thèse, les donnés obtenues par les analyses offline ont été notamment utilisés pour appréhender les processus et sources entrant en jeu dans l'émission, la formation et l'évolution de l'aérosol organique. Une grande partie de ces analyses, celles présentées ci-dessous, a été réalisée au sein des laboratoires partenaires du projet FORMES. La **spéciation moléculaire** et **l'analyse fonctionnelle** de l'aérosol organique, au cœur de ce travail sont détaillées dans la partie II du chapitre II.

2.3.1. Carbone organique (OC) et carbone élémentaire (EC) (LGGE, Grenoble)

La détermination globale de la matière carbonée dans l'aérosol a été effectuée par la mesure simultanée de l'OC (carbone organique) et de l'EC (carbone élémentaire) à l'aide d'une méthode thermo-optique par transmission décrite par Birch and Cary (1996). Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE, Grenoble), par l'intermédiaire d'un instrument Sunset Lab (Birch and Cary, 1996). Deux programmes de températures ont été utilisés : EUSAAR2 (Cavalli et al., in press) et NIOSH (Schmid et al., 2001).

L'OC et l'EC ont été analysés sur un poinçon d'une superficie de 1.5 cm^2 préalablement prélevé sur les échantillons collectés à l'aide de l'échantillonneur grand-volume mais également sur les échantillons prélevés à l'aide de l'impacteur en cascade à 13 étages. L'homogénéité du dépôt de l'aérosol sur la surface du filtre a été préalablement vérifiée par l'analyse de 3 poinçons (1.5 cm^2) prélevés à différents endroits de la surface impactée d'un même échantillon (Jaffrezo et al., 2005). Cette étude, effectuée sur un ensemble de 30 filtres, indique une excellente reproductibilité, la variabilité des résultats étant inférieure à 3%. Les blancs filtres correspondent à un signal d'OC de 0.05 µg C m^{-3} et d'EC de 0.005 µg C m^{-3} pour un échantillon de 360 m^3 d'air, soit 1% des concentrations rencontrées dans l'atmosphère (Jaffrezo et al., 2005).

2.3.2. Composition élémentaire (LGIT, Grenoble)

Une cinquantaine de métaux et éléments traces ont été mesurés en partenariat avec le Laboratoire de Géophysique Interne et Technophysique (LGIT, Grenoble). L'analyse est réalisée par ICP-MS après extraction par attaque acide suivant la méthode développée par Chauvel et al. (2010). Brièvement, les échantillons sont dissous dans un mélange concentré de HF et HNO_3. Après l'évaporation du solvant, des quantités connues de 5 éléments (Be, Ge, In, Tm and Bi) sont ajoutées aux échantillons et l'ensemble est dilué dans 2 mL d'une solution de

HNO_3 à 2%. Les solutions obtenues sont par la suite analysées par ICP-MS (Agilent 7500ce). Les concentrations sont calculées par rapport à un matériel référence de type BR (Chauvel et al., 2010).

2.3.3. Composition ionique, carbone organique hydrosoluble (WSOC), HULIS et anhydrides de monosaccharides (LGGE, Grenoble)

L'ensemble des analyses présentées dans cette section a été réalisé au LGGE (Grenoble). Afin d'effectuer ces analyses, une fraction d'une superficie de 11.34 cm^2 est prélevée sur les échantillons collectés à l'aide de l'échantillonneur grand-volume puis extraite par agitation vortex dans 15 mL d'eau ultra-pure (Elga®), pendant 30 min. Ces extraits aqueux permettent l'analyse de la composition ionique, de la fraction hydrosoluble de l'aérosol carboné (WSOC), des HULIS hydrosolubles (Hydrosoluble HUmic LIke Substances) et du levoglucosan (tableau II-1).

L'analyse de la fraction ionique particulaire a été réalisée par chromatographie ionique, suivant la technique décrite par Jaffrezo et al. (1998). La séparation des cations est effectuée sur une colonne Dionex DX100 et celle des anions sur une colonne Dionex DX500 (Jaffrezo et al., 1998). La quantification de ces espèces est accomplie par détection conductimétrique. L'analyse des cations permet la quantification de l'ammonium, du potassium, du magnésium et du calcium. L'analyse des anions permet la quantification du chlorure, du nitrate, du sulfate et d'acides organiques de faible masse moléculaire tel l'acide oxalique (Jaffrezo et al., 1998). Ces ions sont les ions majeurs présents dans les particules atmosphériques et entrent pour une grande part dans le bilan de masse. Les blancs filtres correspondent à une valeur comprise entre 0.01 et 0.04 µg m^{-3} en ions, inferieur à 8% des concentrations rencontrées dans l'atmosphère ambiante (Jaffrezo et al., 1998).

L'analyse de la fraction hydrosoluble de l'aérosol carboné (WSOC) a été réalisée sur le même extrait à l'aide d'un analyseur total de carbone organique (Jaffrezo et al., 2005). La méthode utilisée repose sur l'oxydation de la matière organique présente dans l'échantillon aqueux à l'aide d'une solution de persulfate de sodium (100 g L^{-1}) et le CO_2 résultant est mesuré par infrarouge. L'erreur globale est inferieure à 5% et les blanc filtres présentent un signal inférieur à 5% de la concentration en WSOC trouvée dans l'atmosphère (Jaffrezo et al., 2005).

Les HULIS ont été analysés suivant le protocole décrit par Baduel et al. (2009). Ils sont tout d'abord extraits du WSOC par l'intermédiaire une résine échangeuse d'anion (GE Healthcare ®, HiTrapTM DEAE FF, 0.7 cm ID × 2.5 cm length). Ensuite, la résine est lavée

avec une solution de NaOH à 0.04 M afin d'éliminer les composés neutres et les acides mono- et di-carboxyliques. La fraction restante constitue les HULIS définis d'un point de vue analytique comme la fraction polyacide hydrosoluble ; cette dernière est éluée par une solution de NaCl (0.1 M). La fraction récupérée est enfin analysée pour déterminer sa concentration en C par le même analyseur que celui utilisée pour la mesure du WSOC. La limite de détection est d'environ 0.05 µg de C HULIS m^{-3}, en considérant un volume d'air de 10 m^3 ; l'erreur globale de l'analyse est estimée inférieure à 10% (Baduel et al., 2009).

La concentration des anhydrides de monosaccharides (galactosan, mannosan et levoglucosan) a également été déterminée par chromatographie liquide couplée à une ionisation electrospray/spectrométrie de masse tandem (LC-ESI-MS^2), suivant la méthode décrite dans Piot et al. (manuscrit en préparation). La séparation est effectué sur une colonne échangeuse d'anion Carbopac PA–1 (Dionex, 0.4 cm ID × 25 cm length) couplée à une pré-colonne Carbopac PA–1 (Dionex, 0.4 cm ID × 5.0 cm length) à l'aide d'une solution de NaOH à 0.5 mM. Le détecteur utilisé est une ESI-3D quadrupole-ion trap-MS (LCQ Fleet MS, Thermo Fisher Scientific), opérant en mode négatif. La reproductibilité de ces analyses est comprise entre 5 et 10% et la limite de détection est d'environ 3 ng m^{-3} (Piot et al., in prep).

2.3.4. Radiocarbone (^{14}C) (LMC14, Gif sur Yvette)



Figure II-3 : Matériel utilisé pour la mesure des niveaux de ^{14}C dans l'aérosol carboné. Source : http://www-lmc14.cea.fr/

Les mesures de radiocarbone ont été réalisées au LMC14 (CEA-CNRS, Gif sur Yvette). Brièvement, ces mesures sont accomplies sur une fraction de filtre renfermant

l'équivalent de 1 mg de carbone. Ces échantillons sont brûlés en présence d'environ 500 mg d'oxyde de cuivre et d'un fil d'argent pendant 4 heures à 900°C, afin de transformer le carbone total (OC+EC) en CO_2. Le CO_2 obtenu est ensuite réduit en carbone (C) par H_2 en présence de poudre de fer à 600°C. Le mélange Fe et graphite est pressé sous 10 bars dans le trou de diamètre 1mm d'une cathode en aluminium. Cette cathode est ensuite introduite dans la source d'ions. L'activité en ^{14}C de l'échantillon est calculée en comparant les intensités mesurées séquentiellement des faisceaux de ^{14}C, ^{13}C et ^{12}C avec ceux de standards de CO_2 préparés à partir de l'acide oxalique. Cette activité est exprimée en pourcentage de carbone moderne (pMC, *percent modern carbon*).

2.3.5. Mesure des PAH par HPLC/UV fluorescence (LCME, Chambéry)

L'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) a également été réalisée par chromatographie liquide haute performance (HPLC) couplée à la détection par fluorescence suivant la méthode décrite dans (Besombes et al., 2001). Ces analyses sont effectuées au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME, Chambéry).

Partie II

Analyse de la matière organique particulaire :

Spéciation moléculaire et groupements fonctionnels

Cette partie détaille les procédures analytiques développées et mises en œuvre directement dans le cadre de ce travail. Elles sont relatives à la **spéciation moléculaire de la matière organique particulaire** et à la détermination **des groupements fonctionnels** portés par les molécules organiques.

Les 2 types d'analyse ont été réalisés sur les filtres quartz (Whatman QMA, 150 mm de diamètre) collectés au cours des campagnes FORMES sur un pas de temps de 12h par un préleveur HiVOL (30 m^3 h^{-1}). Au total, 36 filtres (30 échantillons + 6 blancs) ont été analysés pour chaque campagne. Les 2 types d'analyse ont été effectués sur le même filtre : ¾ de la surface pour la spéciation moléculaire et ¼ pour l'analyse des groupements fonctionnels. Chaque filtre et fraction de filtre après découpe est pesé afin de déterminer la fraction exacte de l'échantillon analysé par chaque méthode (précision ±1µg).

En outre, ces 2 méthodes ont été appliquées à des échantillons collectés à l'émission dans le tunnel Prado-Carénage à Marseille. Cette étude était destinée à la caractérisation des émissions véhiculaires spécifiques du parc automobile français. Les détails relatifs à cette expérience sont présentés dans le chapitre III, Partie 1.

1. Spéciation moléculaire de l'aérosol organique

La spéciation moléculaire de l'aérosol organique est effectuée selon la méthodologie préconisée par le DRI[3] (DRI, 2003) utilisant une analyse par chromatographie gazeuse couplée à une détection par spectrométrie de masse (GC/MS).

L'ensemble de la procédure analytique est synthétisé figure II-4. L'analyse est effectuée sur des extraits liquides obtenus suite à une extraction liquide-solide des filtres quartz, suivi par une étape de pré-concentration. Une étape de dérivation a été mise au point pour l'analyse des composés organiques oxygénés portant des fonctions hydroxyles (alcools ou acides carboxyliques).

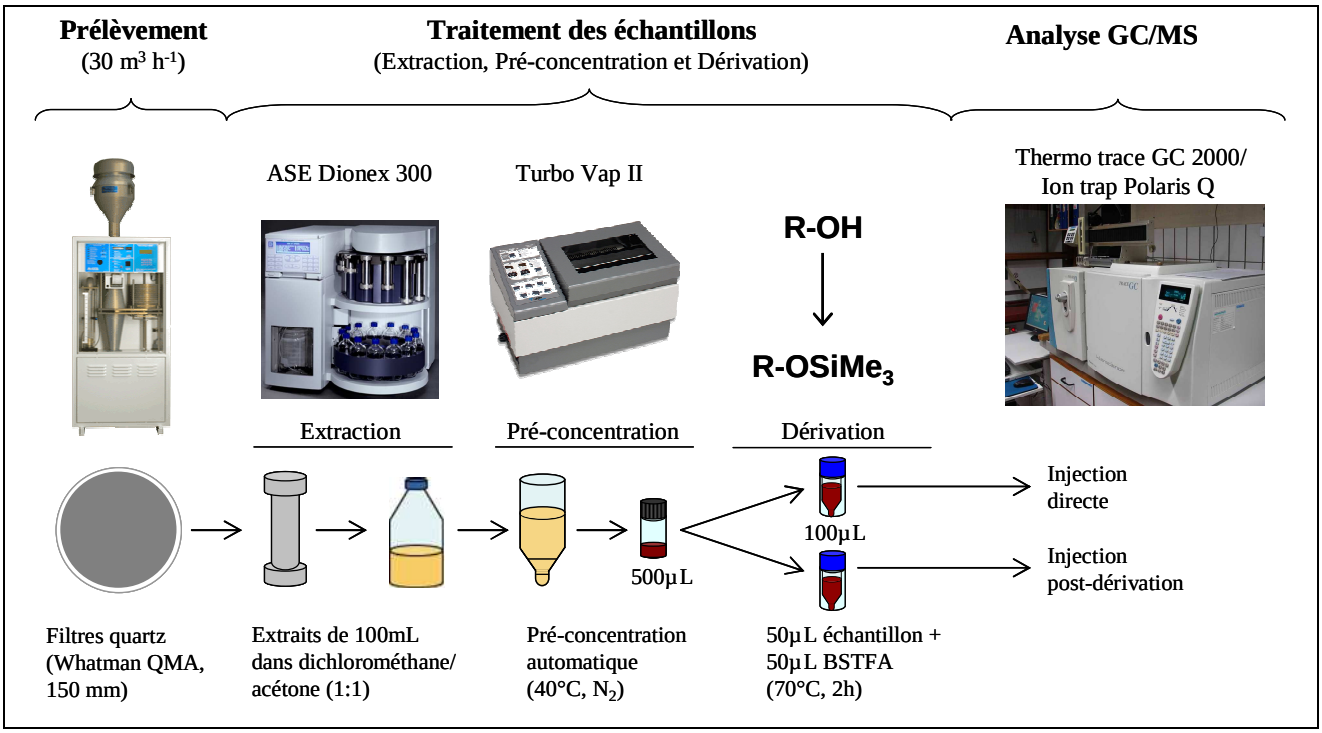


Figure II-4 : Chaine analytique utilisée pour la spéciation de la matière organique particulaire.

1.1. Traitements des échantillons

Le traitement d'échantillon consiste en trois étapes : l'extraction, la pré-concentration et la dérivation. La méthode d'analyse en GC/MS étant basée sur une quantification par étalonnage interne, une quantité connue (équivalente à 15 nmoles soit 30 µL d'une solution à 500 µM) de standards internes deutérés est déposée sur les filtres préalablement à l'extraction. Le D_{50}-tetracosane ($C_{24}D_{50}$, un alcane deutéré) est utilisé comme étalon interne pour les

[3] DRI: Desert Research Institute, U.S.

composés analysés directement et le D_6-cholestérol ($C_{24}H_{40}D_6O$, un alcool subissant l'étape de dérivation) est utilisé comme étalon interne pour la quantification des composés dérivés.

1.1.1. Extraction des échantillons

Les filtres sont extraits à l'aide d'un mélange de dichlorométhane (DCM):acétone (1:1) en utilisant un Accelerated Solvent Extractor (ASE Dionex 300), à 100 °C et à 100 bars pendant 5 min (static time). Le volume des cellules d'extraction est de 66 mL. Ces paramètres imposent un volume d'échantillons final d'environ 100 mL. Les cellules d'extraction sont nettoyées par une extraction à vide (sans filtres), préalablement à chaque extraction d'échantillons.

1.1.2. Pré-concentration des extraits

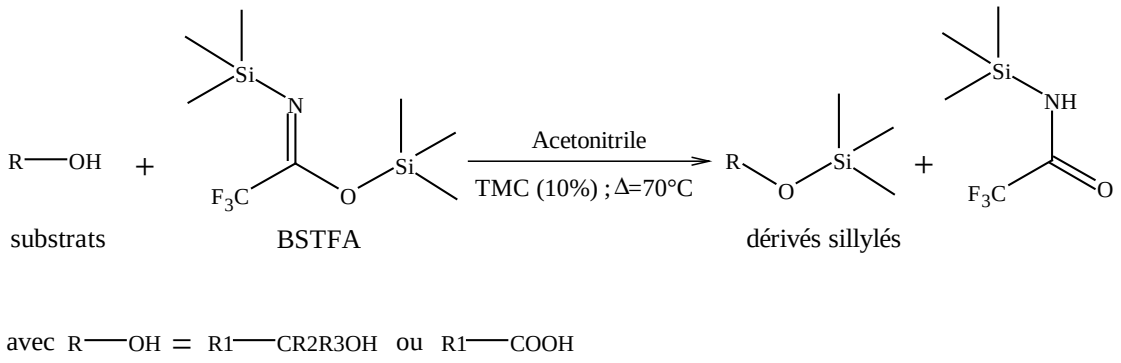
Les extraits obtenus sont soumis à une pré-concentration automatique à l'aide d'un concentrateur (Turbo Vap II, cellule de 500 µL) utilisant un flux d'azote combiné à un chauffage au bain marie à 40°C. Le volume final des extraits est de 500µL. Au cours du processus de concentration les parois internes des cellules sont rincées régulièrement avec les solvants d'extraction pour limiter les pertes par adsorption aux parois. Quand le volume des extraits est d'environ 1 mL, 600 µL d'acétonitrile sont ajoutés afin d'opérer un changement de solvant. L'acétonitrile est, en effet, beaucoup moins volatil (T_{eb}=82°C) que les solvants d'extraction composés d'acétone (T_{eb}=52°C) et DCM (T_{eb}=40°C). Les mélanges de ces différents solvants ne présentant pas d'azéotrope le solvant final de l'extrait est donc l'acétonitrile.

L'acétonitrile a été choisi comme solvant d'analyse pour trois raisons : 1) son aptitude de solubiliser un grand éventail de composés couvrant une large gamme de polarité, 2) sa non-agressivité envers la colonne chromatographique et 3) sa basicité et sa polarité qui sont adaptées à la réaction de dérivation.

1.1.3. Dérivation des alcools et des acides

L'analyse directe des alcools et des acides en GC/MS est impossible à cause de leur polarité et leur faible pression de vapeur. L'analyse de tels composés passe donc par une étape de dérivation réduisant leur polarité et augmentant leur volatilité. Parmi les réactions de dérivation communément utilisées, la réaction avec le BSTFA (N,O-Bis (trimethylsilyl)trifluoroacetamide) catalysée par 10% de trimethyl-chlorosilane (TMC) permet l'analyse simultanée des composés portant des fonctions hydroxyles et carboxyles. Cette

réaction convertit les alcools et les acides carboxyliques en leurs éthers et esters sillylés (dénommés « dérivés sillylés ») correspondants, selon la réaction suivante :



avec R—OH = R1—CR2R3OH ou R1—COOH

Figure II-5 : Réaction de dérivation des alcools et des acides avec le BSTFA convertissant les fonctions hydroxyles (–OH) en dérivés syllilés ($–OSiMe_3$) (Yu et al., 1998).

La réaction de syllilation est favorisée à haute température (T=70°C (Huang et al., 2010)) et dans un solvant polaire, aprotique et à caractère basique (Kinani et al., 2008) tel l'acétonitrile (la pyridine, l'acétone ou autre). Deux paramètres susceptibles d'influencer cette réaction ont été testés, il s'agit du temps de réaction et de la quantité de dérivant (Kinani et al., 2008).

Trois expériences de cinétique ont été réalisées en faisant varier le volume de BSTFA. Ces expériences consistent à mélanger 100 µL d'une solution contenant un mélange de composés (substrats) à 100 µM chacun dans l'acétonitrile avec 50 µL (ExpI), 100 µL (ExpII) et 150 µL (ExpIII) de BSTFA. Les substrats comprennent des composés ayant différents fonctions chimiques et incluant l'acide pinonique (1 fonction carbonyle + 1 fonction carboxyle), l'acide phthalique (2 fonctions carboxyles), le lévoglucosan (3 fonctions hydroxyles), l'acide stéarique (1 fonction carboxyle), le cholestérol (1 fonction hydroxyle), le stigmasterol (1 fonction hydroxyle). Le D_{50}-tetracosane qui ne subit pas de dérivation, a été ajouté comme étalon interne afin de corriger de la variation du volume injecté. Chacune des expériences a été répétée trois fois. Ainsi, les points dans la figure II-6 représentent les réponses relatives moyennes et les bars d'erreurs représentent les écarts types sur ces moyennes.

Comme le montre la figure II-6, le temps de réaction n'a pas un effet très significatif sur la réaction de dérivation qui parait être instantanée. Il faut noter que le point à 0h correspondant à une injection immédiate du mélange réactionnel sans chauffage préalable montre une variabilité plus importante et une réponse relativement plus faible que les autres points. Ceci peut être lié une inhomogénéité dans le mélange réactionnel entre le BSTFA et

les substrats. Ainsi, le temps de dérivation a été fixé à 1 h 30 min, permettant l'homogénéisation du mélange réactionnel. Ce temps est habituellement utilisé pour ce type d'analyse (Yu et al., 1998;Kinani et al., 2008;Kourtchev et al., 2008;Kourtchev et al., 2009;Huang et al., 2010).

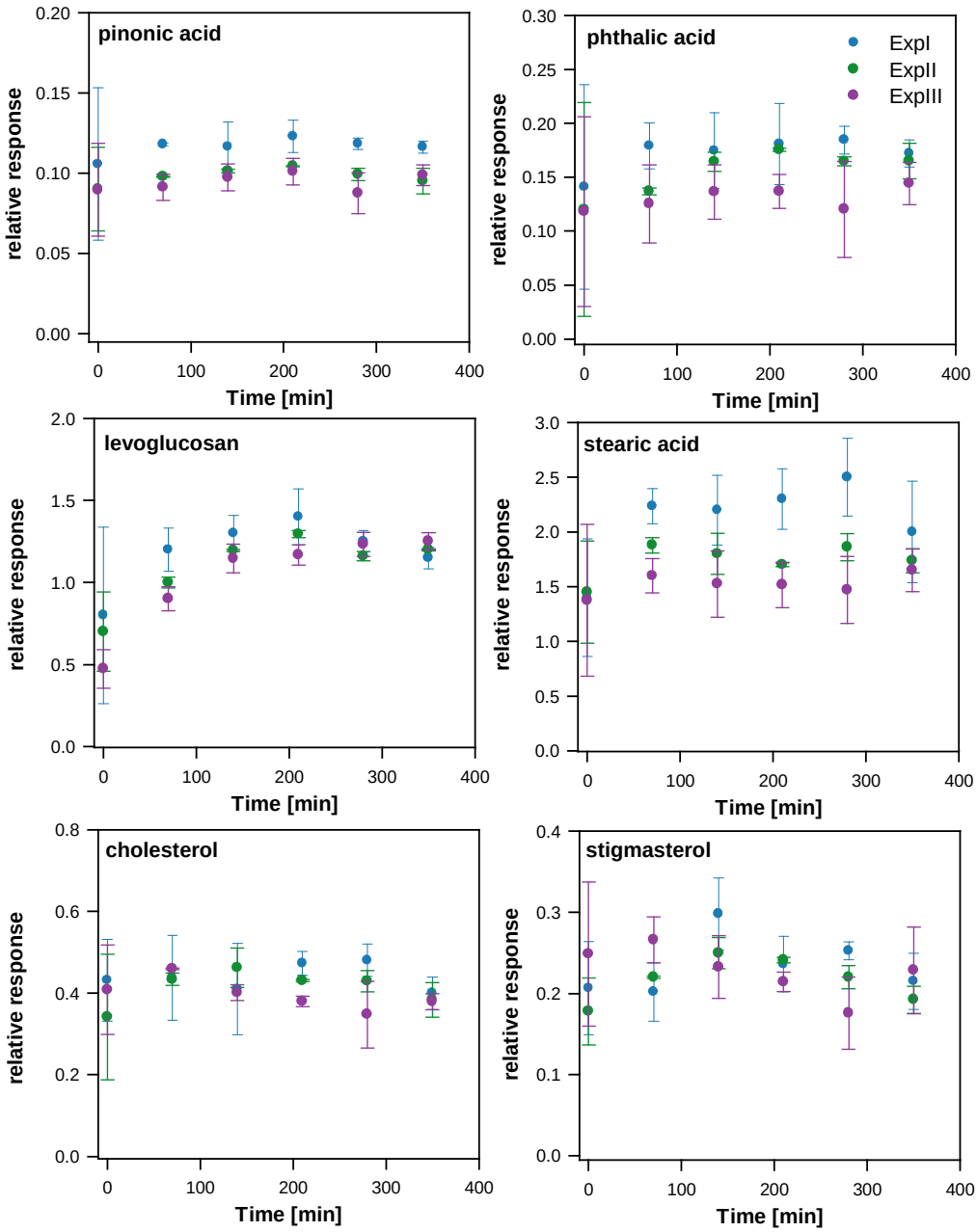


Figure II-6 : Cinétique de la dérivation des composés standards (acide pinonique, acide phthalique, acide stéarique, cholestérol, stigmasterol et lévoglucosan) en mélange à 100 µM dans l'acétonitrile avec le BSTFA. Les réponses relatives désignent les signaux des composés normalisés par rapport à celui du D_{50}-tetracosane. Trois expériences ont été effectuées : ExpI = substrats (100 µL) + BSTFA (50 µL), ExpII = substrats (100 µL) + BSTFA (50 µL) et ExpIII = substrats (100 µL) + BSTFA (150 µL). Chacune des expériences a été répétée trois fois. Ainsi, les points représentent les réponses relatives moyennes et les bars d'erreurs représentent les écarts types sur ces moyennes.

La quantité du dérivant semble également ne pas avoir un effet très significatif sur la réponse des différents substrats. Néanmoins, une tendance de réponses plus faibles associées à une quantité plus élevée de BSTFA est observée notamment dans le cas de l'acide pinonique et stéarique. Mis à part le point à 0 h, l'erreur relative sur les réponses moyennes des différents composés à différents temps de réaction et pour les différentes expériences est comprise entre 2 et 20%. Cette erreur est la plus faible dans le cas de l'ExpII. En conséquence, la quantité de dérivant ajoutée a été fixée à 100µL pour 100µL de solutions de substrats dans l'acétonitile.

La stabilité des dérivés syllilés a été également testée en analysant des solutions dérivées après plusieurs heures après la dérivation. La conservation a été réalisée à température ambiante pour simuler les conditions lors des temps d'attente avant analyse sur le passeur d'échantillons. Ces dérivés syllilés ne montrent aucune dégradation même après 24 h de conservation.

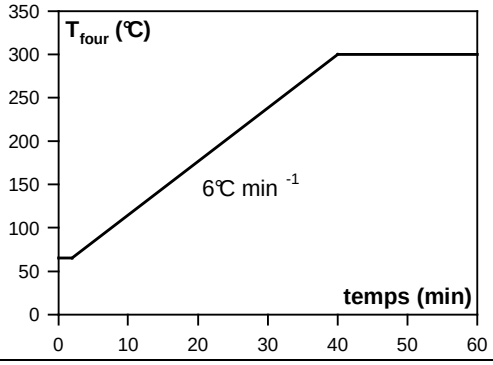
Par conséquent, préalablement à l'analyse de chaque échantillon, les extraits concentrés (500µL) sont divisés en deux fractions. La première fraction est injectée directement dans la GC alors que la seconde subit la dérivation au BSTFA. La réaction de dérivation est effectuée à 70°C pendant 1 h 30 min en ajoutant un volume de BSTFA équivalent à celui de l'extrait. Les solutions dérivées sont analysées dans un délai de 24 heures après la dérivation.

1.2. Analyse GC/MS

1.2.1. Principe et conditions opératoires

La fraction non-dérivée et la fraction dérivée sont analysées dans les mêmes conditions (tableau II-2). Les analyses s'effectuent par chromatographie en phase gazeuse (Thermo Trace GC 2000) couplé à un spectromètre de masse (Polaris Q à trappe d'ions équipé d'un module d'ionisation externe opérant par impact électronique à 70 eV). La GC est équipé d'une colonne capillaire TR-5MS (30 m de longueur × 0.25 mm diamètre intérieur × 0.25 µm épaisseur film). Des aliquotes de 2µL sont injectés en mode split à une température de 280°C. Cette température offre une détection optimale de la majorité des composés analysés ; un exemple de l'optimisation de la température de l'injecteur est représenté dans l'Annexe II-2. Le programme de la température du four de la GC consiste en un palier de 2 min à 65°C, une rampe de température de 6°C min^{-1} jusqu'à 300°C, suivi d'un palier isotherme à 300°C pendant 20 min. En conséquence, le temps d'analyse est d'environ 70 min.

Tableau II-2 : Caractéristiques techniques et paramètres analytiques maintenus en GC/MS pour l'analyse de la fraction dérivée et non-dérivée.

Chromatographie gazeuse (Thermo Trace GC 2000) munie d'un passeur automatique d'échantillons (Pal system, CTC analytics)	
colonne capillaire	TR-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm)
volume d'injection	2 µL
température d'injection	280°C
mode d'injection	split ratio : 1/50
gaz vecteur	Helium 1mL min^{-1}
température de la ligne de transfert	300°C
programmation de température du four	
Spectometre de masse à trappe d'ions (Polaris Q)	
mode d'ionisation	Ionisation électronique (EI, 70ev)
température de la source	220°C
fréquence de balayage	2 s^{-1}
intervalle de mass (m/z)	50-500 uma

Le spectromètre de masse balaye un intervalle de m/z compris entre 50 et 500 uma avec une fréquence de balayage de 2 s^{-1}. Ce paramètre a été optimisé afin d'avoir une détection plus résolue (Annexe II-2).

1.2.2. Identifications des composés organiques particulaires

Au total, une cinquantaine de standards ont été injectés individuellement ou en mélange (2 à 4 composés) afin de pouvoir identifier les temps de rétention et les fragments (m/z) principaux des composés analysés avec et sans dérivation préalable. Ces standards ont permis l'identification et la quantification de 110 composés organiques particulaires.

1.2.2.1. Injection directe

La figure II-7 présente 4 exemples de chromatogrammes obtenus suite à l'injection directe de différents échantillons : un blanc, un échantillon prélevé à l'émission dans le tunnel Prado-Carénage, un échantillon de Marseille (été) et un échantillon de Grenoble (hiver). Quelques centaines de pics chromatographiques absents des blancs et correspondant à au moins un composé peuvent être observés.

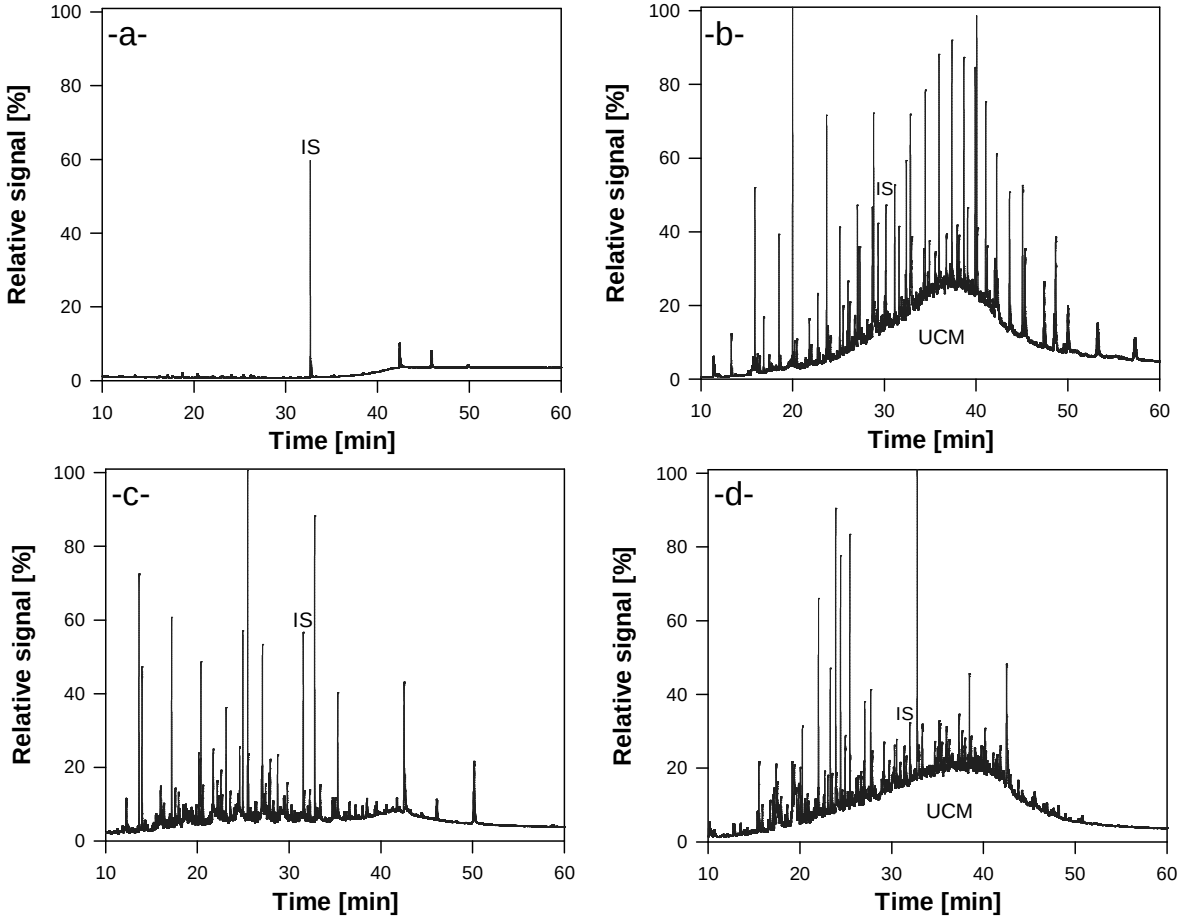


Figure II-7 : Chromatogrammes en TIC (Total ion current) d'échantillons injectés sans dérivation préalables : a- Blanc, b- émissions véhiculaires (tunnel Prado-Carénage, Marseille), c- Marseille, été et d- Grenoble, hiver. IS=standard interne (D_{50}-tetracosane) et UCM=unresolved complexe mixuture. Le signal a été normalisé par rapport au signal maximal.

Chaque chromatogramme est toutefois différent, reflétant les caractéristiques propres des différents environnements étudiés. Dans les échantillons de tunnel et ceux de Grenoble la ligne de base forme une large bosse (*hump*) sous-jacente aux pics résolus (R). Cette bosse représente un mélange de composés non-résolus chromatographiquement (UCM pour « *unresolved complexe mixuture* ») caractéristique d'un aérosol carboné issu de la combustion de fuel fossile (Schauer et al., 1999b). Peu d'informations existent sur la nature exacte de ces composés, mais on suppose qu'ils sont constitués principalement d'hydrocarbures ramifiés et cycliques en quantité de trace inséparables individuellement mais dont la quantité globale excède celle des composés résolus (Schauer et al., 1999b). A titre d'exemple, dans le cas de l'échantillon du tunnel, le rapport entre les composés non-résolus et des composés résolus est approximativement égal à 8 (UCM : R ~ 8).

Tableau II-3 : Composés analysés sans dérivation préalable en GC/MS.

Famille chimique	Composés	MM[‡] (g mol^{-1})	RT[§] (min)	Pics caractéristiques	Principales sources
alcanes linéaires	n-nonadecane*	268	25.87	71, 57, **85**, 99, 113	Emissions biogéniques primaires : cires végétales[1,2] (prédominance des alcanes à chaine ayant un nombre de carbone impair). Emissions anthropiques primaires (pas de parité) : émissions véhiculaires (C18-C29)[3], débris de pneus (C28-C40)[4], bougies et combustion de biomasse (C18-C26)[5].
	n-eicosane[a]	282	27.51	71, 57, **85**, 99, 113	
	n-heneicosane[a]	296	29.07	71, 57, **85**, 99, 113	
	n-docosane*	310	30.56	71, 57, **85**, 99, 113	
	n-tricosane*	324	32.00	71, 57, **85**, 99, 113	
	n-tetracosane[a]	338	33.39	71, 57, **85**, 99, 113	
	n-pentacosane*	352	34.70	71, 57, **85**, 99, 113	
	n-hexacosane[a]	366	35.97	71, 57, **85**, 99, 113	
	n-heptacosane[a]	380	37.20	71, 57, **85**, 99, 113	
	n-octacosane*	394	38.39	71, 57, **85**, 99, 113	
	n-nonacosane[a]	408	39.52	71, 57, **85**, 99, 113	
	n-triacontane*	422	40.63	71, 57, **85**, 99, 113	
	n-hentriacontane[a]	436	41.72	71, 57, **85**, 99, 113	
	n-dotriacontane*	450	42.97	71, 57, **85**, 99, 113	
	n-tritriacontane[a]	464	44.44	71, 57, **85**, 99, 113	
	n-tetratriacontane[a]	478	46.17	71, 57, **85**, 99, 113	
	n-pentatriacontane[a]	492	48.27	71, 57, **85**, 99, 113	
	n-hexatriacontane*	506	50.82	71, 57, **85**, 99, 113	
hopanes	trisnorneohopane[b]	370	39.56	**191**	Sources principales : émissions véhiculaires (huiles imbrulées)[6,7]. Sources supplémentaires : combustion de charbon[8], émissions par les goudrons[9] et émissions industrielles[10].
	17α(H)-trisnorhopane[b]	370	40.08	**191**	
	17α(H)-21β(H)-norhopane[b]	398	41.43	**191**	
	17α(H)-21β(H)-hopane*	412	43.03	**191**, 95, 81, 67, 412, 109	
	17α(H)-21β(H)-22S-homohopane[b]	426	43.70	**191**	
	17α(H)-21β(H)-22R-homohopane[b]	426	43.88	**191**	
	17α(H)-21β(H)-22S-bishomohopane[b]	440	44.87	**191**	
	17α(H)-21β(H)-22R-bishomohopane[b]	440	45.37	**191**	
	17α(H)-21β(H)-22S-trishomohopane[b]	454	46.50	**191**	
	17α(H)-21β(H)-22R-trishomohopane[b]	454	47.05	**191**	
hydrocarbones aromatiques polycycliques (HAP)	fluoranthene*	202	29.40	**202**	Toutes sortes de combustions : combustion de biomasse, émissions industrielles, combustion de déchets, émissions véhiculaires[7,11].
	acephenanthrene[c]	202	29.86	**202**	
	pyrene*	202	30.29	**202**	
	benzo[a]anthracene*	228	35.14	**228**	
	chyrsene/triphenylene*	228	35.25	**228**	
	benzo[b,k]fluoranthene*	252	39,12	**252**	
	benzo[j]fluoranthene*	252	39,46	**252**	
	benzo-e-pyrene*	252	40.07	**252**	
	benzo-a-pyrene*	252	40.24	**252**	
	indeno[1,2,3-cd]fluoranthene[d]	276	43.87	**276**	
	indeno[1,2,3-cd]pyrene*	276	44.28	**276**	
	dibenzoanthracene*	278	44.37	**278**	
	benzo-ghi-perylene*	276	45.45	**276**	
esters de phtalates	di-isobutyl phtalate[e]	278	25.14	**149**	Utilisés comme plastifiants dans divers polymères ; émis par évaporation[12] ou lors de l'incinération[13].
	di-butyl phtalate*	278	27.10	**149**, 205, 223, 121, 105	
	benzyl butyl phtalate*	298	33.11	**149**, 91, 206, 123, 105, 65	
	bis(2-ethyl hexyl) phtalate*	390	35.32	**149**, 167, 279	
	D_{50}-tetracosane	388	32.80	66, **82**, 98	standard interne

Les fragments utilisés pour l'identification et la quantification des composés cibles sont indiqués en caractère gras.
[‡]MM=masse molaire ; [§]RT=temps de rétention ; *composés identifiés et quantifiés à l'aide de standards authentiques.
Notes de quantification (a-e) : composés quantifié en utilisant les facteurs de réponse des *surrogate* suivants : a facteur de réponse des alcanes modélisé (voir section 1.2.3. analyse quantitative), b- 17α(H)-21β(H)-hopane, c- fluorenthene, d- indeno[1,2,3-cd]pyrene et e- di-butyl phtalate.
Références (1-13) : [1](Simoneit et al., 1990) ; [2](Rogge et al., 1993c) ; [3](Rogge et al., 1993a) ; [4](Rogge et al., 1993b) ; [5](Fine et al., 2002) ; [6](Fraser et al., 1999) ; [7](Simoneit, 1999) ; [8](Zhang et al., 2008) ; [9](Rogge et al., 1997a) ; [10](Rogge et al., 1997b) ; [11](Ravindra et al., 2008) ; [12](Staples et al., 1997) ; [13](Simoneit et al., 2005).

Globalement, l'injection directe des échantillons permet la caractérisation de quatre grandes familles chimiques différentes : les alcanes linéaires, les hopanes, les PAH et les

esters de phtalates. Ces composés ont été choisis pour leur capacité à tracer les sources, leurs abondances relatives importantes et leurs effets néfastes sur la santé (ex : phtalates et PAH). Le tableau II-3 résume les principales caractéristiques des composés analysés (masse molaire, temps de rétention, pics de MS, et sources) et la figure II-8 montre un exemple de spectre de masse de composés modèles appartenant aux différentes familles chimiques.

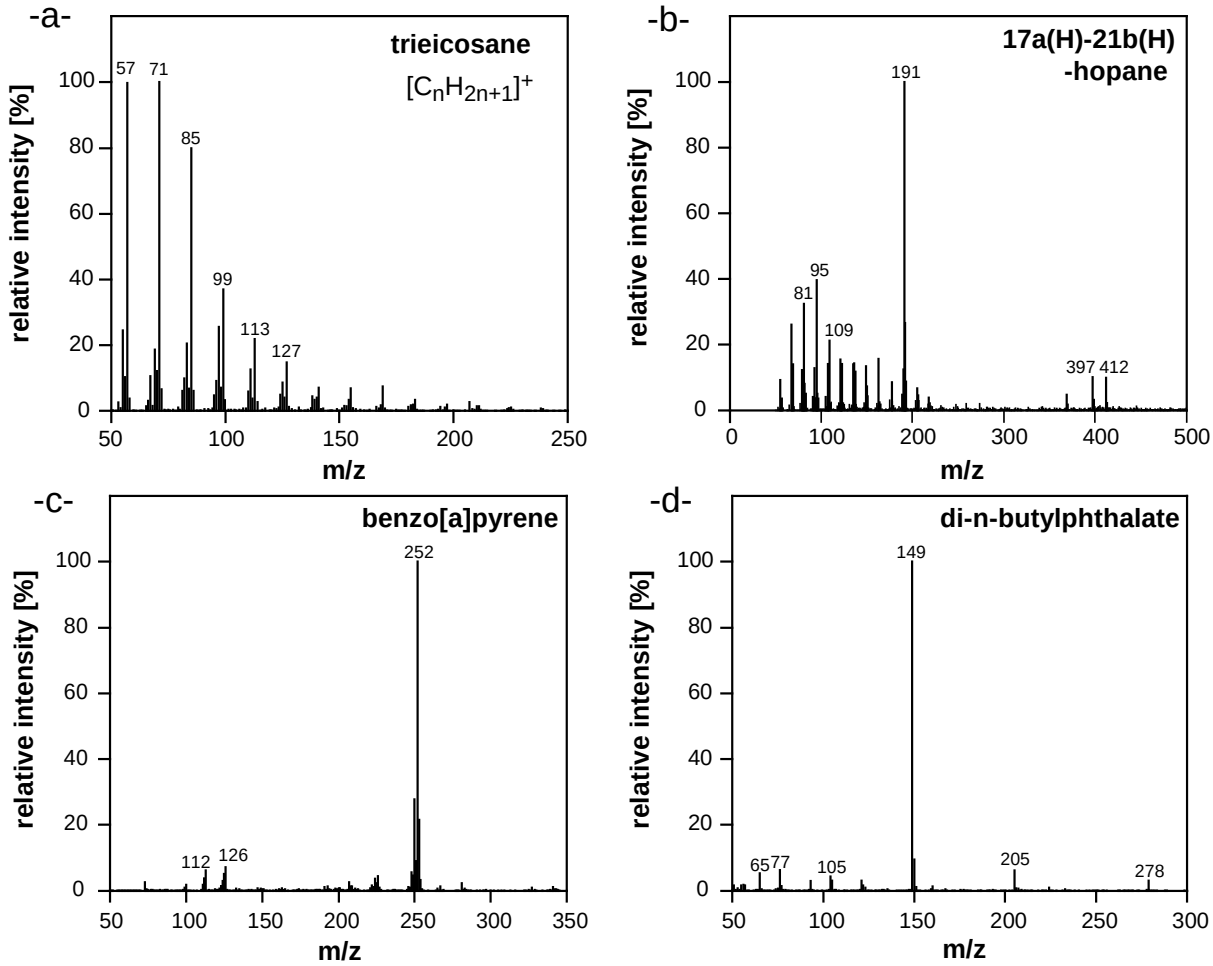


Figure II-8 : Spectres de masse de composés injectés sans dérivation préalable et appartenant à différentes familles chimiques : a- trieicosane (C23 n-alcane), b- 17α(H)-21β(H)-hopane, c- benzo[a]pyrene et d- di-n-butylphthalate.

A – Les alcanes linéaires

Une solution standard contenant un mélange de huit alcanes linéaires (n-alcanes) dont le nombre de carbone est compris entre C_{19} et C_{36} (C_{19}, C_{22}, C_{23}, C_{25}, C_{28}, C_{30}, C_{32} et C_{36} ; tableau II-3) a été injectée afin de caractériser cette famille chimique. Comme le montre la figure II-8-a et le tableau II-3, tous les n-alcanes présentent une fragmentation caractéristique en spectrométrie de masse (EI) donnant lieu à une série de fragments $[C_nH_{2n+1}]^+$.

Ainsi, pour parvenir à identifier la série d'alcane (C_{19}-C_{36}) dans les échantillons atmosphériques, l'ion m/z 85 correspondant au fragment $[C_6H_{13}]^+$ est sélectionné.

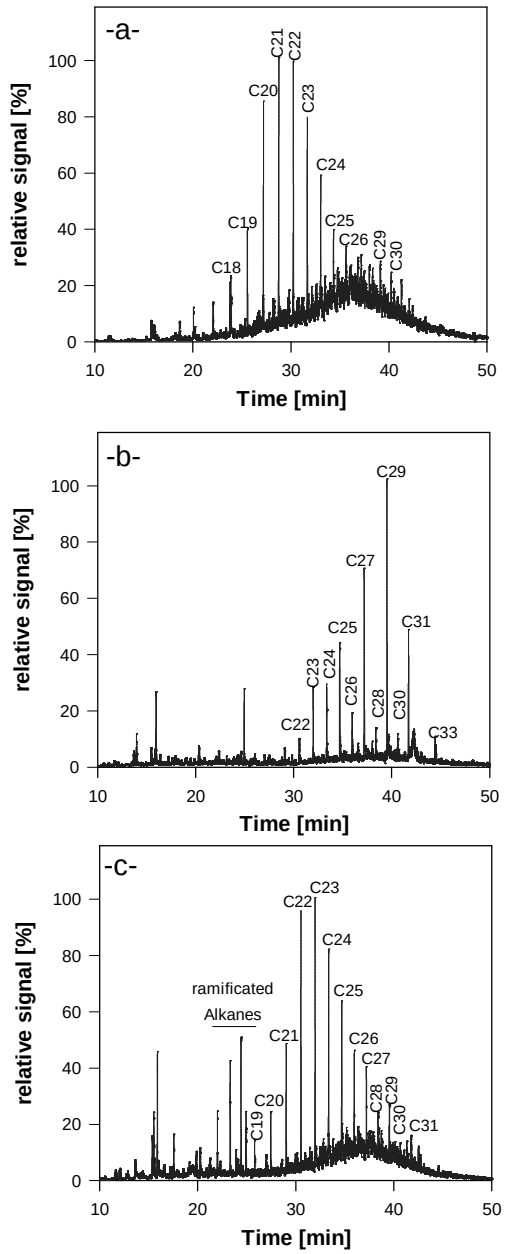


Figure II-9 : Chromatogrammes obtenus suite à la sélection de l'ion m/z 85 caractéristiques des alcanes pour des échantillons injectés sans dérivation préalables : a- émissions véhiculaires (tunnel Prado-Carénage, Marseille), b- Marseille, été et c- Grenoble, hiver.

Les pics chromatographiques obtenus sont associés par suite aux différents n-alcanes en comparant leur temps de rétention avec celui des standards préalablement injectés. Les alcanes n'ayant pas de standards authentiques sont identifiés par leur temps de rétention, proportionnel au nombre d'atomes de carbone présents dans la chaine carbonée.

Un exemple type de chromatogramme de n-alcanes (m/z 85) pour chaque environnement étudié est présenté figure II-9. Là encore, chacun de ces chromatogrammes présente une signature propre traduisant les sources de l'environnement étudié. A Marseille, les n-alcanes présentent une forte parité avec une prédominance des alcanes à nombre de carbone impair traduisant l'impact des sources biogéniques primaires. A Grenoble, la distribution des n-alcanes est très analogue à celle observée pour les émissions véhiculaires.

B – Les hopanes

Parmi les 10 hopanes identifiés dans l'aérosol ambiant et rapportés dans le tableau II-3, seul le 17α(H)-21β(H)-hopane est caractérisé par l'injection de son standard authentique. Les autres hopanes sont caractérisés par rapport à leur temps de rétention et leur distribution relative en comparant les chromatogrammes obtenus suite à la sélection du fragment m/z 191

(Figures II-8) avec des chromatogrammes reportés dans des études antérieures (Fraser et al., 1999).

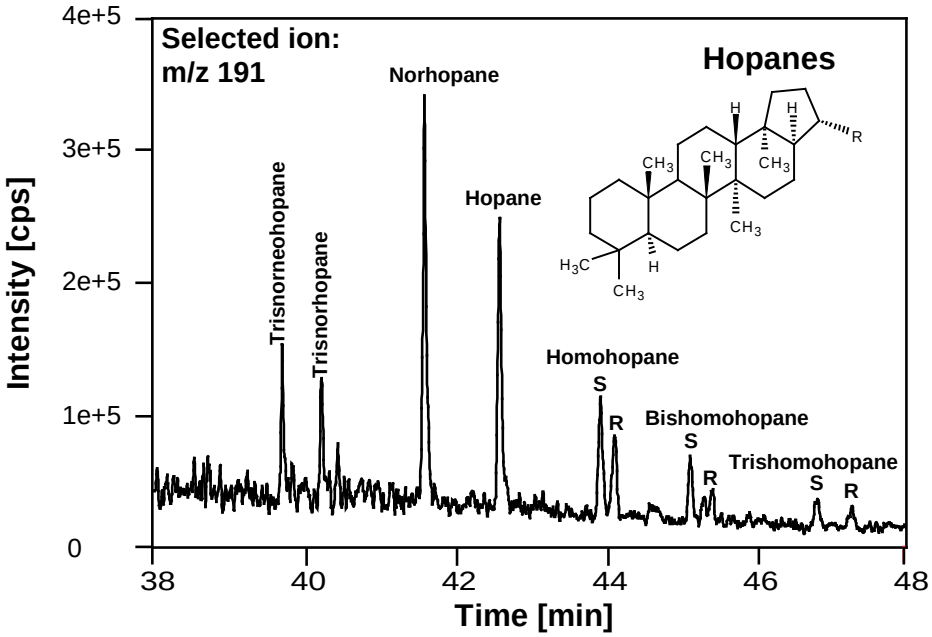


Figure II-10 : Chromatogramme caractéristique des hopanes dans un échantillon atmosphérique (Tunnel) obtenu suite à la sélection du fragment m/z 191.

C – Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH)

La caractérisation des différents PAH a été effectuée par l'injection d'une solution standard US-EPA-PAH (Supelco, 47940-U) contenant 16 PAH à 10 ppm chacun dans l'acétonitrile (Annexe II-2). Ces PAH comprennent l'acenaphthene, l'acenaphthylene, l'anthracene, le benz[a]anthracene, le benzo[a]pyrene, le benzo[b]fluoranthene, le benzo[ghi]perylene, le benzo[k]fluoranthene, le chrysene, le dibenz[a,h]anthracene, le fluoranthene, le fluorene, le indeno[1,2,3-cd]pyrene, le naphthalene, le phenanthrene et le pyrene. Parmi ces PAH, une partie est généralement reportée dans les études de spéciation de la matière organique particulaire ; il s'agit des PAH dont la masse moléculaire est supérieure à 202 g mol^{-1}. Il faut noter par ailleurs que cette liste de PAH n'est pas exhaustive et que certains PAH ont été injectés individuellement pour parvenir à leur caractérisation.

A l'image du spectre de masse du Benzo[a]pyrene présenté figure II-8, les PAH répondent principalement en spectrométrie de masse (EI) par leur ion moléculaire. Ainsi, leurs pics chromatographiques sont déterminés en se basant sur la masse moléculaire du PAH recherché (figure II-11). Pour différencier les pics des PAH ayant la même masse moléculaire, en plus de la solution standard US-EPA-PAH, des standards supplémentaires ont été injectés séparément. Il s'agit du pyrene (m/z 202), du chrysene (m/z 228), du benzo[b]fluoranthene

(m/z 252), benzo[e]pyrene (m/z 252) et de l'indeno[1,2,3-cd]pyrene (m/z 276). L'acephenanthrene (m/z 202), le perylene (m/z 252) et l'indeno[1,2,3-cd]fluoranthene (m/z 276) ont été attribué à leur pics respectives par déduction.

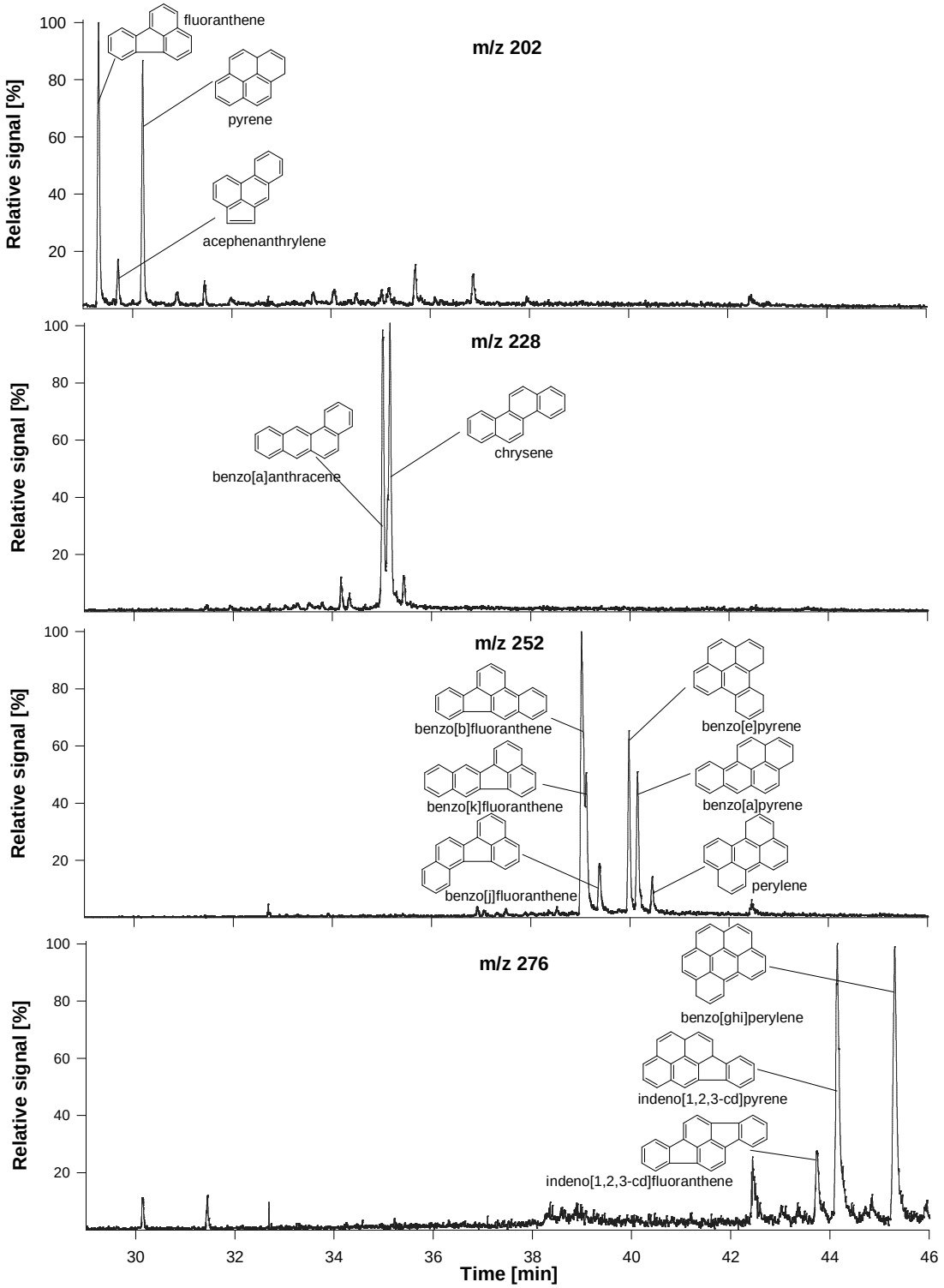


Figure II-11 : Profil chromatographique des différents PAH dans un échantillon atmosphérique (Marseille) obtenu par la sélection de leurs ions moléculaires : m/z 202, m/z 228, m/z 252 et m/z 276.

D – Les esters de phtalate

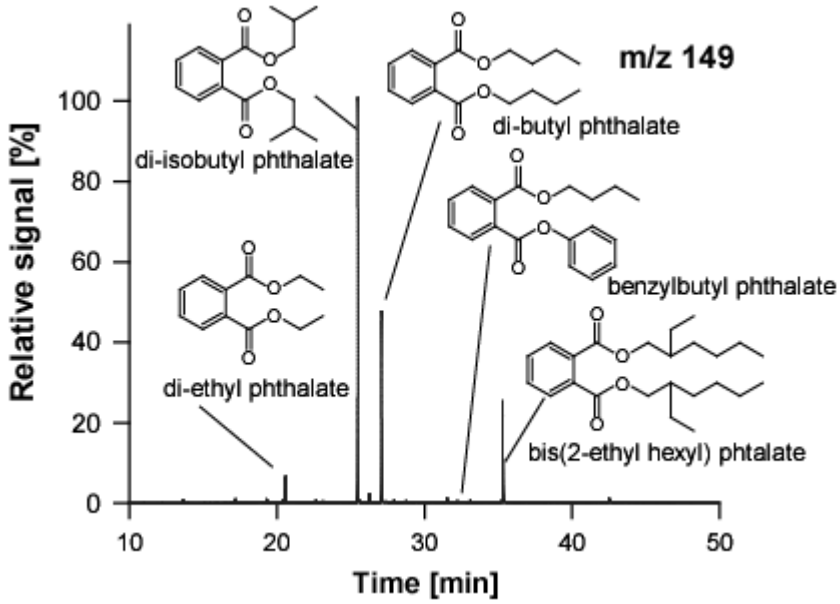


Figure II-12 : Chromatogramme caractéristique des esters de phtalate dans un échantillon atmosphérique (Marseille) obtenu suite à la sélection du fragment m/z 149.

Une série de 4 esters de phtalates, comprenant le dibutyl phtalate, le diisobutyl phtalate, le benzyl butyl phtalate et le bis(2-éthylhexyl)phtalate, a été identifiée et quantifiée dans l'aérosol atmosphérique (tableau II-3). Le diéthyl phtalate a été également observé, cependant ce composé n'a pas été quantifié eu égard à sa pression de vapeur élevée et son potentiel artefact d'adsorption. Les esters de phtalates sont identifiés en GC/MS par leur fragment majoritaire m/z 149, ce fragment étant commun à tous les esters de phtalates (figure II-12), à l'exception du diméthyl phtalate. La figure II-8 montre un exemple type de spectre de masse d'un ester de phtalate, le dibutyl phtalate, et la figure II-13 propose un mécanisme de fragmentation expliquant la formation des différents fragments observés.

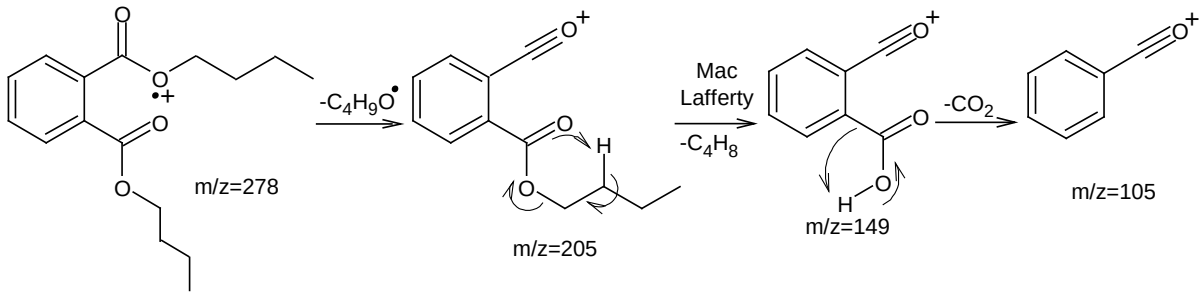


Figure II-13 : Schéma de fragmentation en EI du di-n-butylphtalate (MM=278), un exemple type des esters de phtalate.

1.2.2.2. Injection après dérivation

La figure II-14 compare les chromatogrammes obtenus suite à l'injection après dérivation de différents échantillons : un blanc, un échantillon de Marseille (été) et un échantillon

de Grenoble (hiver). Là encore, un grand nombre de pics chromatographiques est observé traduisant à la fois la complexité de l'OA et les caractéristiques propres de l'environnement étudié. Ces pics sont absents des blancs (figure II-14a).

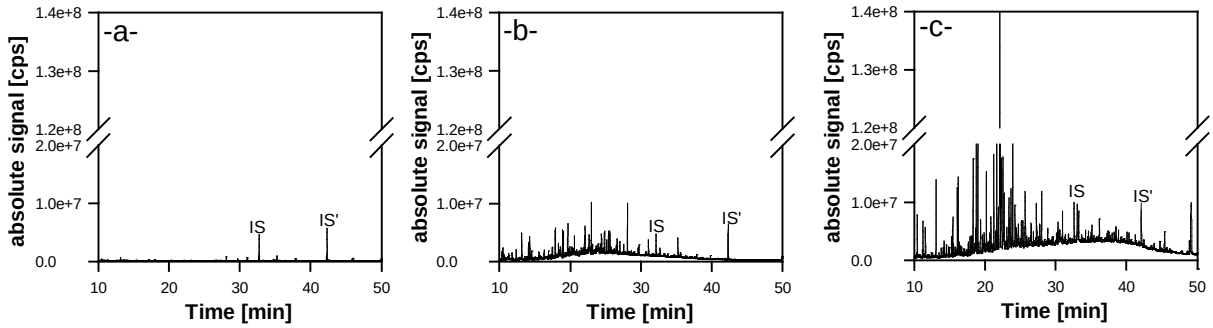


Figure II-14 : Chromatogrammes en TIC (Total ion current) d'échantillons injectés après dérivation au BSTFA : a- Blanc, b- Marseille, été et c- Grenoble, hiver. IS= D_{50}-tetracosane et IS'=D_6-cholestérol. Une coupure au niveau de l'échelle du signal a été insérée entre 2×10^7 et 12×10^7 pour montrer plus clairement les chromatogrammes de Marseille et du Blanc dont l'intensité est significativement inférieure à celle du chromatogramme type des échantillons collectés à Grenoble.

L'étape de dérivation permet la transformation des alcools et des acides en dérivés triméthylsilicium (TMS). La masse molaire d'un dérivé TMS (notée *MD*) peut être déduite à partir de la masse molaire de l'alcool ou de l'acide de départ (noté *MM*) en appliquant l'équation II-1 :

$$MD = MM + 72 \times N_{OH} \qquad \text{Eq II-1}$$

où N_{OH} est le nombre de fonctions hydroxyles (OH acide ou alcool) présentes dans la molécule.

En général, les dérivés TMS répondent intensément en spectrométrie de masse et présentent une fragmentation caractéristique offrant des informations sur la structure chimique des molécules détectées (Yu et al., 1998;Jaoui et al., 2005). Néanmoins, ces informations sont uniquement limitées à une éventuelle reconnaissance de la masse molaire du composé et de la famille chimique à laquelle il appartient. Par exemple, les schémas de fragmentation ne permettent pas, le plus souvent, de différencier entre une fonction alcool et une fonction carboxyle ou de fournir la position de la fonction hydroxyle dans la molécule (Jaoui et al., 2005). La présence de plusieurs fonctions hydroxyles au sein d'une même molécule complique, en prime, l'interprétation des spectres de masse qui renferment potentiellement des fragments résultant de l'interaction entre les différents groupements TMS (Rontani and Aubert, 2004). Par conséquent, l'identification des molécules dérivées passe inévitablement par une comparaison de leur spectre de masse et de leur temps de rétention avec ceux d'un standard authentique. Les composés ne disposant pas de standards

authentiques ont été identifiés en confrontant leur spectre de masse avec ceux reportés dans des études précédentes ou en examinant leur schéma de fragmentation.

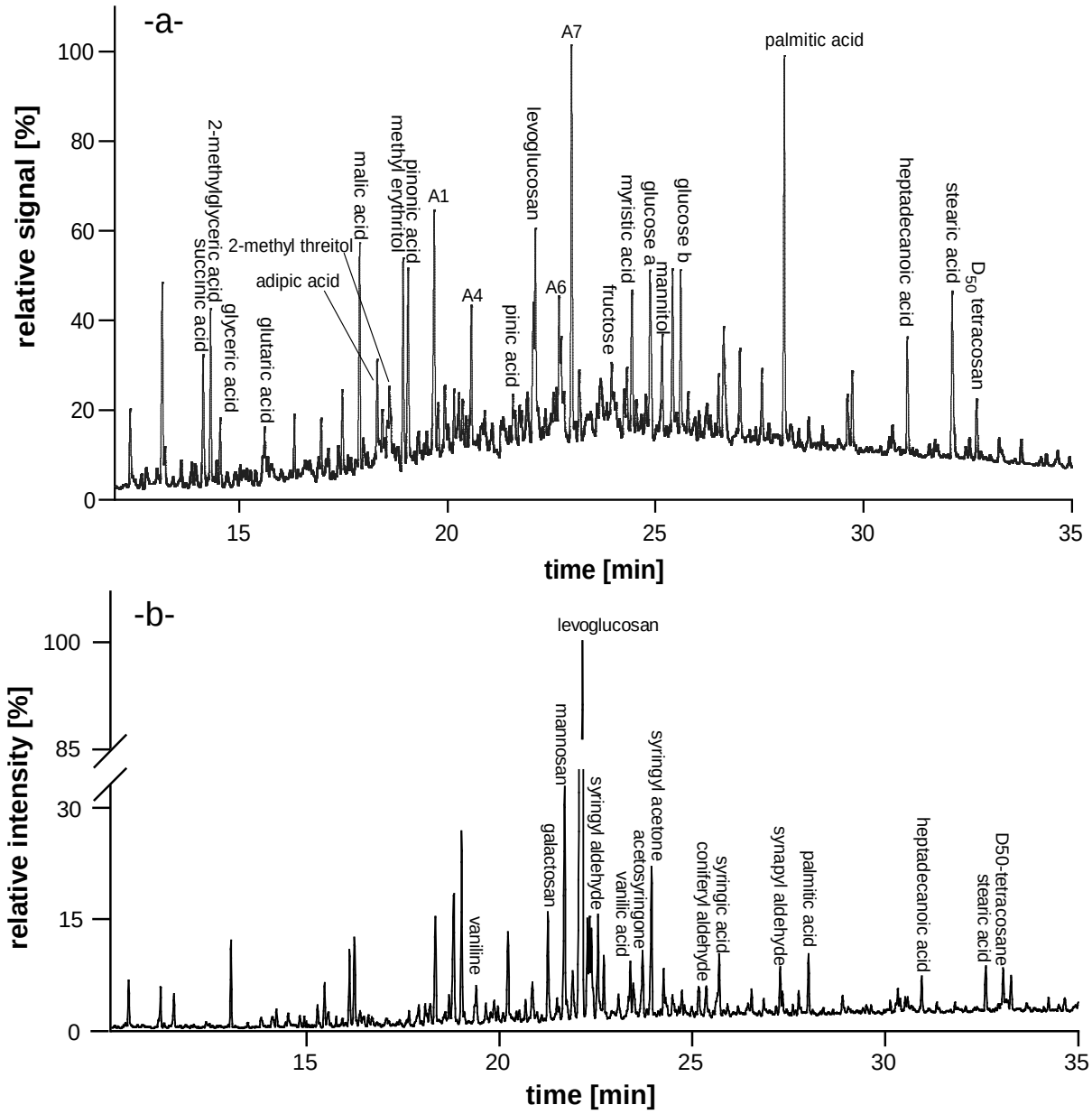


Figure II-15 : Chromatogrammes en TIC (Total ion current) d'échantillons injectés après dérivation au BSTFA : a- Marseille, été et b- Grenoble, hiver. Les chromatogrammes a et b correspondent respectivement aux chromatogrammes b et c dans la figure II-14 qui ont été zoomés entre 10 et 35 min pour mieux représenter les composés détectés.

Les principaux fragments associés aux dérivés TMS incluent le $[MD-15]^+$, résultant de la perte d'un groupement $CH_3^{\bullet}$, et le $[MD-89]^+$ ou $[MD-90]^{\bullet+}$ résultant de la perte d'un groupement $TMSO^{\bullet}$ ou TMSOH, respectivement (Yu et al., 1998;Rontani and Aubert, 2004;Jaoui et al., 2005). Ces fragments permettent d'obtenir un aperçu sur la masse molaire du dérivé. Par ailleurs, deux fragments majoritaires sont communs à tous les dérivés TMS, le m/z 73 $[(CH_3)_3Si]^+$ et m/z 75 $[(CH_3)_2SiOH]^+$ (Yu et al., 1998). Les molécules portant une

seule fonction carboxyle présentent dans leur spectre de masse le fragment m/z 117 [OCO-$Si(CH_3)_3]^+$ résultant d'un clivage en α et le m/z 129 $[CH_2=CH-CO-O=Si(CH_3)_2]^+$ résultant d'un clivage en γ et de la perte d'une molécule CH_4 (Rontani and Aubert, 2004). En revanche, les molécules portant une seule fonction alcool présentent dans leurs spectres de masse le fragment m/z 103 $[CH_2=O-Si(CH_3)_3]^+$ consécutif au clivage en α de la fonction alcool (Rontani and Aubert, 2004). Il faut noter que ces fragments (m/z 103, 117 et 129) ne sont pas exclusifs au type de molécules mentionnées ci-dessus. Enfin, deux fragments le m/z 147 $[(CH_3)_3Si-O=Si(CH_3)_2]^+$ et le m/z 149 $[(CH_3)_2Si=O-Si(CH_3)_2-OH]^+$ apparaissent souvent comme fragments majoritaires dans le spectre de masse des composés portant plusieurs groupements TMS ; ils découlent de l'interaction entre ces groupements (Rontani and Aubert, 2004).

La figure II-15 présente un exemple de chromatogrammes obtenus suite à l'analyse après dérivation des échantillons atmosphériques. Elle témoigne de la différence de signature chimique de l'aérosol organique entre les deux environnements urbains étudiés. A Marseille les molécules rencontrées dans l'OA (figure II-15a) sont principalement des composés d'origine secondaire et biogéniques primaires (oses et alcools de sucres) alors qu'à Grenoble (figure II-15b) la matrice organique résolue est principalement constituée par des molécules issues de la combustion de biomasse (anhydrides de sucres et produits de fragmentation de la lignine).

1.2.2.2.1. Composés d'origine primaire

Le tableau II-4 reporte les composés d'origine primaire analysés en GC/MS après dérivation. Globalement 4 familles chimiques ont été identifiées et quantifiées dans l'aérosol ambiant. Il s'agit des acides gras, des stérols, des saccharides (sucres ou glucides) et leurs dérivés et des produits de d'altération thermique de la lignine.

A – Les acides gras

Les principaux acides gras saturés détectés dans l'aérosol sont l'acide palmitique (C16) et l'acide stéarique (C18). Ces acides carboxyliques présentent dans leur spectre de masse le fragment majoritaire m/z 117 qui caractérise tous les acides gras saturés. Ces acides sont différenciés par rapport à leur temps de rétention et par leur fragment $[MD-CH_3]^+$. Deux acides gras insaturés ont été également analysés. L'acide linoléique (acide 9,12-octadecènoique) a été caractérisé par comparaison avec son standard authentique tandis que

l'acide oléique (acide cis-9-octadecènoique) a été identifié sur la base de son spectre de masse présentant les pics caractéristiques des acides gras.

Tableau II-4 : Composés d'origine primaire analysés en GC/MS après dérivation.

Famille chimique	Sous famille	Composés	MM[‡] (g mol^{-1})	MD[†] (g mol^{-1})	RT[§] (min)	Pics caractéristiques	Principales sources
acides gras		acide palmitique[a]	256	328	27.93	**117**, 129, 227, 313	Cuissons[1,2], combustion de bois[3] et sources biogéniques[4].
		acide stéarique*	284	356	30.84	**117**, 129, 341, 359, 257	
		acide oléique[a]	254	326	30.51	**117**, 129, 357	
		acide linoléique*	282	354	30.41	75, 67, 81, **262**, **337**	
stérols		cholesterol*	386	458	42.12	**368**, 329, 255, 129	Cuissons[1,2], combustion de bois[3] et sources biogéniques[5]
		campesterol[b]	400	472	43.43	**382,** 130	
		stigmasterol*	412	484	43.78	**394**, 255, 129	
		β-sitosterol*	414	486	44.67	**396**, 255, 129	
saccharides et leurs dérivés	hexose	D-fructose α*	180	540	23.58	**217**, **437**, 257, 347	Emissions biogéniques[6,7,8,9,10,11] : pollen, bactéries, spores, champignons, biotope terrestre, etc.
		D-fructose β*	180	540	23.73	**217**, **437**, 257, 347	
		D-mannose α*	180	540	23.65	**204**, 191, 217	
		D-mannose β*	180	540	25.34	**204**, 191, 217	
		D-glucose α*	180	540	25.22	**204**, 191, 217	
		D-glucose β*	180	540	26.68	**204**, 191, 217	
	alcools de sucres	D-threitol*	122	410	17.98	**217**, 189, 307	spores de champignons (arabitol + mannitol)[12]
		D-xylitol*	152	512	21.85	**217**, 129, 319, 204, 307	
		D-arabitol[c]	152	512	22.05	**217**, 129, 319, 204, 307	
		D-mannitol*	182	614	25.66	**319**, 217, 129, 204	
	disacc-harides	sucrose[d]	360	936	35.61	**361**, 169, 217, **437**, 271	Moisissure (trehalose)[9]
		trehalose*	360	936	36.96	**361**, 169, 217, **437**, 271	
	anhydrides de sucres	galactosan[e, ⊥]	162	378	21.19	**217**, 204, 191, 333	Combustion de bois[3,13]
		mannosan[e]	162	378	21.62	217, **204**, 191, **333**	
		levoglucosan*	162	378	22.10	217, **204**, 191, **333**	
produits de dégradation de la lignine	dérivés guaiacyl	vaniline*	152	224.2	19.35	**194**, 209, 224	Combustion de bois (enrichis dans les gymnospermes)[3,14]
		acetovanilone[f]	166	238.0	20.92	**193**, 223, 208, 238	
		acide vanilique*	168	312.2	23.37	**297**, 267, **312**, 282, 223	
		3-guaiacylpropanol[g, ⊥]	182	326	24.25	**206**, **326**, **236**, 221, 311	
		coniferyl aldehyde*	178	250	25.14	**220**, **219**, **250**, 192, 235	
	dérivés syringyl	syringalaldehyde*	182	254	22.53	**224**, **239**, 254	Combustion de bois (enrichis dans le bois dur)[3,14]
		acetosyringone*	196	268	23.69	**238**, 223, 253, 268	
		syringyl acetone[f, ⊥]	210	282	23.88	**239**, 282, 209, 267, 252	
		propionyl syringol[f, ⊥]	210	282	25.12	252, 223, **267, 282, 252**	
		acide syringique[g]	198	342	25.63	**327**, **297**, **312**, 342, 253	
		acide homosyringique[g]	212	356	25.75	**326**, **341**, **311**, 356, 267	
		3-syringylpropanol[g, ⊥]	212	356	26.48	**356**, **236**, **266**, 241, 326	
		synapyl aldehyde[h]	208	280	27.71	222, **250**, **280**, 265, **249**	
		D_6-cholestérol	392	464	42.08	**374**, 359, 261, 333, 464	standard interne

Les fragments utilisés pour l'identification et la quantification des composés ciblés sont indiqués en caractère gras.
[‡]MM=masse molaire ; [†]MD=masse molaire du dérivé TMS ; [§]RT=temps de rétention ; *composé identifié et quantifié grâce à un standard authentique.
Notes de quantification : composés quantifiés en utilisant les facteurs de réponse des *surrogates* suivants : a- acide stéarique, b- Moyenne des facteurs de réponse du cholestérol et du β-sitostérol, c- xylitol, d- trehalose, e- levoglucosan, f- acetosyringone, g- acide vanilique et h- coniferyl aldehyde. ⊥ quantifié en utilisant l'équation II-2.
Références (1-14) : [1](Schauer et al., 1999a) ; [2](Schauer et al., 2001) ; [3](Fine et al., 2002) ; [4](Rogge et al., 1993c) ; [5](Nolte et al., 2002) ; [6](Simoneit et al., 2004) ; [7](Ion et al., 2005) ; [8](Medeiros et al., 2006) ; [9](Medeiros and Simoneit, 2007) ; [10](Yttri et al., 2007) ; [11](Wang et al., 2008) ; [12](Bauer et al., 2008) ; [13](Simoneit et al., 1999) ; [14](Nolte et al., 2001).

B – Les stérols

L'identification des trois stérols, cholestérol ($C_{27}H_{46}O$), stigmasterol ($C_{29}H_{48}O$) et β-sitosterol ($C_{29}H_{50}O$), a été accomplie à l'aide de standards authentiques. Les spectres de masse de ces composés présentent le fragment commun $[MD\text{-}TMSOH]^{\bullet+}$ permettant leur caractérisation. En se basant sur ce fragment commun, en occurrence le m/z 382, le campesterol ($C_{28}H_{48}O$) a pu être également identifié dans l'aérosol ambiant.

C – Les saccharides et leurs dérivés

Le choix des saccharides analysés et leur caractérisation ont été effectués en s'inspirant des travaux de Simoneit et ces collaborateurs (Simoneit et al., 2004;Medeiros et al., 2006;Medeiros and Simoneit, 2007). Cette famille chimique comprend d'une part les monosaccharides, les disaccharides et les alcools de sucre émis à partir de sources biogéniques primaires (pollen, bactéries, spores, champignons, remise en suspension du biotope terrestre) et d'autre part les anhydrides de sucres émis lors de la dégradation thermique de la cellulose (combustion de bois, du papier et du charbon). Les monosaccharides prédominants dans l'aérosol atmosphérique comprennent le D-xylofuranose le D-glucopyranose, le D-mannopyranose, le D-galactopyranose et le D-fructofuranose (Medeiros and Simoneit, 2007).

Les monosaccharides constituent une classe de molécules organiques de quatre à six carbones contenant un groupement carbonyle (aldéhyde ou cétone) et plusieurs groupements hydroxyles. Deux classes de monosaccharides peuvent être distinguées : les aldoses et les cétoses (Nelson and Cox, 2009). Les monosaccharides sont des molécules chirales présentant deux énantiomères chacun : la forme L et la forme D (forme naturelle).

Les monosaccharides se trouvent dans leur état naturel sous forme cyclique du fait de la réaction du groupement carbonyle avec une des fonctions hydroxyles qui forment un hémi-acétal (Nelson and Cox, 2009). Le type de cycle formé dépend de la longueur de la chaine et du type de la fonction carbonyle (Nelson and Cox, 2009). Le cycle dérive du furane (furanose) quand il s'agit d'un cycle à 5 carbones et du pyrane (pyranose) quand il s'agit d'un cycle à 6 carbones. La cyclisation d'un monosaccharide entraine l'apparition d'un nouveau centre asymétrique et la présence de deux stéréo-isomères supplémentaires notés forme α et forme β (Nelson and Cox, 2009).

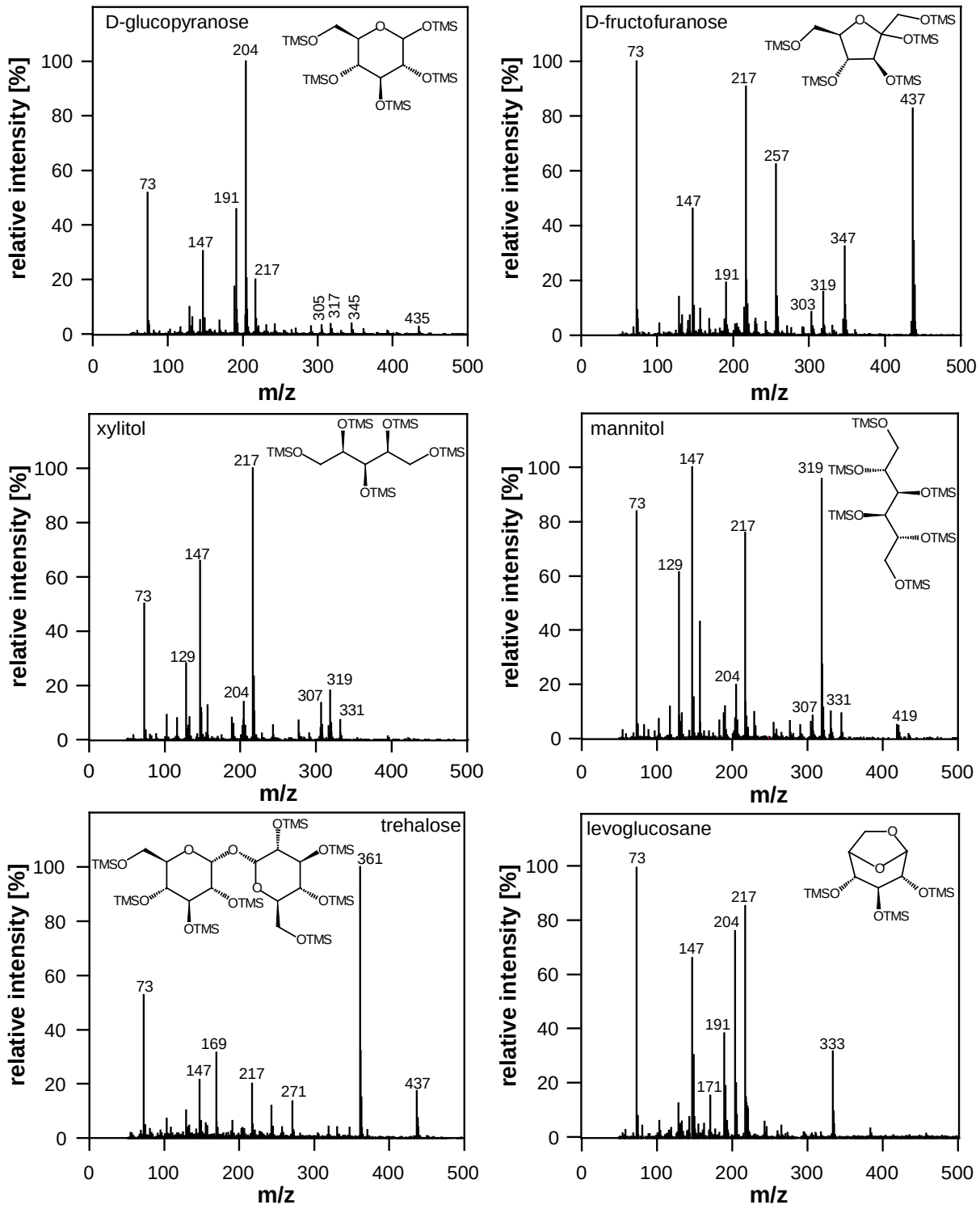


Figure II-16 : spectres de masse relatifs aux dérivés TMS des différents saccharides : D-glucopyranose, D-fructofuranose, xylitol, mannitol, trehalose et levoglucosan.

Les propriétés structurales des monosaccharides se répercutent sur l'analyse de leur dérivé TMS en GC/MS. En effet, chaque monosaccharide se manifeste sous forme de deux pics chromatographiques relatifs à ces deux formes α et β (tableau II-4) qui présentent des spectres de masse identiques. En revanche, une différence remarquable existe entre les spectres de masse des dérivés furanoses (par exemple le fructose) et ceux des dérivés

pyranoses (par exemple le glucose). Les spectres de masse des pyranoses sont caractérisés par le fragment majoritaire m/z 204 $[(CH_3)_3Si\text{-}O\text{-}CH{=}CH\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_3]^{\bullet+}$, alors que ceux des furanoses sont caractérisés par le fragment majoritaire m/z 217 (Medeiros et al., 2006). Le schéma de fragmentation d'un composé furanose type, le D-fructofuranose, est représenté au niveau de la figure II-17.

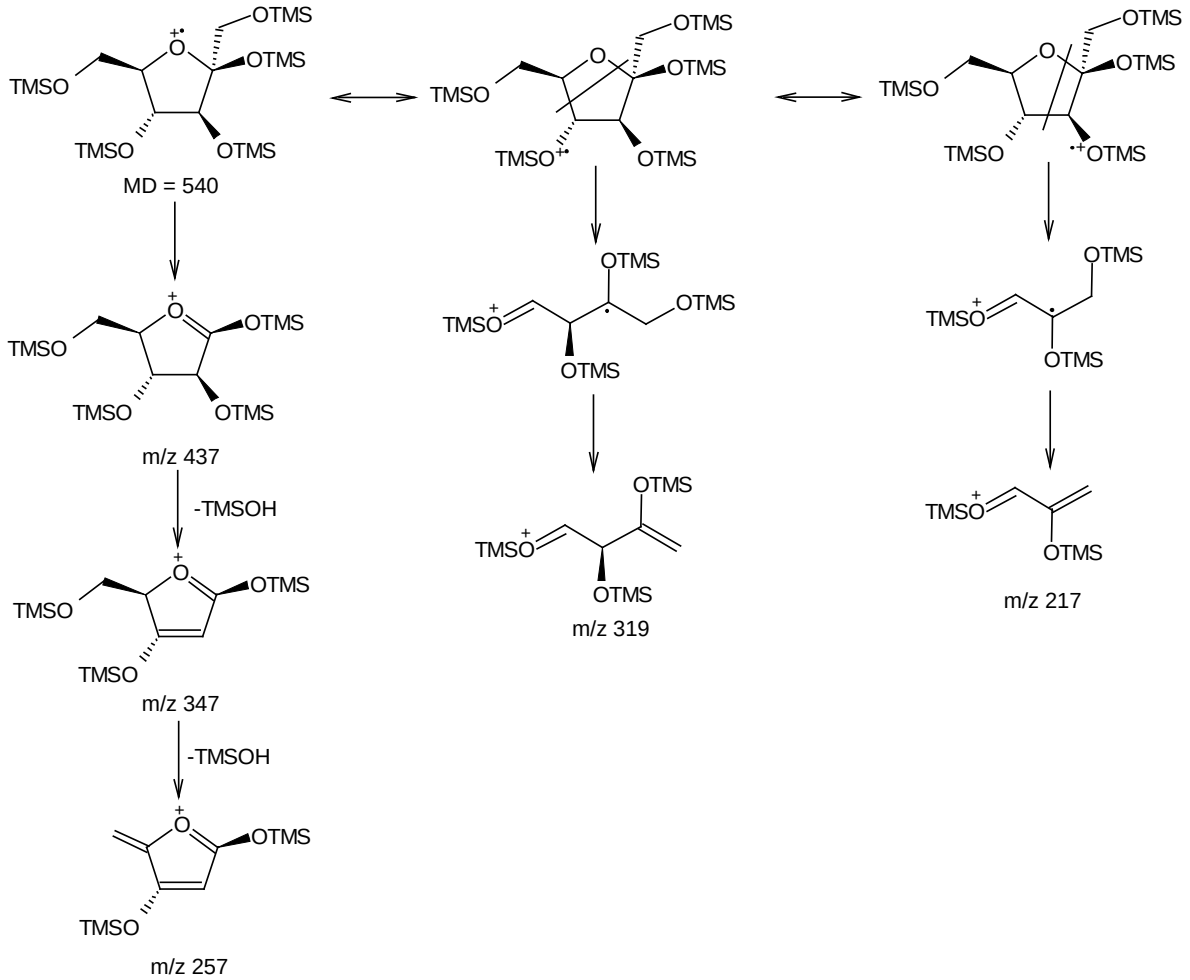


Figure II-17 : Schéma de fragmentation (EI) du dérivé TMS du D-fructose.

Les trois monosaccharides (D-glucopyranose, D-mannopyranose, et D-fructofuranose) analysés dans l'aérosol ont été caractérisés par l'injection de leur standard authentique. D'autres monosaccharides tels le D-galactopyranose et le D-xylofuranose ont été recherchés en se basant sur les fragments caractéristiques m/z 204 et 217, mais ces composés n'ont pas été observés dans l'aérosol ambiant.

Les deux alcools de sucres, le xylitol ($C_5H_{12}O_5$) et le mannitol ($C_6H_{14}O_6$), ont été analysés par l'injection de leur standard authentique. L'arabitol ($C_5H_{12}O_5$) a été identifié en comparant son spectre de masse avec celui du xylitol présentant les mêmes fragments caractéristiques, m/z 217 et 319. Il faut noter que ces fragments sont également présents dans

les spectres de masse des furanoses, ce qui peut mener à une ambigüité sur l'identification de ce composé. Néanmoins, les spectres de masse des furanoses renferment des fragments supplémentaires (ex m/z 257, 347 et 437 ; figure II-17) qui les différencient des alcools de sucres.

Les deux disaccharides, le sucrose et le trehalose, ont été analysés dans l'aérosol ambiant. Le trehalose a été caractérisé par l'injection de son standard authentique alors que le sucrose a été identifié par la comparaison de son spectre de masse avec celui du trehalose qui présente les mêmes fragments (m/z 169, 217, 271, 361 et 437).

Les anhydrides de sucres comprennent trois isomères, le galactosan, le mannosan et le levoglucosan, dont la structure renferme un bicycle et trois groupements hydroxyles. Le levoglucosan a été caractérisé par l'injection de son standard authentique alors que les deux autres isomères ont été identifiés en comparant leur temps de rétention et leur spectre de masse avec ceux reportés dans l'étude de Medeiros et al., 2006. Il faut noter que le levoglucosan et l'arabitol sont quasiment coélués, cependant la sélection de leur fragments caractéristiques (tableau II-4) permet leur séparation et par suite leur quantification.

D – Les produits de dégradation de la lignine

Avec la cellulose, la lignine est un des principaux constituants du bois (15-35 %), qui lui offre de la rigidité, une imperméabilité à l'eau et une grande résistance à la décomposition. Les lignines sont des polymères de monolignols (Pettersen, 1984). Il existe au moins trois types de monomères différents ; il s'agit des alcools coumarylique, coniférylique et sinapylique (Pettersen, 1984) dont les structures sont représentées figure II-18. La décomposition thermique de la lignine génère des produits ayant une structure analogue à celles des différents monolignols (tableau II-4). Ces produits peuvent servir comme marqueurs de la combustion de bois dans l'environnement et en particulier dans l'aérosol atmosphérique (Nolte et al., 2001).

L'injection des standards authentiques de vaniline, de l'acide vanilique, du coniférylaldéhyde, du syringaldéhyde et de l'acetosyringone a permis d'établir un schéma de fragmentation commun aux dérivés TMS des produits de dégradation de la lignine. Ces produits présentent dans leur spectre de masse trois fragments de base. Il s'agit de l'ion moléculaire $[MD]^{\bullet+}$, le fragment $[MD\text{-}15]^{+}$ résultant de la perte d'un groupement $CH_3^{\bullet}$ et le fragment $[MD\text{-}30]^{\bullet+}$ résultant de la perte d'un groupement HCHO produit suite au clivage au niveau du groupement methoxy. Ces pics caractéristiques ont servi à l'identification de 13

produits dérivés de la dégradation de la lignine (figure II-19). Ces produits incluent 5 dérivés de type guaiacyl et 8 dérivés de type syringyl. Les dérivés anisyl n'ont pas été observés dans l'aérosol atmosphérique.

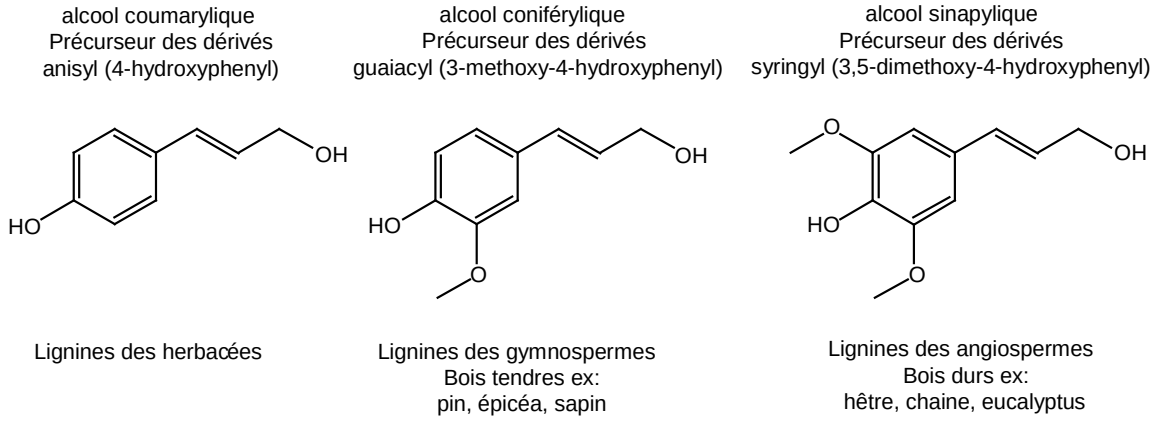


Figure II-18 : Structure des trois monolignol, blocs monomériques constitutifs de la lignine. Ces structures constituent le squelette des produits de dégradation de la lignine listés au niveau du tableau II-4.

Par ailleurs, l'injection de ces différents dérivés TMS de standards ayant divers groupements substituants (cétone, aldéhyde et acide carboxylique) a permis l'identification de fragments supplémentaires qui s'avèrent caractéristiques de ces groupements. Ces fragments supplémentaires ont permis l'affirmation de la structure du produit analysé :

- ✓ L'acetovanilone et l'acetosyringone présentent un fragment majoritaire à $[MD-45]^+$.
- ✓ L'acide vanilique et l'acide syringique exhibent le fragment supplémentaire $[MD-89]^+$ résultant de la perte d'un groupement $(CH_3)_3SiO^{\bullet}$ caractéristique des dérivés TMS des acides carboxyliques.
- ✓ Le 3-guaiacylpropanol et le 3-sinapylpropanol présentent des fragments issus de la perte d'un groupement TMSOH (90 g mol^{-1}) caractéristique des dérivés TMS des alcools aliphatiques. Ces fragments incluent le $[MD-TMSOH]^{\bullet+}$, $[MD-TMSOH-CH_3^{\bullet}]^+$ et $[MD-TMSOH-HCHO]^{\bullet+}$.
- ✓ Le coniferyl aldéhyde et le sinapyl aldéhyde sont caractérisés par un fragment supplémentaire à $[MD-58]^+$.
- ✓ Le syringyl acétone et le propyonyl syringone possèdent la même masse molaire et en conséquence les mêmes fragments de base. Leur différentiation a été effectuée par la présence du fragment m/z 239 $[MD-CH_3CO^{\bullet}]^+$ et du fragment m/z 209 $[MD-HCHO-CH_3CO^{\bullet}]^+$ dans le spectre de masse du syringyl acétone (figure II-19). Ces fragments sont impossibles à obtenir dans le cas du propyonyl syringone compte tenu de sa structure moléculaire.

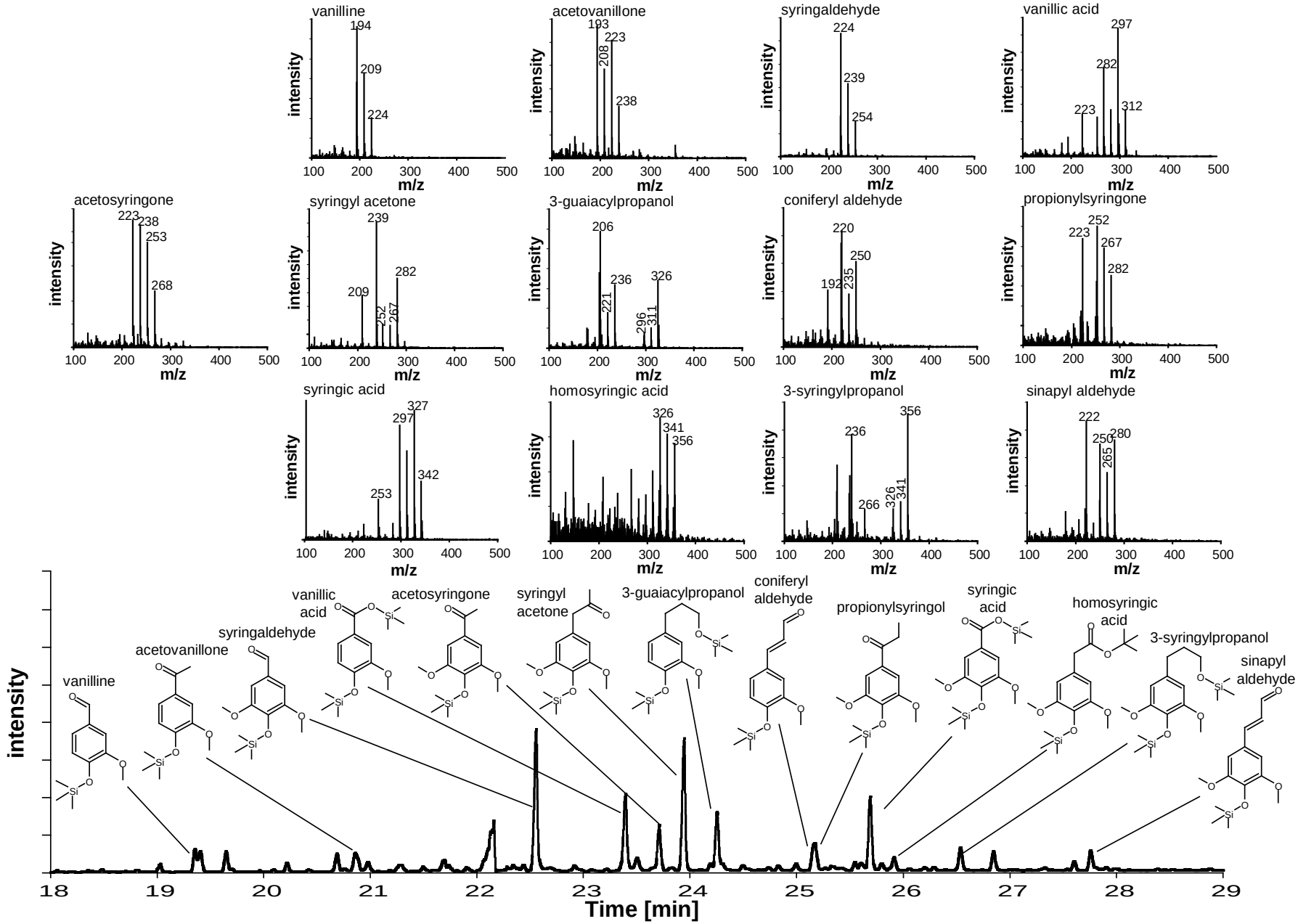


Figure II-19 : Réponse en GC/MS des produits de dégradation de la lignine.

1.2.2.2.2. Composés d'origine secondaire

Au cours de la dernière décennie, les études ont visé l'identification des structures moléculaires des composés appartenant à la fraction secondaire de l'aérosol organique, afin de pouvoir estimer la contribution de cet aérosol dans l'atmosphère ambiante. Ainsi, beaucoup d'études ont été menées en chambre de simulation en exposant individuellement et sous conditions contrôlées (NO_X, RH, T…) les principaux composés organiques volatiles (COV) aux oxydants atmosphériques (notamment OH et O_3). Les COV précurseurs de SOA qui ont été essentiellement étudiés sont l'isoprène (Claeys et al., 2004a;Claeys et al., 2004b;Kleindienst et al., 2007;Kleindienst et al., 2009;Paulot et al., 2009), l'α-pinène (Jaoui et al., 2005;Kleindienst et al., 2007;Offenberg et al., 2007), β-caryophyllene (Jaoui et al., 2007) et le toluène (Kleindienst et al., 2004;Offenberg et al., 2007). La nature chimique hautement fonctionnalisée des composés appartenant à l'aérosol secondaire rend leur identification très complexe, d'autant plus que ces composés ne disposent pas de standards authentiques. De ce fait, divers méthodologies analytiques ont été déployées afin d'élucider la structure chimique de ces marqueurs. Edney et ses collaborateurs ont utilisé une méthode reposant sur une analyse en GC/MS par ionisation par impact électronique (EI) et chimique (CI) couplée à une étape de dérivation (Edney et al., 2003). Plusieurs agents dérivants ont été utilisés conjointement afin de différencier les différentes familles chimiques. Il s'agit du BSTFA, de la DNPH (2,4-dinitrophenylhydrazine) qui transforme spécifiquement les groupements carbonylés en dérivés hydrazone et le di-azomethane (CH_2N_2) qui transforme les acides carboxyliques en esters méthyliques. Par ailleurs, des analyses en chromatographie liquide couplée à une spectroscopie de masse (LC/MS) ont été également déployées offrant un niveau supérieur d'identification (Szmigielski et al., 2007). Etant donné que la majorité des composés identifiés ne disposent pas de standards authentiques, leur identification passe inévitablement par la comparaison de leur comportement en spectrométrie de masse avec celui de standards synthétisés ou de standards ayant une structure moléculaire semblable (ex : acides di-carboxyliques et hydroxy-carboxyliques).

Les dérivés TMS de tels composés multifonctionnels présentent en spectroscopie de masse une fragmentation irrégulière qui implique des réarrangements intramoléculaires et des interactions entre les différents groupements TMS (Rontani and Aubert, 2004;Claeys et al., 2007). Ces interactions se produisent notamment à travers des états de transition cycliques. Elles dépendent de la longueur de chaine et sont favorisées dans le cas des cycles de 5 à 8

carbones. Les fragments ioniques résultant de ce type d'interactions incluent $[M-31]^+$, $[M-105]^+$ et $[M-131]^+$ (Rontani and Aubert, 2004).

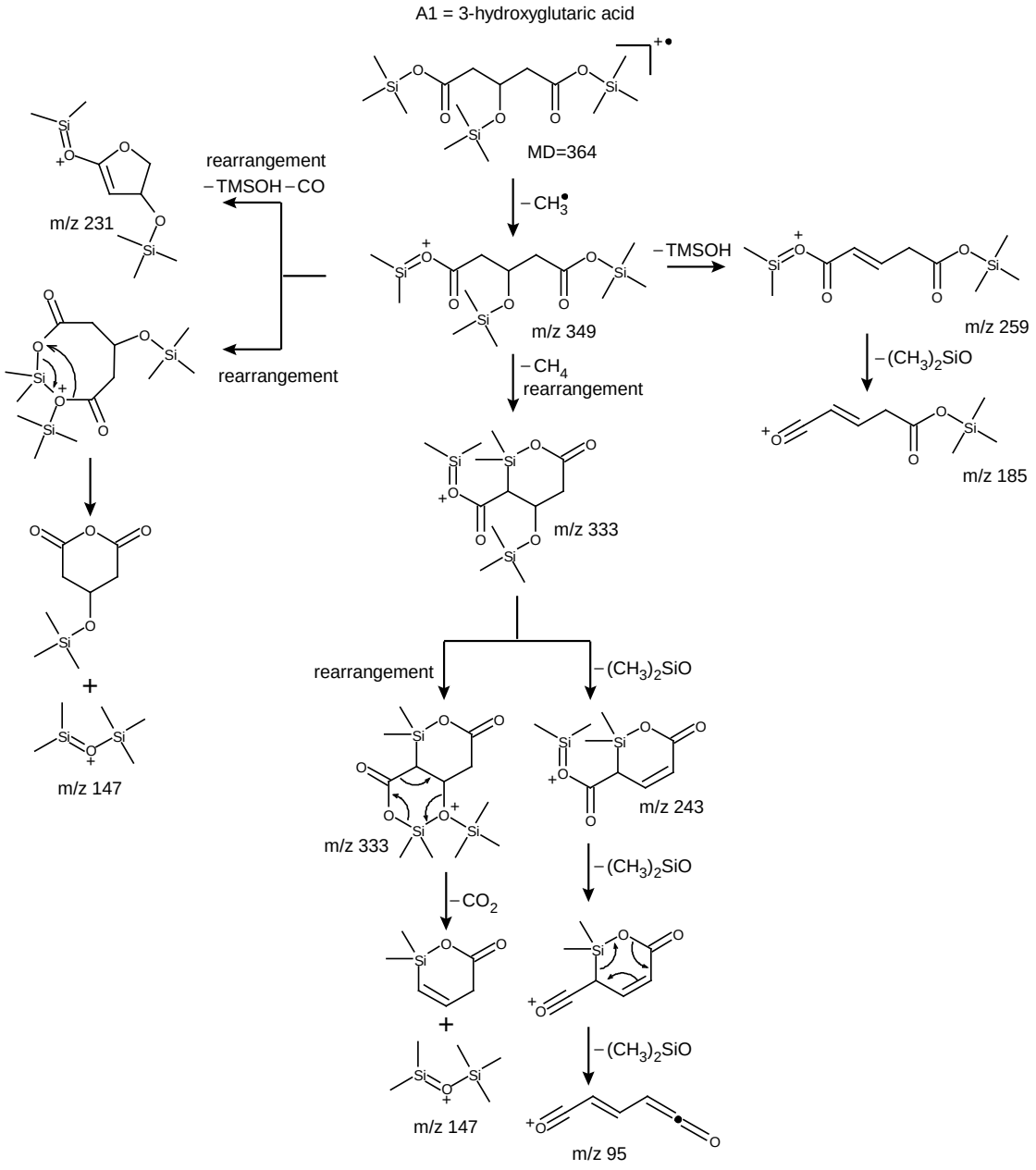


Figure II-20 : Schéma de fragmentation en EI-MS du dérivé TMS de l'acide 3-hydroxyglutarique.

En se basant sur les schémas de fragmentation des dérivés TMS et en comparant leurs spectres de masse avec ceux reportés dans des études précédentes, 13 marqueurs de SOA issus de l'isoprène, de l'α-pinène, et du β-caryophyllene ont pus être identifiés. Le tableau II-5 présente les réponses EI-MS des dérivés TMS des marqueurs du SOA identifiés. Le schéma de fragmentation d'un marqueur type, l'acide 3-hydroxyglutarique (A1), est illustré figure II-20.

Tableau II-5 : Réponses en EI-MS des dérivées TMS des marqueurs du SOA. Les fragments utilisés pour l'identification et la quantificationde ces marqueurs sont indiqués en caractère gras.

products	Ret. time (min)	Comps. MW ($g.mol^{-1}$)	TMS Deriv. MW ($g.mol^{-1}$)	Derivatives major ions											
				M-CH_3	M-CO -CH_3	M -TMSOH -CH_3	M-$COOSiMe_3$	M-$CH_2COOSiMe_3$	M -TMSOH -CO -CH_3	M -TMSOH -2CO -CH_3	M-TMSOH -$(CH_3)_2SiO$ -CH_3	m/z117 +	m/z129 +	m/z147 +	m/z149 +
2-MGA[b‡]	14.20	120	336	m/z321 (4)	m/z293 (11)	-	m/z219 (81)	-	m/z203 (52)	-		16	48	100	38
2-MT1[c‡]	18.55	136	424	-	-	-	-	-	-	-	-	40	58	48	-
2-MT2[c‡]	18.92	136	424	-	-	-	-	-	-	-	-	40	58	48	-
A1[d*‡]	19.68	148	364	m/z349 (16)	-	m/z259 (23)	-	-	m/z231 (31)	-	m/z185 (73)	-	-	100	32
A2[d§]	20.28	172	316	m/z301 (4)	-	-	-	-	-	-	-	-	22	28	-
A3*[d]	20.36	176	392	m/z377 (19)	-	m/z287 (19)	-	-	m/z259 (13)	-	m/z213 (55)	-	-	100	35
A4[d§‡]	20.58	174	318	m/z303 (14)	-	-	-	m/z187 (28)	m/z185 (46)	m/z157 (82)	-	-	28	38	18
A5[d§‡]	22.63	188	332	m/z317 (16)	-	-	-	m/z201 (12)	m/z199 (23)	-	-	-	-	49	21
A6[d§‡]	22.72	174	318	m/z303 (2008/50 /EC)	m/z275 (18)	m/z213 (34)	m/z201 (9)	-	m/z185 (74)	-	-	-	-	28	16
A7[d+‡]	22.99	204	420	m/z405 (30)	-	-	-	-	m/z287 (46)	-	-	-	-	100	34
PNA[a]	19.05	184	256	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PA[a‡]	21.58	182	330	m/z315 (13)	-	-	-	-	-	-	-	-	64	-	-
C[e‡]	26.95	254	398	m/z383 (31)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-

Isoprene oxidation products: 2-MGA=2-methylglyceric acid; 2-MT1=2-Methylthreitol; 2-MT2=2-Methylerythritol. □-Pinene oxidation products: A1=3-hydroxyglutaric acid; A2=3-(2-hydroxyethyl)-2,2-dimethylcyclobutane carboxylic acid; A3=3-hydroxy-4,4-dimethylglutaric acid; A4=3-acetylglutaric acid; A5=3-acetyladipic acid; A6=3-isopropylglutaric acid; A7=3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic; PNA=pinonic acid; PA=pinic acid. □-Caryophyllene oxidation product: C=□-caryophyllenic acid.

Identification notes: [a] Characterized by analysis of authentic standards. [§] Structures proposed by Jaoui et al., 2005 upon chemical ionisation-GC/MS analysis. * Identified by Claeys et al., 2007 by EI-GC/MS analysis of synthesized authentic standards. [+] Identified by Szmigielski et al., 2007.

Quantification notes: [a] Quantified by analysis of authentic standards. b, c, d and e: quantification of the organic compounds is based on the response factors of surrogate standards: [b] glyceric acid (major ions: 307 (5), 217 (7) 189 (61)), [c] threitol (major ions: m/z320 (9), m/z307 (14), m/z293 (10), m/z217 (98), m/z205 (2008/50/EC), m/z189 (17), m/z147 (100), m/z117 (18)), [d] malic acid (major ions: m/z335 (6), m/z307 (26), m/z245 (19), m/z223 (30), m/z217 (10), m/z189 (16)) and [e] pinic acid. Response factors [arbitrary units] of glyceric acid, threitol, malic acid, pinonic acid and pinic acid are 0.95, 1.6, 1.3, 0.81 and 0.71, respectively.

MS spectra notes:

[†] m/z 117 $[OCO\text{-}Si(CH_3)_3]^+$; m/z 129 $[CH_2{=}CH\text{-}CO\text{-}O{=}Si(CH_3)_2]^+$; m/z 147 $[(CH_3)_3Si\text{-}O{=}Si(CH_3)_2]^+$; m/z 149 $[(CH_3)_2Si{=}O\text{-}Si(CH_3)_2\text{-}OH]^+$; m/z 217 $[CH2{=}CH\text{-}COO\text{-}(Si(CH_3)_3)_2]^+$

[‡] present other major ions:

I – 2-MGA: m/z189 $[M\text{-}CH_4\text{-}CO\text{-}CH_2OSi(CH_3)_3]^+$ (18)

II – 2-MT: m/z277 $[M\text{-}CH_4\text{-}CO\text{-}CH_2OSi(CH_3)_3]^+$ (18); m/z219 $[(CH_3)_3Si\text{-}OCH_2C(CH_3){=}O\text{-}Si(CH_3)_3]^+$

III – A1: m/z333 $[M\text{-}CH_4\text{-}CH_3]^+$ (9); m/z169 $[M\text{-}2((CH_3)_2SiO)\text{-}CH_4\text{-}CH_3]^+$ (31); m/z95 $[M\text{-}3((CH_3)_2SiO)\text{-}CH_4\text{-}CH_3]^+$ (49)

IV – A4: m/z111 $[M\text{-}TMSOH\text{-}(CH_3)_2SiO\text{-}CO\text{-}CH_3]^+$ (100)

V – A5: m/z125 $[M\text{-}TMSOH\text{-}(CH_3)_2SiO\text{-}CO\text{-}CH_3]^+$ (51)

VI – A6: m/z259 $[M\text{-}CH_4\text{-}CO\text{-}CH_3]^+$ (18); m/z229 $[M\text{-}(CH_3)_2SiO\text{-}CH_3]^+$ (54); m/z173 $[M\text{-}CO\text{-}COOSi(CH_3)_3]^+$ (51); m/z173 $[M\text{-}C_3H_6\text{-}COOSi(CH_3)_3]^+$ (51); m/z111 $[M\text{-}TMSOH\text{-}(CH_3)_2SiO\text{-}CO\text{-}CH_3]^+$ (100)

VII – A7: m/z333 $[M\text{-}C_3H_8\text{-}CO\text{-}CH_3]^+$ (9); m/z245 $[M\text{-}C_3H_6\text{-}TMSOH\text{-}CO\text{-}CH_3]^+$ (24); m/z243 $[M\text{-}C_3H_8\text{-}TMSOH\text{-}CO\text{-}CH_3]^+$ (18); m/z213 $[M\text{-}TMSOH\text{-}(CH_3)_2SiO\text{-}CO\text{-}CH_3]^+$ (64); m/z204 $[CH_2\text{-}COO\text{-}(Si(CH_3)_3)_2]^+$ (26); m/z169 $[M\text{-}TMSOH\text{-}(CH_3)_2SiO\text{-}C_3H_8\text{-}CO\text{-}CH_3]^+$ (26); m/z83 $[C_6H_{11}]^+$ (58); m/z69 $[C_5H_9]^+$ (36)

VIII – PNA: m/z171 $[M\text{-}CH_2CHCOCH_3\text{-}CH_3]^+$ (32); m/z97 $[M\text{-}CH_2CHCOCH_3\text{-}(CH_3)_2SiO\text{-}CH_3]^+$ (13)

IX – PA: m/z240 $[M\text{-}TMSOH]^{\cdot+}$ (2008/50/EC); m/z196 $[M\text{-}TMSOH\text{-}CO\text{-}CH_4]^{\cdot+}$ (11); m/z171 $[M\text{-}CH_2CHCOOSi(CH_3)_3\text{-}CH_3]^+$ (58);); m/z157 $[M\text{-}CH_2CHCH_2COOSi(CH_3)_3\text{-}CH_3]^+$ (34); m/z83 $[M\text{-}CH_2CHCH_2COOSi(CH_3)_3\text{-}(CH_3)_2SiO\text{-}CH_3]^+$ (26)

X – C: m/z398 $[M]^+$ (7); m/z309 $[M\text{-}(CH_3)_2SiO\text{-}CH_3]^+$ (10)

A – Les composés d'oxydation de l'isoprène

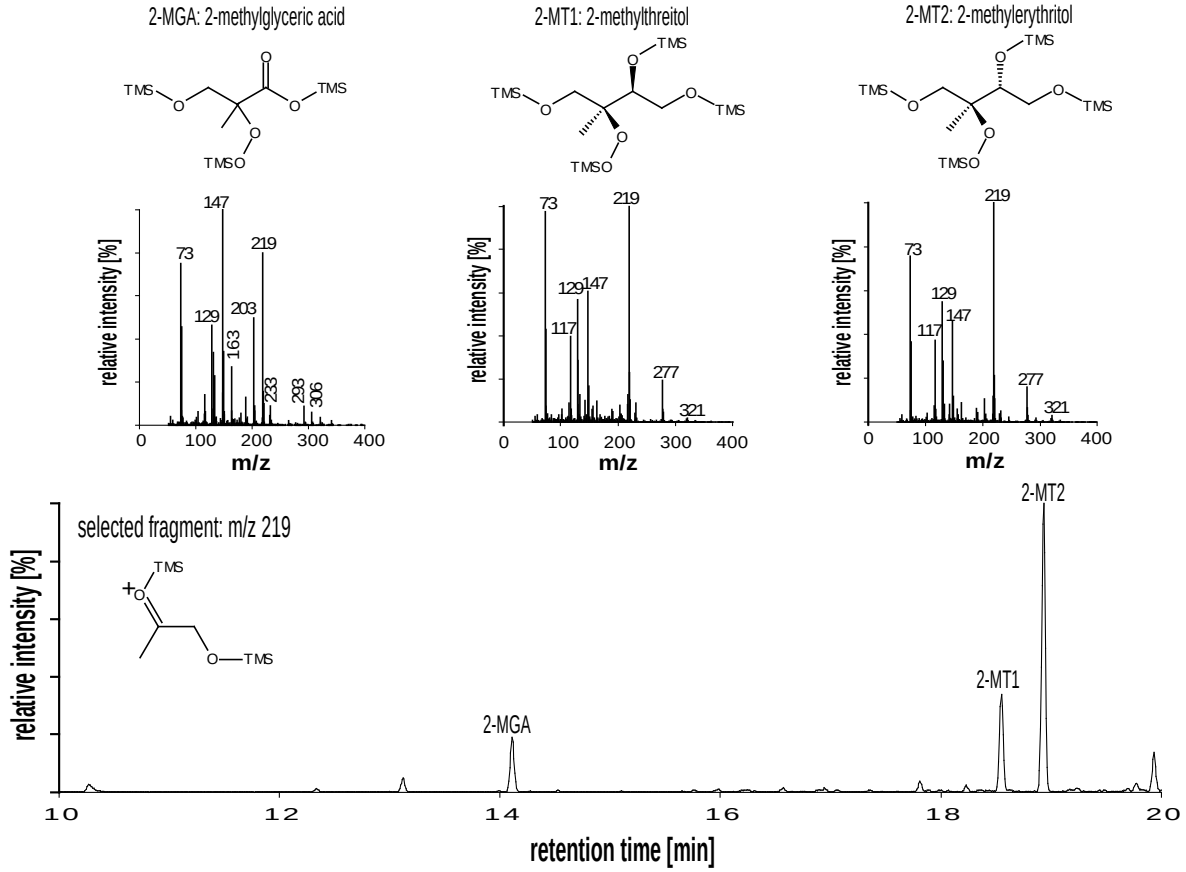


Figure II-21 : Chromatogramme caractéristique des dérivés TMS des composés d'oxydation de l'isoprène dans un échantillon atmosphérique obtenu suite à la sélection du fragment m/z 219.

Les composés d'oxydation de l'isoprène incluent l'acide 2-méthylglycérique (2-MGA) et les deux méthyltétrols diastéréoisomères : le 2-méthylthreitol (2-MT1) et le 2-méthylerythritol (2-MT2). Ces marqueurs ont d'abord été détectés dans l'aérosol ambiant prélevé dans la forêt amazonienne et ils ont, par la suite, été utilisés pour tracer le SOA issu de la photo-oxydation de l'isoprène dans l'atmosphère. Les dérivés TMS de ces composés sont détectés en EI-MS par rapport à leur fragment commun m/z 219 (Figure II-21).

B – Les composés d'oxydation de l'α-pinène et du β-caryophyllene

Les spectres de masse des composés d'oxydation de l'α-pinène sont présentés figure II-22. En plus des acides pinique (PA) et pinonique (PNA) pour lesquels des standards authentiques sont disponibles, sept composés multifonctionnels (A1-A7, tableau II-5) issus de la photo-oxydation de l'α-pinène ont été identifiés (figure II-22). Parmi ces composés, l'acide 3-hydroxyglutarique (A1) et 3-hydroxy-4,4-diméthylglutarique (A3) ont été identifiés par la comparaison de leur spectre de masse avec ceux reportés dans l'étude de Claeys et al. (2007).

Cette dernière étude a permis l'identification des composés A1 et A3 par analyse GC/MS de leurs standards authentiques synthétisés.

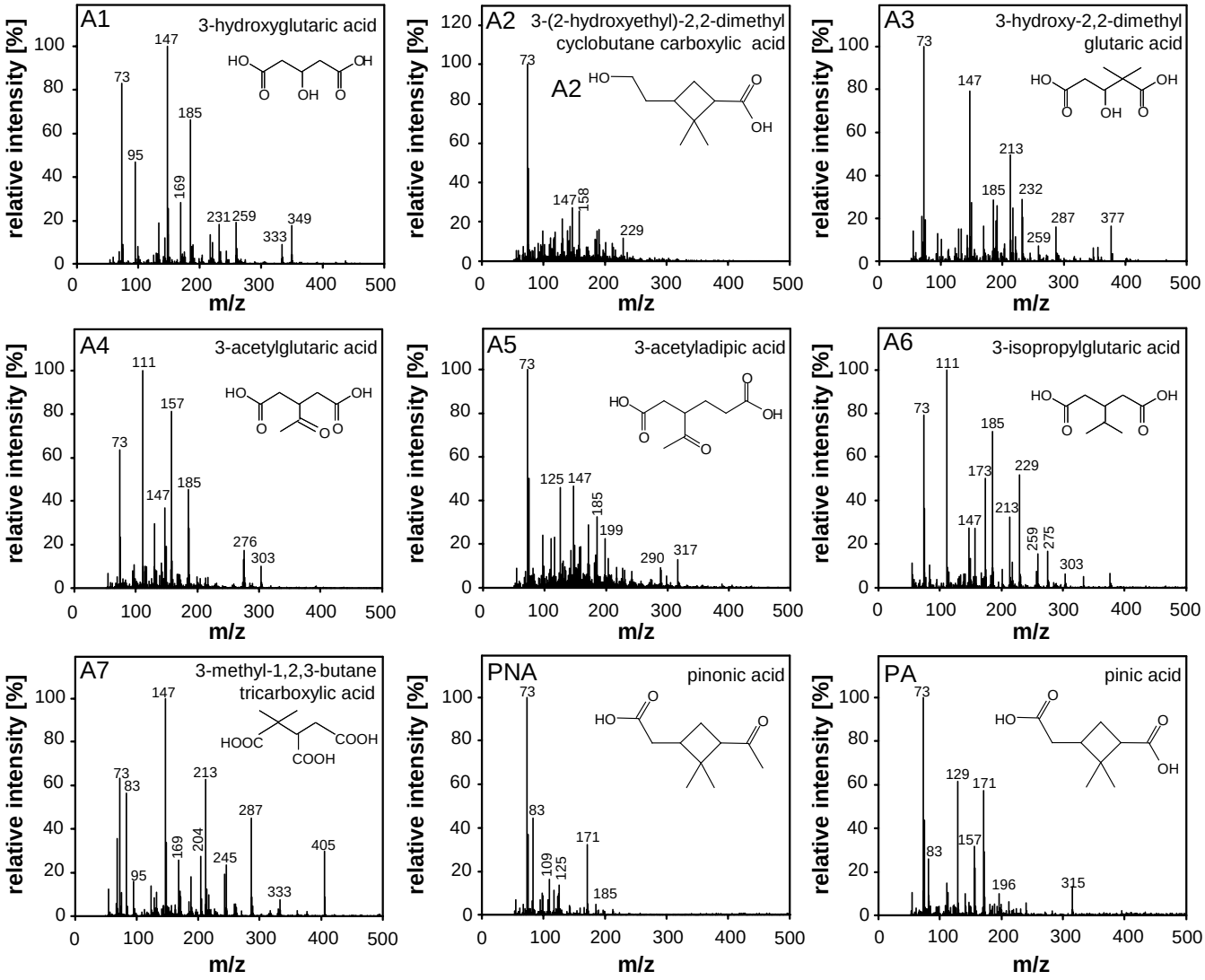


Figure II-22 : spectre de masse des composés issus de la photo-oxydation de l' α-pinène.

L'acide C8-tricarboxylique A7 a été identifié par la comparaison de son spectre de masse avec celui reporté dans l'étude de Szmigielski et al. (2007). Cette fragmentation a été d'abord attribuée à tort à l'acide 3-carboxyheptanoique (Jaoui et al., 2005) et à l'acide 2-hydroxy-4-isopropyladipique en se basant sur la réponse de composés isomères synthétisés (Claeys et al., 2007). Cependant, plus récemment, Szmigielski et al. (2007) a confirmé sa structure comme étant l'acide 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylique par comparaison des spectres de masse obtenus par l'analyse en GC/EI-MS et LC/MS avec ceux de standards synthétisés. L'acide 3-(2-hydroxyethyl)-2,2-diméthylcyclobutane carboxylique (A2), 3-acétylglutarique (A4), 3-acétyladipique (A5) et 3-isopropylglutarique (A6) ont été identifiés par un examen attentif de leur fragmentation. La structure de ces composés a été reportée dans

Jaoui et al. (2005) au moyen d'analyse en CI-MS et EI-MS associée à plusieurs agents dérivants. Il faut noter que les composés A1-A7 ont été également observés durant les expériences de photo-oxydation d'autres mono-terpènes (β-pinène and δ-limonène) en chambre de simulation (Jaoui et al., 2005;Jaoui et al., 2006).

Enfin, l'acide β-caryophylinique (C) a été identifié comme marqueur du SOA issu de la photo-oxydation du β-caryophyllene (Jaoui et al., 2007).

1.2.3. Quantification des composés organiques particulaires

La quantification est réalisée par étalonnage interne. Le D_{50}-tetracosane ($C_{24}D_{50}$) est utilisé comme étalon interne pour les composés identifiés sur la fraction de l'échantillon ne subissant pas de dérivation (PAH, hopanes, n-alcanes, phtalates) et le D_6-cholestérol ($C_{24}H_{40}D_6O$) pour les composés subissant la dérivation (sucres, anhydres de sucres, composé secondaire). Les deux standards internes sont déposés directement sur le filtre avant extraction.

Cette méthode de calcul est appliquée pour les composés ayant des standards authentiques. Un total de 45 standards authentiques a été utilisé dans le cadre de ce travail. Ils sont injectés en trois mélanges distincts à chaque analyse d'une série d'échantillons. En revanche, les composés dont les standards authentiques ne sont pas commercialisés sont quantifiés en utilisant le facteur de réponse d'un *surrogate* (*j*), c'est à dire un composé possédant une structure chimique semblable. Les *surrogates* utilisés pour la quantification sont indiqués dans les tableaux II-3, II-4 et II-5.

Comme décrit précédemment, les composés sont quantifiés par rapport au signal de leurs fragments caractéristiques. De ce fait, la quantification d'un composé i par le facteur de réponse d'un *surrogate j* suppose que ces deux composés présentent des réponses équivalentes en GC/MS en termes de schéma de fragmentation et de facteur de réponse. Pour la majorité des composés étudiés dont par exemple les hopanes et les esters de phtalates, cette approximation fait sens (Schauer et al., 1999a;Sheesley et al., 2007;El Haddad et al., 2009). Néanmoins, quelques composés font exception ; il s'agit en particulier des produits de dégradation de la lignine et des composés d'origine secondaire dont les schémas de fragmentation sont propres à chaque molécule. Dans ce cas précis, le composé i sera quantifié au moyen d'un facteur de réponse relatif RF_i^{TIC} (équation II-2) tenant compte de l'intensité des fragments sélectionnés pour la quantification par rapport à celle du signal total (TIC). La relation II-4 suppose que le composé *i* et son *surrogate j* présentent un signal total (TIC) égal

et permet de s'affranchir de la différence de fragmentation entre *i* et *j*. Les composés *i* quantifiés en utilisant cette approche sont indiqués dans les tableaux II-4 et II-5.

$$RF_i^{TIC} = RF_j \times \frac{F_i}{F_j} \qquad \text{Eq II-2}$$

où :

RF_j : Facteur de réponse du *surrogate j* obtenu en sélectionnant ces fragments caractéristiques.

F_j : Ratio entre l'intensité des fragments caractéristiques du standard *surrogate j* et celle de son signal total.

F_i : Ratio entre l'intensité des fragments caractéristiques du composé *i* et celle de son signal total.

Les alcanes constituent également un cas particulier ; leurs facteurs de réponse sont inhomogènes. Ils suivent une loi normale fonction du nombre d'atomes de carbone de leur chaine carbonée. Par conséquent, quantifier les alcanes en l'absence de standards authentiques au moyen d'un facteur de réponse moyen induirait une erreur importante. Ainsi, les alcanes pour lesquels nous ne disposions pas de standard authentique ont été quantifiés par interpolation au moyen d'une loi normale (figure II-23)

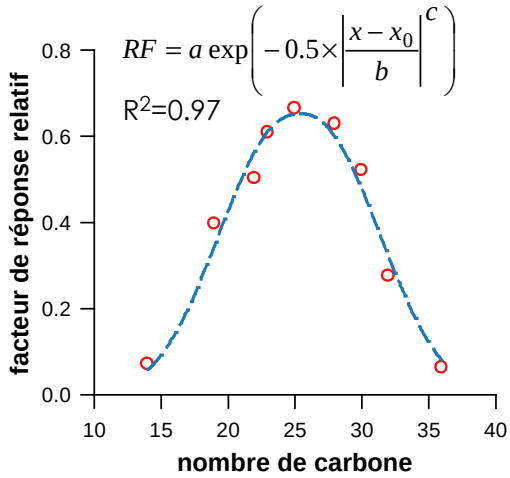


Figure II-23 : Facteur de réponse des alcanes en fonction de leur nombre de carbones (*x*). La variation de ce facteur suit une équation du type $RF=a*\exp(-0.5\times abs((x-x_0)/b)\hat{}c)$. Dans cet exemple, les paramètres *a*, *b*, *c* et x_0 sont égaux à 0.65, 5.7, 2.3 et 25, respectivement.

1.3. Validation et robustesse

1.3.1. Linéarité

Les courbes d'étalonnage pour 8 composés représentatifs des différentes familles chimiques étudiées sont représentées figure II-24. Cet étalonnage est effectué sur une large gamme de concentrations couvrant les niveaux rencontrés dans l'atmosphère. Pour tous les composés analysés, des coefficients de régression R^2 supérieur à 0.99 ont été obtenus, indiquant que les réponses suivent une relation linéaire avec les concentrations injectées.

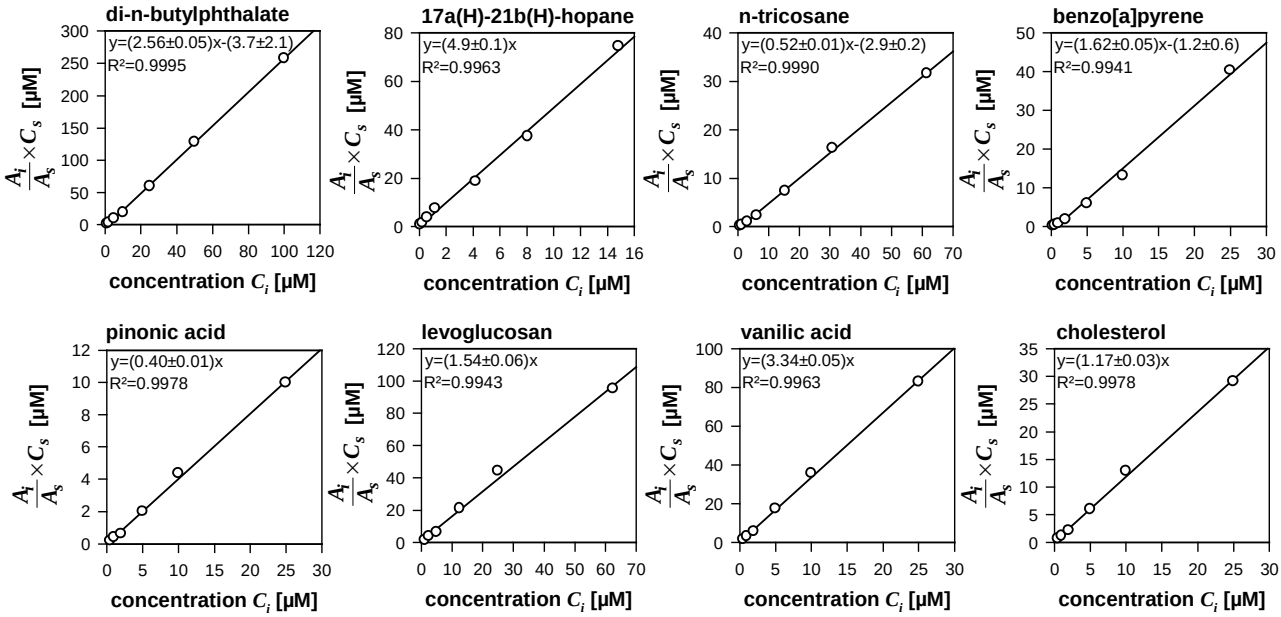


Figure II-24 : Gammes étalons de composés modèles analysés directement et après dérivation. Le signal des composés A_i est normalisé par rapport au signal du standard interne A_s et multiplié par la concentration du standard interne (C_s=50µM). le D_{50}-tetracosane et le D_6-cholesterol sont utilisés comme standards internes pour la quantification des composés analysés directement et après dérivation, respectivement. La réponse des différents composés est linéaire en fonction de la concentration (R^2>0.99). le coefficient directeur obtenu représente le facteur de réponse relatif des composés étudiés.

1.3.2. Reproductibilité

La reproductibilité de l'analyse (*RP*) est abordée dans notre cas en s'intéressant à la variation des facteurs de réponses. Pour 5 injections successives des solutions de standards à des concentrations homogènes à celles rencontrées dans un échantillon atmosphérique, la variance du facteur de réponse est faible (<10%), à l'exception de celle des acides pinique et stéarique pour lesquels la variance est de 14 % (tableau II-6).

1.3.3. Limites de quantification

Les limites de quantification (LQ) sont calculées suivant l'équation II-3. Cette équation prend en compte la sensibilité de la méthode analytique (S) et la valeur correspondante au blanc d'échantillon (B) (DRI, 2003).

$$LQ = \sqrt{S^2 + (3\times B)^2} \qquad \text{Eq II-3}$$

La valeur de S est établie en fixant une valeur seuil d'aire de pic chromatographique. Cette valeur est fixée à 1500 unités arbitraires et correspond à environ 3 fois le bruit de fond. En deçà de cette valeur les pics ne sont pas pris en compte. Les valeurs de B dépendent du composé analysé et des contaminations potentielles. Elle est particulièrement élevée dans le

cas du bis(2-ethylhexyl)phtalate et de l'acide stéarique. Le tableau II-6 reporte les limites de quantification en termes de concentrations en solution (µM) et concentrations atmosphériques (ng m^{-3}) calculées par rapport aux conditions opératoires. Globalement, les limites de quantification sont comprises entre 0.015 et 0.2 ng m^{-3}, cependant elles sont nettement plus élevées dans le cas des esters de phtalates et de l'acide stéarique, principalement pour des raisons de blancs (tableau II-6).

Tableau II-6 : Caractéristiques analytiques des composés analysés en GC/MS.

composés modèles	C* [µM]	RP† [%]	LQ⊥ [µM]	LQ'⊤ [ng m^{-3}]	U‡ [%]	EE§ [%]
Composés analysés sans dérivation préalable						
di-butylphtalate	10	2.4	0.81	0.42	8.4	86
bis(2-ethylhexyl)phtalate	10	2.0	2.6	1.9	26	101
17α(H)-21β(H)-hopane	0.5	2.0	0.05	0.038	10	103
n-tricosane	6	1.7	0.05	0.030	1.9	89
n-octacosane	5	3.6	0.05	0.037	3.7	105
n-dotriacontane	4	4.4	0.32	0.25	8.7	124
pyrene	2.5	2.8	0.042	0.016	3.3	86
chyrsene	2.5	1.2	0.036	0.015	1.9	100
benzo-a-pyrene	2.5	2.3	0.036	0.017	2.7	105
indeno[1,2,3-cd]pyrene	2.5	2.2	0.036	0.018	2.6	112
Composés analysés après dérivation						
acide pinonique	10	4.0	0.25	0.085	4.7	88
acide pinique	10	14	0.50	0.17	14	71
levoglucosan	25	7.5	0.17	0.051	8.0	104
acide vanilique	10	8.0	0.10	0.031	8.0	89
syringalaldehyde	10	8.2	0.10	0.034	8.2	77
cholesterol	5	3.5	0.20	0.14	5.0	107
acide stearique	10	14	6.0	3.1	62	88

*concentrations (µM) utilisées pour les calculs des caractéristiques analytiques. Ces concentrations sont représentatives de celles retrouvées en moyenne dans l'aérosol atmosphérique. † reproductibilité. ⊥ limites de quantification (µM) calculées suivant l'équation II-3. ⊤ limites de quantification (ng m^{-3}) calculées en tenant compte des conditions opératoires ($V_{reprise}$=0.5 mL et V_P=270m^3). ‡ incertitudes analytiques calculées suivant l'équation II-4. § efficacité d'extraction.

1.3.4. Incertitudes analytiques

Appréhender l'écart entre la valeur vraie et la concentration déterminée constitue une tache complexe. Si l'incertitude liée purement à l'analyse en GC/MS est bien contrainte, les erreurs associées, en particulier, aux prélèvements et à l'utilisation de *surrogate* constituent une incertitude significative. Ce type d'erreurs est, à l'heure actuelle, très difficilement quantifiable, dépendant du composé considéré et des conditions opératoires. Par conséquent, l'incertitude (*U*, %) ne peut être évaluée que d'un point de vue analytique, suivant l'équation II-4 (DRI, 2003). Cette incertitude ne tient compte que de la reproductibilité de l'analyse (RP) et de la limite de quantification (LQ). Elle dépend du composé analysé (*i*) et de sa concentration C_i.

$$U = \frac{\sqrt{LQ^2 + (RP \times C_i)^2}}{C_i} \qquad \text{Eq II-4}$$

Les incertitudes analytiques ainsi calculées sont reportées dans le tableau II-6 en considérant des concentrations habituellement rencontrées dans l'atmosphère. Pour la majorité des composés l'incertitude analytique est inférieure à 10%. Toutefois, à cause de la limite de quantification élevée du bis(2-ethylhexyl)phtalate et de l'acide stéarique, l'incertitude analytique sur leur mesure est évaluée à 26 et 62%, respectivement.

1.3.5. Efficacité d'extraction

Les efficacités d'extraction (EE) et les pertes au cours du protocole d'extraction et de reconcentration peuvent être estimées de plusieurs façons. Tout d'abord, des extractions successives d'un échantillon permettent d'estimer l'efficacité du protocole d'extraction. Cette opération a été réalisée sur des échantillons atmosphériques. Lors de la deuxième extraction les quantités extraites n'excèdent pas 3% des quantités extraites au cours de la première extraction, et ce pour tous les composés étudiés. Elle est donc inférieure aux incertitudes analytiques. Ce résultat montre qu'une seule extraction est suffisante pour extraire les composés étudiés.

Ensuite, afin de tester l'ensemble du protocole de l'extraction à l'analyse et les pertes associées, des quantités connues de l'ensemble des composés standards ont été déposées sur des filtres. Après séchage, les filtres sont extraits, traités et analysés dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les échantillons réels. Les efficacités d'extraction relatives EE (normalisés par rapport aux standards internes) sont reportées dans le tableau II-6. Elles sont comprises entre 80 et 120 % pour tous les composés à l'exception du ditriacontane et de l'acide pinique pour lesquelles elles sont égales à 124 et 71%, respectivement. Les déviations standards sur les valeurs de EE sont comprises dans les incertitudes analytiques.

Finalement, une autre méthode permettant d'aborder les pertes associées aux analyses est le suivi du signal des étalons internes après les traitements des échantillons et leur analyse. Les signaux obtenus mettent en évidence que les pertes durant le procédé d'analyse ne sont pas significative dans le cas du D_{50}-tetracosane et du D_6-cholestérol. L'erreur relative sur ces signaux est de l'ordre de 20%, elle est probablement principalement liée à la variabilité des volumes d'injection.

1.3.6. Comparaison avec des méthodes alternatives

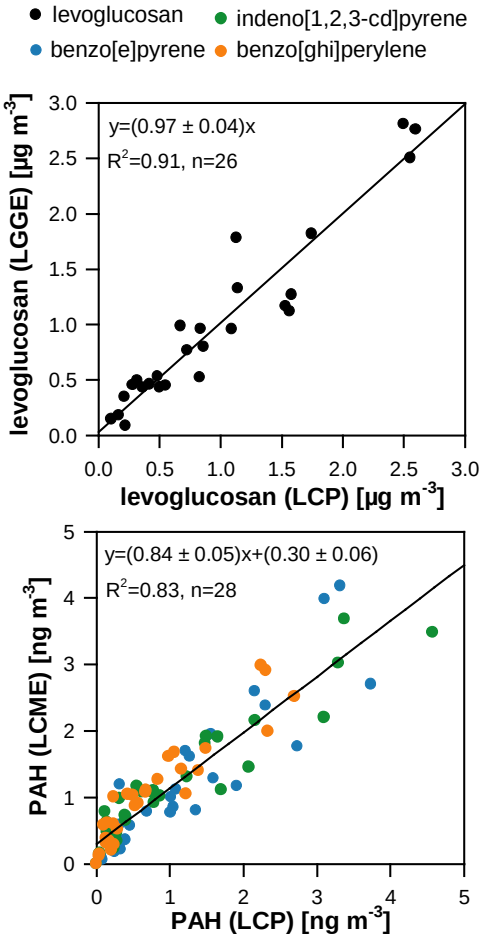


Figure II-25 : Comparaison entre les concentrations du levoglucosan et des PAH (benzo[e]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene et benzo[ghi]perylene) déterminées dans cette étude et celles déterminées au LGGE et au LCME. Série de données : Grenoble

La validation de la méthode analytique développée au cours de cette étude peut être abordée en comparant les résultats obtenus par cette méthode avec ceux déterminées par des méthodes analytiques alternatives. Au cours des campagnes, l'aérosol a été analysé par 2 autres approches. Il s'agit de l'analyse du levoglucosan et de ces 2 isomères par LC-MS/MS (méthode développée au LGGE) et de l'analyse des PAH par HPLC couplée à la détection par fluorescence effectuée au LCME. Il faut noter que ces analyses sont conduites sur des filtres et des extraits indépendants. En conséquence, cette inter-comparaison tient en compte des incertitudes expérimentales globales, y compris celles liées aux volumes de prélèvement, aux calibrations et aux analyses.

La figure II-25 illustre l'inter-comparaison effectuée pour des marqueurs clés dans la modélisation CMB : levoglucosan, benzo[e]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene et benzo[ghi]perylene.

Sur l'ensemble de la série de données obtenues à Grenoble, un très bon accord est observé pour le levoglucosan entre les deux méthodes (pente = 0.97, R2= 0.91, n=26). Ce bon accord global dissimule toutefois une légère variabilité si on considère les échantillons individuellement. Les différences des résultats entre les deux méthodes sont comprises entre 2 et 60% (valeur médiane de 15%, Piot et al., *in prep*).

Pour les PAH, une légère sous estimation de l'approche GC/MS (ou surestimation de l'approche HPLC/Fluorimètrie) est observée. La variabilité médiane entre les deux méthodes en considérant les échantillons individuellement est également plus importe que celle calculée pour le levoglucosan (25%). Néanmoins, compte tenu du protocole expérimental global

constitué de nombreuses étapes sensibles (échantillonnage, préparation et analyse) et des concentrations très faibles des composés quantifiés (particulièrement dans le cas des PAH), ces différences peuvent être considérées comme tout à fait acceptables pour ces deux types de composés analysés sans et avec dérivation préalable. Ces résultats témoignent ainsi de la fiabilité de la méthode analytique adoptée dans cette étude.

1.4. Conclusion

Au regard des résultats présentés ci-dessus, l'analyse par GC/MS couplée à une dérivation chimique au BSTFA constitue une méthode suffisamment robuste et fiable pour la spéciation organique de l'aérosol. Cette méthode permet la quantification d'un grand nombre d'espèces chimiques aux caractéristiques physicochimiques très variées. Elle offre également des limites de quantification tout à fait adaptées aux niveaux de concentrations rencontrés dans les atmosphères urbaines. Elle est, enfin caractérisée par une bonne reproductibilité analytique et des incertitudes relativement limitées.

Cependant, cette méthode est très sensible à l'humidité qui inhibe particulièrement l'étape de dérivation, du fait de la réaction exothermique du BSTFA avec l'eau. Ainsi, des contaminations des échantillons par l'eau doivent être évitées.

L'approche adoptée constitue en outre un compromis qui ne comporte pas d'étapes de purification d'échantillon préalable à l'analyse. De ce fait, la majorité des composés organiques extractibles répondront en GC/MS, particulièrement lorsque les échantillons subissent une dérivation préalable. Ceci entraine la co-élution des composés organiques pouvant limiter leur quantification. A titre d'exemple, pour les filtres d'hiver fortement impactés par la combustion de bois, la concentration du levoglucosan est jusqu'à 1000 fois plus élevée que celles des autres composés. Son temps de rétention étant proche de ceux de la plupart des composés dérivés d'intérêts (exemple : les composés d'origine secondaire), il est difficile de séparer son signal de celui d'autres composés à l'état trace.

2. Analyse fonctionnelle

L'analyse fonctionnelle de l'aérosol organique permet d'accéder au nombre de groupements fonctionnels portés par le carbone organique. La méthodologie adoptée se base sur une analyse par spectrométrie de masse tandem (MS/MS) couplée à une ionisation chimique par APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation) Elle offre une alternative à l'analyse par IRTF (InfraRouge à Transformée de Fourier) en étant à la fois plus sensible et plus robuste. Cette méthode d'analyse a été développée dans le cadre de la thèse de Dron, J. au Laboratoire Chimie Provence. Cette approche permet l'analyse quantitative de trois groupements fonctionnels : carboxyles (R-COOH) (Dron et al, 2007), carbonyles (R-CO-R') (Dron et al, 2008a) et nitros ($R\text{-}NO_2$) (Dron et al, 2008b), ainsi qu'une caractérisation qualitative des organonitrates ($R\text{-}NO_3$) et organosulfates ($R\text{-}SO_4H$). Cette technique permet de regrouper les composés appartenant à une même famille chimique à travers leur aptitude à fournir, suite à leur fragmentation en mode MS/MS, une molécule neutre ou un fragment ionique caractéristique.

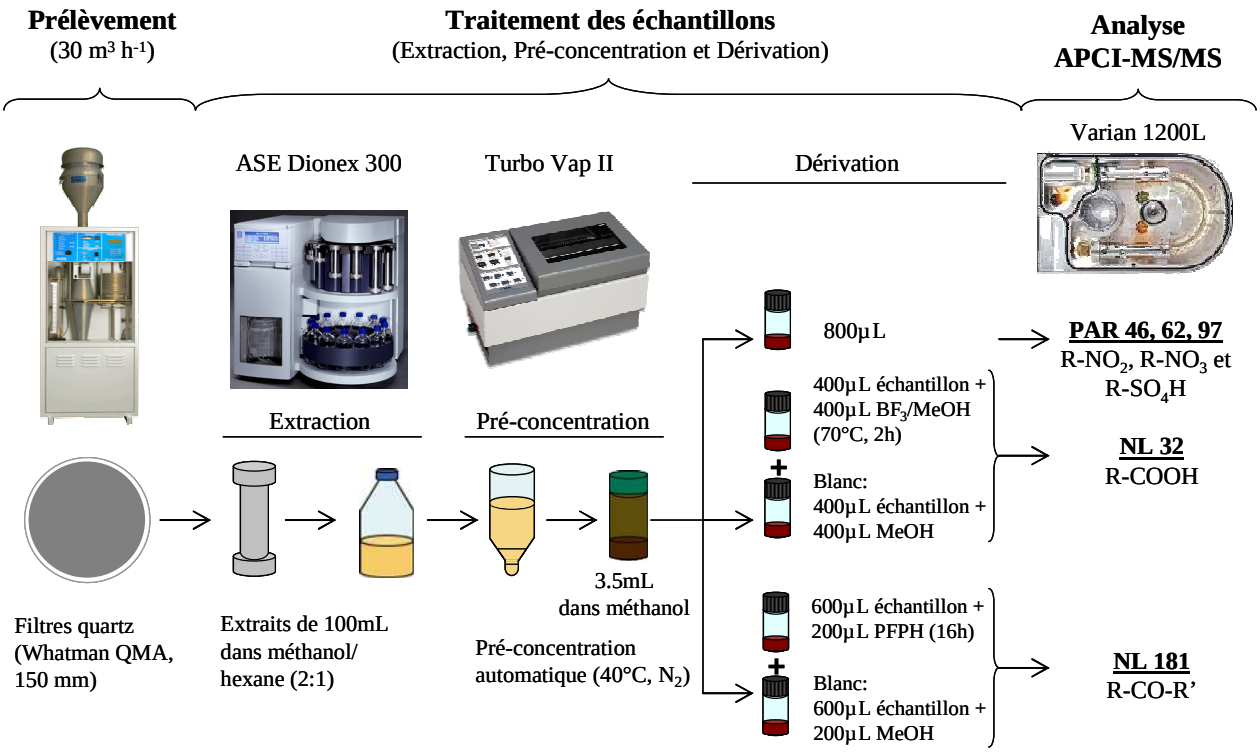


Figure II-26 : chaine analytique globale utilisée pour l'analyse fonctionnelle de la matière organique.

La figure II-26 présente la chaine analytique complète utilisée pour l'analyse fonctionnelle de la matière organique. Cette analyse est effectuée sur des extraits liquides obtenus suite à une extraction liquide-solide des filtres quartz, suivie par une étape de pré-

concentration. Une étape de dérivation précède l'analyse des fonctions carboxyles (R-COOH) et carbonyles (R-CO-R'), alors que les autres fonctions ($R\text{-}NO_2$, $R\text{-}NO_3$ et $R\text{-}SO_4H$) sont analysées directement. Cette section représente succinctement la méthode de traitement des échantillons et de l'analyse des groupements fonctionnels. Cette méthode est décrite en détail dans la thèse de Dron, J. et dans les articles associés (Dron et al., 2007;Dron et al., 2008b;Dron et al., 2008a).

2.1. Traitement des échantillons

Le traitement des échantillons est constitué de trois étapes : l'extraction, la pré-concentration et la dérivation (figure II-26).

2.1.1. Extraction des échantillons

Des fractions de filtres (¼ de filtre) sont extraites à l'aide d'un mélange de méthanol:hexane (2:1) au moyen de l'ASE (Dionex 300), à 100 °C et à 100 bars pendant 5 min. Les cellules d'extraction sont nettoyées par une extraction à vide (sans filtres), préalablement à chaque extraction d'échantillons.

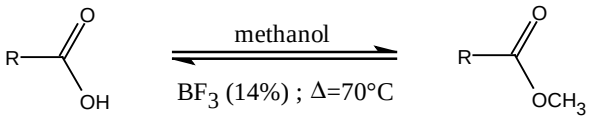
2.1.2. Pré-concentration des extraits

Les extraits obtenus suite à l'étape précédente sont soumis à une pré-concentration automatique à l'aide d'un concentrateur (Turbo Vap II, cellule de 500 µL) utilisant un flux d'azote combiné à un chauffage par bain marie à 40°C. L'extrait obtenu (500 µL) est ensuite dilué par ajout de 3 mL de méthanol et divisé en 5 fractions afin de pouvoir effectuer l'analyse des différents groupements fonctionnels (figure II-26).

2.1.3. Dérivation des carboxyles et des carbonyles

Une dérivation préalable des acides et des carbonyles est indispensable pour que ces fonctions présentent après fragmentation MS/MS des fragments neutres distinctifs.

A – Les acides carboxyliques



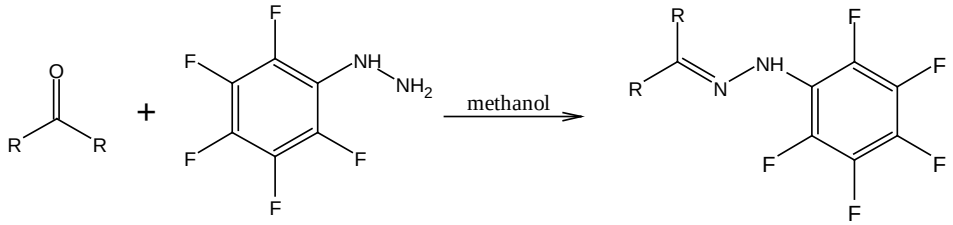
carboxylic acids — methyl esters

Figure II-27 : Réaction de dérivation des acides carboxyliques avec un mélange méthanol/BF_3 convertissant les fonctions carboxyles (–COOH) en esters méthyliques (–$COOCH_3$).

Une fraction de 400 µL de l'extrait est soumise à une méthylation par 400 µL de $MeOH/BF_3$ (14% v/v) permettant de transformer les acides carboxyliques en esters méthyliques (Dron et al., 2007). Le mélange réactionnel est chauffé pendant 2 heures à 70°C afin d'accomplir la réaction de dérivation.

B – Les composés carbonylés

Une fraction de 600 µL des échantillons liquides est soumise à une dérivation par 200µL d'une solution de PFPH (pentafluorophenylhydrazine) à 0.1 M dans le méthanol (Dron et al., 2008b). Cette étape permet de transformer les composés carbonylés en dérivées pentafluorobenzyl hydrazones suivant la réaction ci-dessous (figure II-28). Le mélange réagit pendant 16 heures à température ambiante avant l'analyse.



carbonyl PFPH hydrazon derivatives

Figure II-28 : Réaction de dérivation des groupements carbonylés avec le PFPH fournissant les dérivées pentafluorobenzyl hydrazones.

2.2. Analyse par spectrométrie de masse tandem

Tableau II-7 : Caractéristiques techniques et paramètres analytiques utilisés pour l'analyse des groupements fonctionnels de l'OA par APCI-MS/MS.

injecteur automatique (Varian prostar model 410) couplé à des pompes HPLC (Varian Prostar 210)					
flux [mL min^{-1}]	0.5				
phase mobile	méthanol				
volume d'injection [µL]	100				
spectromètre de masse (Varian 1200 L) à géométrie triple quadripolaire muni d'une source APCI					
méthode	**NL 32**	**NL 181**		**PAR 46 62 97**	
fonction analysée	R-COOH	R-CO-R'	$R-NO_2$	$R-NO_3$	$R-SO_4H$
dérivation	$R-COOCH_3$	$RR'-CN-NH-C_6F_5$	-	-	-
fragment perdu après CID	CH_3OH	C_6F_5N	NO_2^-	NO_3^-	HSO_4^-
mode d'ionisation	positif	positif		négatif	
mode de balayage MS/MS	perte de neutre	perte de neutre		ions précurseurs	
gaz de nébulisation	N_2	N_2		air	
$T_{néb}$ [°C]	400	400		400	
U_{cap} [V]	30	+50		-55	
décharge corona [µA]	8	8		-7	
U_{Ar} [V]	10	20	15	15	22
temps de scan [s]	2	2		2	
résolution [uma]	1.5	1.5		1.5	
intervalle de m/z	100-600	200-600		100-600	

Le tableau II-7 synthétise les paramètres fixés pour l'analyse des différents groupements fonctionnels (Dron, 2008). Cette étape comporte globalement 3 types d'analyse (figure II-26) : l'analyse des acides (R-COOH), l'analyse des carbonylés (R-CO-R') et l'analyse simultanée des nitros (R-NO_2), des organonitrates (R-NO_3) et des organosulfates (R-SO_4H).

2.2.1. Principe général

L'analyse des groupements fonctionnels est effectuée à l'aide d'un spectromètre de masse Varian 1200 L à géométrie triple quadripolaire muni d'une source d'ion de type APCI. Pour chaque analyse 100µL sont injectés directement, sans séparation préalable, dans l'APCI à un flux de 0.5 mL min^{-1} (tableau II-7).

Les ions formés dans l'APCI sont dirigés vers le spectromètre de masse grâce à des lentilles électromagnétiques. A ce niveau, le premier analyseur quadripolaire (Q1) sépare les ions selon leurs rapports masse/charge (m/z). Ces ions sont ensuite fragmentés dans la cellule de collision (deuxième quadripôle Q2) et les fragments résultants sont séparés dans le second analyseur de masse (Q3). La fragmentation de l'ion sélectionné par Q1 est provoquée par collision avec des atomes d'argon (Ar). L'énergie de collision (U_{Ar} ou en d'autre terme la pression de l'Ar), exprimée en volt, peut être réglée entre 0 et 50V (tableau II-7).

Enfin, les ions sont détectés par un multiplicateur d'électrons. Les intervalles de masse enregistrés par le détecteur varient selon la fonction étudiée. Ils sont reportés dans le tableau II-7. Les éléments clés relatifs à l'analyse fonctionnelle par spectroscopie de masse tandem sont développés dans les sections suivantes.

2.2.2. Modes d'ionisation

L'APCI permet une ionisation chimique douce des composés organiques polaires en mode positif ou négatif. Le principe de fonctionnement d'une APCI est le suivant : les composés organiques sont injectés en phase liquide (le méthanol dans notre cas) et nébulisés dans un tube de quartz grâce à un gaz de nébulisation porté à 400 °C dans notre cas (tableau II-7). La nature du gaz de nébulisation dépend de la polarité d'ionisation recherchée : le diazote (N_2) en ionisation positive et l'air (O_2:N_2 ; 20:80) en ionisation négative. Le mélange obtenu après nébulisation est dirigé vers une aiguille produisant une décharge corona. Il est communément admis que le gaz de nébulisation, N_2, produit les ions radicalaires primaires $N_4^{\bullet+}$ en mode positif et l'oxygène de l'air produit les ions radicalaires primaires $O_2^{\bullet-}$ en mode négatif, lorsqu'il entre en contact avec les électrons produits par l'aiguille corona. L'énergie

de l'aiguille corona (noté U_{cap} pour voltage du capillaire) est optimisée pour chaque type d'analyse (tableau II-7)

Une succession de réactions de transferts de charges et de protons a alors lieu entre les ions primaires et les molécules de solvant (notées ici S). Ces réactions produisent alors des ions secondaires chargés positivement $[S+H]^+.(S)_n$ ou négativement $[S-H]^-.(S)_n$ selon la polarité d'ionisation (Warscheid and Hoffmann, 2001). Enfin, l'ionisation des molécules organiques (notés ici M) s'effectue par transfert de proton à partir des ions secondaires pour former des ions $[M+H]^+$ en mode positif et $[M-H]^-$ en mode négatif. Dans la plupart des cas, l'APCI induit une faible fragmentation des molécules organiques qui sont en général détectées par leurs ions moléculaires.

Dans le cas de l'analyse des acides carboxyliques (R-COOH) et des carbonylés (R-CO-R'), l'APCI opère en mode positif. Inversement, pour l'analyse simultanée des nitros ($R-NO_2$), des organonitrates ($R-NO_3$) et des organosulfates ($R-SO_4H$), l'APCI opère en mode négatif (tableau II-7).

2.2.3. Modes de balayage en MS/MS

D'une manière générale, la réaction mise en jeu dans le spectromètre de masse entre les deux analyseurs Q1 et Q3 s'écrit toujours sous la forme suivante :

$$mp_Z \xrightarrow{Ar(Q_2)} mf_Z + m_N \qquad \text{Eq II-5}$$

où mp_Z est l'ion précurseur (ou ion parent) sélectionné par le premier analyseur Q1, mf_Z l'ion fils mesuré par le second analyseur et m_N le fragment neutre, qui faute de charge est perdu dans la cellule de collision. *Z* représente la charge portée par les ions.

Par conséquent, les réactions mises en jeu au sein du spectromètre de masse tandem offre une large gamme de modes de balayage possibles. Parmi ses modes, deux sont particulièrement utilisés pour l'analyse fonctionnelle (Dron et al., 2010). Il s'agit du mode de balayage des ions précurseurs (Precursor Ion Scanning, mode PAR) et du mode de balayage par perte de neutre (constant neutral loss scanning, mode NL).

Avec le mode PAR, le premier analyseur de masse (Q1) n'effectue aucune sélection mais réalise un balayage sur toute la gamme de masse. Tous les ions parents pénètrent successivement dans la cellule de collision où ils sont fragmentés. Le second analyseur de masse (Q3) joue alors le rôle de filtre en n'autorisant le passage que d'un seul ion fils mf_Z

(Eq II-5). Ce mode permet donc de sélectionner dans un échantillon l'ensemble des ions précurseurs produisant le même ion fils mf_Z caractéristique d'un groupement fonctionnel donné.

Dans le mode NL, aucun des deux analyseurs ne fait de sélection sur un ion particulier. En revanche, ils opèrent avec un décalage de masse de telle sorte que la différence de m/z entre l'ion sélectionné par le premier analyseur (Q1) et son fragment fils sélectionné par le second analyseur (Q3) soit toujours constant (Eq II-5). Dans ce mode, seuls les ions précurseurs ayant perdu dans la cellule de collision un fragment neutre de masse m_N définie par l'utilisateur atteindront le détecteur (Eq II-5). Comme dans le mode PAR, ce mode permet de sélectionner dans un échantillon l'ensemble des ions précurseurs produisant le même fragment neutre m_N caractéristique d'un groupement fonctionnel donné.

2.2.4. Caractérisation des différentes fonctions

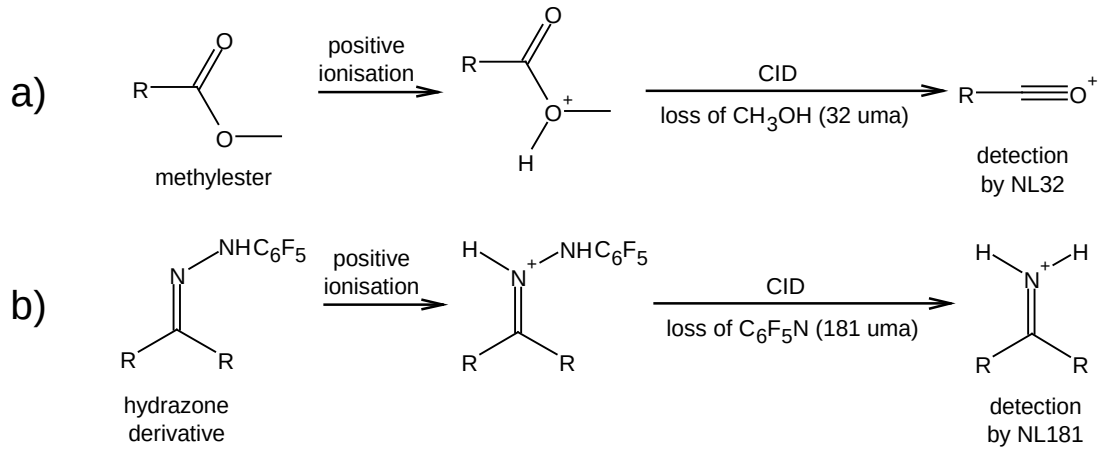


Figure II-29 : analyse des acides (a) et des carbonylés (b) après leur dérivation par spectroscopie de masse tandem, par balayage NL32 et NL181, respectivement (Dron et al., 2007;Dron et al., 2008b).

Les fonctions chimiques étudiées dans notre cas produisent des ions mf_Z ou des fragments neutres m_N qui leur sont propres quelque soit la structure moléculaire du composé portant la fonction chimique considérée. Dans le cas contraire, cette aptitude est rendue possible grâce à l'étape de dérivation. Il est donc envisageable de suivre en mode PAR ou NL les intensités des ions précurseurs des fragments ioniques mf_Z ou neutres m_N, respectivement, afin de déterminer quantitativement le nombre de fonctions dans l'échantillon (Dron et al., 2010).

A – Les acides carboxyliques

Les méthylesters résultants de la dérivation des acides carboxyliques sont analysés en mode positif. Ainsi, après leur protonation et leur fragmentation dans la cellule de collision, ils perdent un fragment neutre de CH_3OH (32 uma) (Dron et al., 2007). Par conséquent, ils sont détectés par balayage de la perte de neutre 32 (NL 32).

B – Les composés carbonylés :

Les pentafluorophenyl hydrazones résultant de la dérivation des carbonylés sont analysés en mode positif. Ainsi, après leur protonation et leur fragmentation dans la cellule de collision ils perdent un fragment neutre de C_6F_5N (181 uma) (Dron et al., 2008b). Par conséquent, ils sont détectés par balayage de la perte de neutre 181 (NL 181).

C – Les nitros, organonitrates et organosulfates :

Les nitros, organonitrates et organosulfates sont analysés en mode négatif (Dron et al., 2008a). Suite à la perte d'un proton dans la source d'ions, les nitros, les organonitrates et les organosulfates perdent dans la cellule de collision les fragments ioniques NO_2^- (46 uma), NO_3^- (62 uma) et HSO_4^- (97 uma), respectivement. Par conséquent, ils sont analysés simultanément par balayage des ions précurseurs NO_2^-, NO_3^- et HSO_4^- (PAR 46, 62 et 97).

2.3. Quantification

Bien que les fonctions chimiques produisent des fragments qui leur soient propres, les composés portant ces fonctions ne présentent pas des réponses homogènes en termes d'intensité selon leur structure moléculaire. De ce fait, une quantification des groupements fonctionnels se basant sur le facteur de réponse d'un seul composé référence peut induire des biais rédhibitoires. L'étude de mélanges références, constitués d'un grand nombre de composés, est nécessaire pour mieux représenter la réponse des fonctions dans un mélange complexe tel l'aérosol organique.

L'approche adoptée pour appréhender l'erreur induite par la variabilité de la composition chimique de la matrice étudiée consiste à analyser un nombre important de mélanges contenant un grand nombre de composés, dont les concentrations individuelles sont variables et calculées aléatoirement (Dron et al., 2007;Dron et al., 2008b;Dron et al., 2008a).

Tout d'abord, la reproductibilité des différentes méthodes analytiques a été abordée en injectant plusieurs fois une même solution standard pour chaque fonction (Dron et al.,

2007;Dron et al., 2008b;Dron et al., 2008a). Les coefficients de variation obtenus pour chaque fonction sont inférieurs à 10%. Ensuite, pour chaque fonction des mélanges références contenant des concentrations totales en fonctions identiques mais ayant des compositions internes variables (proportions variables des différents composés portant ces fonctions) ont été analysés. Les coefficients de variation obtenus pour chaque fonction sont inferieures à 20% (Dron et al., 2007;Dron et al., 2008b;Dron et al., 2008a).

La calibration des différentes fonctions est accomplie grâce à des courbes d'étalonnage établies en utilisant des mélanges références présentant des réponses moyennes. Ainsi, les solutions de calibration contenaient 31 composés pour les acides carboxyliques, 24 composés pour les carbonylés et 16 composés pour les nitros. Le domaine de linéarité des réponses est compris entre 0.005 et 0.5 mM de fonctions (R^2>0,99). La limite de détection calculée pour les différentes fonctions est d'environ 0.004 mM. Ainsi, en utilisant les droites d'étalonnage et le signal total enregistré pour chaque fonction, le nombre de fonctions dans chaque échantillon peut être déterminé. Dans le cas des acides carboxyliques et des composés carbonylés, le signal total enregistré pour les échantillons dérivés est retranché de celui des échantillons injectés sans dérivation en appliquant la même méthode d'analyse. Ceci permet de tenir compte des composés ne portant pas ces fonctions mais qui présentent une réponse.

La quantification des organosulfates et des organonitrates n'est pas, à l'heure actuelle, réalisable faute de disponibilité de suffisamment de standards commerciaux portant ces fonctions. Toutefois, leur quantification est théoriquement envisageable.

L'analyse des groupements fonctionnels étant réalisée sans séparation préalable, la matrice complexe que constitue l'aérosol peut avoir un effet sur la réponse en spectrométrie de masse tandem. Bien que mis en évidence, ces effets de matrice, peuvent être contrôlés par dilution et leurs impacts sur le signal apparaissent comme peu significatifs. L'étude de l'effet de matrice est présentée dans l'Annexe II-3.

Partie III

Quantification des sources par Chemical Mass Balance (CMB) :

Principe général, marqueurs, profils de sources et incertitudes

1. Principe général, hypothèses et concepts

1.1. Principe général

L'approche CMB (Chemical Mass Balance) permet l'étude quantitative des sources primaires en résolvant d'une manière itérative un ensemble d'équations de bilan de matière. L'application à la matière organique particulaire a été proposée par Schauer et al. (1996). Depuis, elle est utilisée fréquemment de part le monde et constitue une méthode de référence pour l'US-EPA. Bien qu'elle nécessite des techniques analytiques avancées, cette méthodologie est relativement aisée à mettre en œuvre puisqu'elle ne requiert en entrée ni cadastre d'émissions, ni données météorologiques. L'approche CMB consiste à décrire la concentration ambiante d'un constituant *i* comme une combinaison linéaire des contributions relatives des différentes sources. Des molécules organiques caractéristiques des émissions primaires, désignées par marqueurs organiques, sont habituellement combinées à une modélisation CMB afin de déduire les contributions des différentes sources primaires de l'aérosol. Dans cette approche, la concentration C_{ik} d'un marqueur *i* sur un site récepteur *k* peut être exprimée comme suit :

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^{m} f_{ijk} a_{ij} s_{jk} \qquad \text{Eq II-6}$$

Dans cette équation, *m* est le nombre total de sources intégrées dans le modèle. Le terme s_{jk} désigne la contribution de la source j sur le site *k* et correspond à la grandeur que nous cherchons à déterminer. Le terme a_{ij} indique l'abondance relative du constituant *i* au niveau de la source *j*. En pratique, a_{ij} s'écrit comme un rapport massique entre de marqueur *i* et le carbone organique (OC). Ces rapports sont tirés des profils de sources existant dans la littérature. Enfin, le terme f_{ijk} est le coefficient de fractionnement représentant les modifications du terme a_{ij} lors du transport de l'aérosol du point d'émission au site récepteur. Ce coefficient est censé prendre en compte l'appauvrissement que subit le constituant *i* engendrée par des processus atmosphériques tel le vieillissement photochimique et les phénomènes de partitionnement gaz/particules liés à la dilution de ces émissions. Ces processus dépendent donc du temps de transport entre les sources et le site récepteur et des conditions atmosphériques rencontrées au cours de ce transport (T, concentration en oxydants, etc..). En pratique, il n'est pas possible de déterminer les coefficients f_{ijk} faute de données précises sur la réactivité des marqueurs organiques et d'informations sur leur passé

atmosphérique. Le système d'équations généré par Eq II-6 doit alors être résolu à l'aide de composés très faiblement réactifs et présents essentiellement en phase particulaire pour lesquels f_{ijk} peut être considéré comme égal à 1.

1.2. Résolution, hypothèses et évaluation

Pour chaque échantillon, le CMB requiert en données d'entrée les concentrations des marqueurs dans l'aérosol ambiant (C_{ik}) et les profils de sources (a_{ij}) pour déduire les contributions des sources primaires (S_{jk}). Concrètement, le système d'équations Eq II-6 a été résolu à l'aide du logiciel CMB8.2 (US EPA), utilisant une approche par variance effective pondérée par la méthode des moindres carrés. En d'autres termes, le CMB détermine la solution qui minimise au plus la différence entre les concentrations de marqueurs mesurées (M) et celles reconstituées par calcul (C). Dans le cas ou plusieurs solutions sont statistiquement possibles, le modèle diverge, exigeant en général l'introduction d'un ou plusieurs marqueurs spécifiques supplémentaires.

La validité statistique de la résolution par le CMB repose sur les hypothèses suivantes :

(i) Les profils à l'émission, (a_{ij}) sont connus, constants dans le temps et représentatives des sources impactant le site de prélèvement ;

(ii) Les espèces utilisées pour la résolution du système d'équation Eq II-6 sont inertes chimiquement ;

(iii) Toutes les sources primaires significatives de carbone organique (OC) et des marqueurs considérés sont incluses ;

(iv) Le nombre de sources ne dépasse pas le nombre d'espèces chimiques considérées dans la modélisation ;

(v) Les profils d'émissions sont linéairement indépendants ;

(vi) Les incertitudes de mesure sont aléatoires, non corrélées et distribuées normalement.

Le CMB fourni pour chaque échantillon un ensemble de paramètres statistiques servant à appréhender la validité des résultats (Watson et al., 1998). Les paramètres statistiques incluent le R^2 (valeur cible 0.8–1.0), chi-deux (valeur cible 0–4.0), t-test (valeur cible >2) et l'absence d'une colinéarité (voir l'hypothèse 5). Le test chi-deux (χ^2) évalue l'aptitude des profils intégrés à représenter les concentrations de marqueurs observées (*goodness-of-fit*) en comparant la matrice des marqueurs reconstituée par le modèle avec celle injectée dans le modèle (données ambiantes). Le t-test représente le rapport entre la contribution moyenne de la source *j* et l'erreur associée à cette moyenne déterminée

statistiquement par le CMB. Ainsi, plus ce rapport augmente plus l'incertitude associée à la contribution moyenne de la source *j* est faible.

A ces paramètres statistiques, plusieurs critères d'évaluation ont été ajoutés pour juger la pertinence des modélisations :

(i) l'OC attribuée aux sources primaires par le CMB ne doit pas dépasser l'OC mesuré (cf. Chapitre III, Partie I).

(ii) les rapports entre les concentrations de marqueurs mesurées (M) et celles reconstituées par calcul (C) doivent être compris entre 0.8 et 1.2.

Malgré leur utilité, ces outils diagnostiques ne permettent pas d'évaluer les incertitudes telles que la réactivité des marqueurs (hypothèse 2) ou les artefacts de prélèvement. Il s'agit donc d'évaluer les résultats au regard d'autres indicateurs ou d'autres méthodologies indépendantes telles les données ^{14}C et AMS/PMF.

1.3. Estimation de la part secondaire

Conceptuellement, l'approche CMB repose sur la conservation des ratios entre les marqueurs et le carbone organique entre le point d'émission et le site récepteur, et donc, par extension, sur la conservation du carbone. Ainsi, l'aérosol organique secondaire, tel qu'il est décrit traditionnellement, c'est-à-dire correspondant à un apport de carbone par transfert de matière par conversion gaz/particules suite à des réactions de photo-oxydation en phase gazeuse de COV, ne pourra être évalué d'une manière directe par le CMB. Classiquement, cette fraction secondaire est considérée comme égale à la fraction de l'OC non attribuée par le CMB. Cette hypothèse implique que l'ensemble des sources primaires de carbone est inclus dans la modélisation. Le carbone organique secondaire (noté CMB SOC) est calculé alors à partir du carbone organique primaire (POC) déterminé par le CMB et le carbone organique total (OC_{total}) mesuré, suivant l'équation Eq II-7 :

$$\text{CMB-SOC} = OC_{total} - \text{POC} \qquad \text{Eq II-7}$$

Cette fraction secondaire étant estimée de façon indirecte, elle est soumise à un nombre élevées d'incertitudes incluant (i) le choix des profils de sources, (ii) les artefacts de prélèvements, (iii) la réactivité des marqueurs et (iv) l'omission de sources primaires significatives. Ces incertitudes et leurs incidences sur l'estimation des différentes fractions sont discutées en détail dans le Chapitre III.

2. Choix des marqueurs

Tableau II-8 : Composés organiques quantifiés dans le cadre de FORMES, inclus (+) et non inclus (–) dans la modélisation CMB.

composés organiques	CMB	notes	composés organiques	CMB	notes
n-Octadecane (A18)	–	ν	Benzyl butyl phtalate	–	×
n-Nonadecane (A19)	–	ν	Bis(2-ethylhexyl) phtalate	–	×
n-Eicosane (A20)	–	ν	Palmitic acid	–	‡
n-Heneicosane (A21)	–	ν	Stearic acid	–	‡
n-Docosane (A22)	–	ν	Palmitoleic acid	–	‡, §
n-Tricosane (A23)	–	ν	Oleic acid	–	‡, §
n-Tetracosane (A24)	–	ν	Linoleic acid	–	‡, §
n-Pentacosane (A25)	–	ν	Cholestérol	–	‡
n-Hexacosane (A26)	–	ν	Campestérol	–	‡
n-Heptacosane (A27)	+		Stigmastérol	–	‡
n-Octacosane (A28)	+		β-Sitostérol	–	‡
n-Nonacosane (A29)	+		Fructose	–	‡, ×
n-Triacontane (A30)	+		Mannose	–	‡, ×
n-Hentriacontane (A31)	+		Galactose	–	‡, ×
n-Dotriacontane (A32)	+		Glucose	–	‡, ×
n-Tritriacontane (A33)	–	≠, ×	Sucrose	–	‡, ×
n-Tetratriacontane (A34)	–	≠, ×	Trehalose	–	‡, ×
n-Pentatriacontane (A35)	–	≠, ×	Arabitol	–	‡, ×
n-Hexatriacontane (A36)	–	≠, ×	Mannitol	–	‡, ×
Phenanthrene	–	ν	Galactosan	–	†, ×
Anthracene	–	ν	Mannosan	+	
Fluoranthene	–	ν	Levoglucosan	+	
Acephenanthrene	–	ν	Vaniline	–	†, ν
Pyrene	–	ν	Acetovanilone	–	†, ν
Benzo[a]anthracene	–	ν	Coniferyl aldehyde	–	†, ν, §
Chyrsene	–	ν	3-Guaiacylpropanol	–	†
Benzo[b,k]fluoranthene* (BF)	+		Vanilic acid	–	†
Benzo[j]fluoranthene	–	≠, ×	Syringalaldehyde	–	†, ν
Benzo-e-pyrene (BeP)	+		Acetosyringone	–	†, ν
Benzo-a-pyrene (BaP)	–	§	Propionyl Syringol	–	†
Indeno[1,2,3-cd]fluoranthene	–	≠, ×	Syringyl acetone	–	†
Indeno[1,2,3-cd]pyrene (IP)	+		3-Syringyl propanol	–	†
Dibenzoanthracene	–	≠, ×	Synapyl aldehyde	–	†, §
Benzo-ghi-perylene (BP)	+		Syringic acid	–	†
Trisnorneohopane (HP1)	–	≠	Homosyringic acid	–	†
17α(H)-Trisnorhopane (HP2)	–	≠	1,2-Phthalic acid	–	‖
17α(H)-21β(H)-Norhopane (HP3)	+		1,3-Phthalic acid	–	‖
17α(H)-21β(H)-Hopane (HP4)	+		1,4-Phthalic acid	–	‖
17α(H)-21β(H)-22S-Homohopane (HP5)	+		Malic acid	–	‖
17α(H)-21β(H)-22R-Homohopane (HP6)	+		glyceric acid	–	‖
17α(H)-21β(H)-22S-Bishomohopane (HP7)	–	≠	2-MGA	–	‖
17α(H)-21β(H)-22R-Bishomohopane (HP8)	–	≠	2-MT1	–	‖
17α(H)-21β(H)-22S-Trishomohopane (HP9)	–	≠	2-MT2	–	‖
17α(H)-21β(H)-22R-Trishomohopane (HP10)	–	≠	A1	–	‖
20R+S,5α(H),14β(H),17β(H)-Cholestane	–	≠	A2	–	‖
20R,5α(H),14α(H),17α(H)-Cholestane	–	≠	A3	–	‖
20R+S-5α(H)-14β(H)-17β(H)-Ergostane	–	≠	A4	–	‖
20S-5α(H)-14α(H)-17α(H)-Stigmastane	–	≠	A5	–	‖
20R+S-5α(H)-14β(H)-17β(H)-Stigmastane	–	≠	A6	–	‖
20R-5α(H)-14α(H)-17α(H)-Stigmastane	–	≠	A7	–	‖
Di-ethyl phtalate	–	×	PNA	–	‖
Di-isobutyl phtalate	–	×	PA	–	‖
Di-butyl phtalate	–	×	C	–	‖

notes : ν volatil, § réactif, ‡ sources incertaines, † profils variables, × manque de profils, ‖ origine secondaire et ≠ concentration ambiante très faible.

* somme de Benzo[b]fluoranthene et de Benzo[k]fluoranthene

Une des principales étapes de la modélisation CMB est le choix des marqueurs. Parmi l'ensemble des composés quantifiés, seuls les composés considérés comme stables vis-à-vis la

réactivité atmosphérique et peu volatils sont inclus dans le système d'équation. La méthodologie étant basée sur des profils d'émissions issus de la littérature, les composés doivent également être renseignés pour l'ensemble des sources émettrices du composé considéré. En pratique, le nombre de marqueurs ne doit pas dépasser 25, donc uniquement les marqueurs les plus spécifiques ont été inclus. Les tableaux II-8 et II-9 présentent les motifs de rejet ou de sélection pour l'ensemble des espèces organiques et des éléments métalliques quantifiés dans le cadre des campagnes FORMES.

Dans notre cas, une vingtaine de composés ont été retenus, *a priori*, pour les modélisations CMB. Quatre hopanes parmi les plus abondants dans l'atmosphère sont sélectionnés comme traceurs des émissions véhiculaires. Cette famille chimique est formée durant la maturation du pétrole brut ; leur présence dans l'aérosol véhiculaire (diesel et gazoline) résulte des huiles lubrifiantes imbrulées. Le mannosan et le levoglucosan sont des monosaccharides anhydrides, émis lors de la combustion de la cellulose, principale constituant du bois, du papier ou des lignites. Ces espèces constituent, par conséquent, des marqueurs clés de la combustion de biomasse.

Tableau II-9 : Eléments quantifiés dans le cadre de FORMES, inclus (+) et non inclus (–) dans la modélisation CMB. Le V, Ni et le Pb sont inclus uniquement dans le cas de Marseille.

éléments	CMB	notes	éléments	CMB	notes	éléments	CMB	notes	Eléments	CMB	notes
Li	–	≠, ‡	Ni	+		Sn	–	‡	Ho	–	‡
Na	–	‡	Cu	–	‡	Sb	–	‡	Er	–	‡
Mg	–	‡	Zn	–	‡	Cs	–	‡	Yb	–	‡
Al	–	‡	Ga	–	‡	Ba	–	‡	Lu	–	‡
K	–	‡	As	–	≠, ‡	La	–	‡	Hf	–	‡
Ca	–	‡	Se	–	≠, ‡	Ce	–	‡	Ta	–	≠, ‡
Sc	–	≠, ‡	Rb	–	≠, ‡	Pr	–	‡	W	–	≠, ‡
Ti	–	‡	Sr	–	‡	Nd	–	‡	Tl	–	‡
V	+		Y	–	‡	Sm	–	‡	Pb	+	
Cr	–	≠, ‡	Zr	–	‡	Eu	–	‡	Th	–	‡
Mn	–	‡	Nb	–	‡	Tb	–	‡	U	–	≠, ‡
Fe	–	‡	Mo	–	‡	Gd	–	‡	EC	+	
Co	–	‡	Cd	–	≠, ‡	Dy	–	‡	OC	+	

notes : ‡ sources incertaines et ≠ concentration ambiante très faible.

Quatre PAH et l'EC sont également inclus afin de mieux contraindre les différentes sources de combustion. Par ailleurs, une série d'alcanes linéaires de C27 à C32 est sélectionnée, pour discriminer les émissions biogéniques primaires par abrasion des cires végétales et par remise en suspension des débris végétaux. Enfin, pour contraindre les sources industrielles, il est nécessaire d'inclure des métaux à la modélisation CMB ; en l'occurrence le V, le Ni et le Pb dans le cas de Marseille. Le choix spécifique de ces marqueurs est détaillé dans le Chapitre III, Partie II.

3. Choix des profils de sources

La seconde étape critique d'une modélisation CMB réside dans le choix des profils de sources. Ce choix repose essentiellement sur deux hypothèses implicites : (i) les émissions liées à une classe de sources sont représentées par un profil moyen représentatif des émissions dans l'environnement étudié (ii) toutes les sources primaires des marqueurs inclus dans la modélisation sont considérées. Pour remplir ces critères, les profils de sources considérés dans notre cas sont identiques à ceux utilisés par les études de sources en site récepteur les plus récentes et les plus exhaustives en terme de marqueurs. Ces profils incluent les débris d'origine végétale (Rogge et al., 1993a), la combustion de gaz naturel (Rogge et al., 1993b), les émissions véhiculaires (Chapitre III, Partie I), la combustion de bois (Chapitre III, Partie I), et les émissions industrielles (Chapitre III, Partie II). Il faut mentionner que certaines études introduisent les sources liées aux émissions domestiques telles que la cuisson de viandes et la friture. Bien que cette source ne puisse être considérée comme totalement anecdotique (elle représente typiquement 5-10% de l'OC dans les centres urbains des Etats-Unis), nous ne l'avons pas retenue dans nos études pour deux raisons principales. Tout d'abord, les profils de ce type de sources n'ont été établis qu'aux Etats-Unis (Schauer et al., 1999), où les modes de consommation sont très différents de ceux rencontrés en France. Ensuite, les marqueurs spécifiques associés à cette source, particulièrement le cholestérol, sont suspectés d'être émis par d'autres sources, en particulier la combustion de bois et les émissions naturelles comme les émissions océaniques et végétales (Nolte et al., 2001,2002; Sheesley et al., 2003, 2007). La contribution du cholestérol dans ces deux sources n'est pas bien définie à l'heure actuelle, et son utilisation comme marqueur des sources spécifiques à la cuisson des aliments peut engendrer une surestimation de cette source dernière.

Pour assurer la représentativité des profils vis-à-vis du milieu ambiant, nous avons étudié minutieusement les profils des sources majoritaires, à savoir les émissions véhiculaires, la combustion de bois, et les émissions industrielles. Ainsi, le profil des émissions véhiculaires utilisé ici est celui obtenu au cours d'une étude menée dans un Tunnel à Marseille courant Février 2008 (El Haddad et al., 2009). Ce profil, représentatif des émissions véhiculaires moyennes en France, ne permet toutefois pas de distinguer les émissions des véhicules diesel des émissions des véhicules essence. Cette étude est présentée dans la première partie du Chapitre III. En revanche, les profils de la combustion de bois et des émissions industrielles ont été tirés de la littérature ; la sensibilité de la modélisation CMB vis-à-vis de ces choix est également développée dans le Chapitre III.

Chapitre III

Résultats et discussions

Partie I

Etablissement et choix des profils de sources représentatifs des émissions dans les zones d'études

Les principales sources primaires de l'aérosol organique comme la combustion de bois ou les émissions véhiculaires, ont été intensivement étudiés et plusieurs dizaines de profils sont disponibles dans la littérature. La difficulté réside alors dans le choix du ou des profils de source à utiliser, ces derniers étant souvent établis pour un type de véhicule ou la combustion d'une essence de bois. Cette difficulté n'est pas triviale puisque l'écart entre deux profils rattachés à une même grande classe de source (combustion de biomasse ou émission véhiculaire) peut atteindre plus d'un ordre de grandeur pour certains marqueurs. Au-delà des considérations analytiques, particulièrement importantes regardant la mesure d'OC/EC, plusieurs approches permettent de restreindre l'incidence de telles différences et guider l'operateur dans son choix du profil. Ces approches incluent:

(i) L'utilisation des paramètres statistiques fournis par le CMB comme outils de diagnostique de la représentativité des profils de sources inclus (Schauer and Cass, 2000;Schauer et al., 2002a;Sheesley et al., 2007;Favez et al., 2010). Le fait que le CMB se base sur l'ensemble des marqueurs inclus permet d'évaluer statistiquement la représentativité des profils utilisés et ainsi de limiter les incertitudes engendrées par le choix des ces derniers (voir la Partie III du chapitre II).

(ii) La construction de profils de sources composites en se basant sur la signature chimique des marqueurs de l'aérosol ambiant et sur les types de source prédominants dans l'environnement étudié (ex : combustion de bois dominé par le bois dur ou émission véhiculaire dominé par les véhicules de type diesel) (Sheesley et al., 2007;Caseiro et al., 2009;Favez et al., 2010).

(iii) L'inclusion simultanée de plusieurs profils permettant la différentiation entre divers type de sources au sein d'une même classe (ex : combustion de bois tendre et bois dur, émission diesel et gazoline). Cette approche n'est applicable que dans le cas ou les profils inclus pour la même classe de source présentent une signature chimique significativement différente permettant leur différenciation par le modèle CMB. Elle est typiquement appliquée dans le cas ou la source considérée est très variable dans le temps (Robinson et al., 2006b;Subramanian et al., 2007;El Haddad et al., 2010;Favez et al., 2010).

(iv) L'établissement de nouveaux profils représentatifs du milieu ambiant étudié (El Haddad et al., 2009).

Cette partie développe les approches adoptées afin de parvenir à représenter le plus fidèlement possible les sources primaires de l'aérosol organique classiquement considérées en CMB (i.e. les émissions véhiculaires et la combustion de bois). Le cas des émissions industrielles,

habituellement non considérées dans le modèle CMB mais pouvant constituer une source prépondérante à Marseille, sera développé dans la partie II de ce chapitre.

1. Emissions véhiculaires

Les émissions véhiculaires sont dominées par la matière carbonée OC et EC. L'abondance relative de ces 2 fractions dépend principalement du type de véhicule considéré (diesel ou essence). Les émissions des véhicules essence sont caractérisées par une forte proportion d'OC contribuant entre 50 et 80% de la masse totale des particules émises ($PM_{2.5}$), avec de plus faibles quantités d'EC contribuant en général à moins de 10% de la masse totale (Schauer et al., 2002b). Inversement, les émissions des véhicules diesel sont plus riches en EC (entre 30 et 50% des $PM_{2.5)}$, qu'en OC (entre 20 et 35% de $PM_{2.5}$) (Schauer et al., 1999;Fujita et al., 2007). A ces composants majeurs s'ajoutent les espèces ioniques dominées par le sulfate d'ammonium (~3%) et des éléments métalliques traces dont la contribution totale n'excède pas 5% des $PM_{2.5}$ (Schauer et al., 1999, , 2002b;Schauer et al., 2006). Ces derniers sont dominés par le fer (Fe) et le zinc (Zn) émis à partir des pots catalytiques, et le calcium (Ca) et le molybdène (Mo) associés aux rejets d'huiles imbrûlées puisqu'ils rentrent dans la composition des agents de stabilisation et des autres additifs (Schauer et al., 1999, , 2002b).

A ces émissions directes s'ajoutent des émissions indirectes telles que celles liées à l'abrasion des pneus ou des plaquettes de frein. Les émissions particulaires liées à l'abrasion des pneumatiques renferment jusqu'à 15% d'EC et 35% d'OC (Hildemann et al., 1991) constitué notamment d'alcanes linéaires à haut poids moléculaire (Rogge et al., 1993b). Ces émissions sont particulièrement riches en zinc (2-5% des $PM_{2.5}$) ; composé ajouté comme catalyseur au cours de la vulcanisation des pneus et rentrant également dans la composition des fils métalliques renforçant leur structures (Schauer et al., 2006;Thorpe and Harrison, 2008). L'abrasion des disques et des plaquettes de freins engendre des particules particulièrement riches en fer (~20%) en cuivre (~12%) et en baryum (~7%) (Schauer et al., 2006;Thorpe and Harrison, 2008). Elles contiennent très peu de carbone organique (11% des $PM_{2.5}$) dont la composition chimique demeure très partiellement caractérisée puisque ces émissions sont liées aux matériaux organiques complexes utilisés dans les revêtements des disques de freins (Thorpe and Harrison, 2008).

Les profils des sources véhiculaires directes et indirectes sont le plus couramment établis par l'intermédiaire des expériences menées sur banc moteur ou banc à rouleaux offrant la possibilité de simuler les différentes conditions de conduites et d'étudier différents types de

véhicules (Rogge et al., 1993a;Schauer et al., 1999, , 2002b;Zielinska et al., 2004;Fujita et al., 2007). Une autre approche est également souvent utilisée ; elle consiste de prélever l'aérosol à proximité immédiate des émissions, principalement par des expériences en tunnels. Ce type d'expériences permet d'établir des profils d'émissions véhiculaires directes et indirectes représentatifs du parc automobile global (Fraser et al., 1998;El Haddad et al., 2009).

1.1. Comparaisons des profils et sources d'incertitudes

Le parc véhiculaire est communément différencié en termes de profils d'émission en trois catégories incluant les véhicules (légers ou lourds) à moteurs diesel, les véhicules à moteurs essence équipés d'un pot catalytique et les véhicules à moteurs essence non-équipés d'un pot catalytique (Rogge et al., 1993a;Schauer et al., 1999, , 2002b). Ces derniers sont de plus en plus rares dans les différents parcs automobiles. La figure III-1 reporte les principaux profils de sources véhiculaires disponibles dans la littérature (12 profils) pour ces trois catégories (Rogge et al., 1993a;Schauer et al., 1999b, 2002b; Zielinska et al., 2004;Fujita et al., 2007). L'ensemble des profils inclus dans cette étude est reporté en annexe III.1.1.

D'une manière générale, Les émissions diesel sont caractérisées par des rapports EC/OC élevés compris entre 0.92 et 2.7 g g^{-1} et de faibles rapports HAP/OC compris entre 5×10^{-7} et 7×10^{-4} g g^{-1}. Inversement, les émissions par les véhicules essence se distinguent par de faibles rapports EC/OC (0.02 et 0.71 g g^{-1}) et des rapports HAP/OC élevés compris entre 10^{-4} et 2×10^{-3} g g^{-1}. Ces différences rendent possible la discrimination des émissions à partir de ces types de véhicules par CMB (Schauer and Cass, 2000;Schauer et al., 2002a;Subramanian et al., 2006;Sheesley et al., 2007;Subramanian et al., 2007).

Cependant, l'observation la plus remarquable pouvant être extraite de la figure III-1 est la dispersion des profils pour un même type de véhicule. A titre d'exemple, les rapports EC/OC et HAP/OC des différents profils d'émissions des véhicules à moteurs essence varient d'un facteur supérieur à 20. De même, les hopanes ne montrent pas une tendance significative permettant la distinction entre les différents types de véhicules, mais leurs rapports massiques normalisés sur OC varient de près de trois ordres de grandeurs selon le profil considéré. Ces différences sont en grande partie engendrées par le type de véhicule étudié (c'est-à-dire modèle, âge et technologie) mais également par les conditions de conduite (démarrage, température de moteurs, angle de pente, fluidité du trafic) et par les conditions expérimentales propres à l'établissement de ces profils (dilution des émissions, utilisation de dénudeur …) (Subramanian et al., 2006;Fujita et al., 2007). Cette dispersion montre les limites de

l'utilisation de profils obtenus en banc moteur ou à roulement pour représenter les émissions de l'ensemble d'un parc automobile. A cet égard, Subramanian et al. (2006, 2007) ont démontré en testant les différents profils véhiculaires existant dans la littérature que l'estimation par CMB des émissions diesel est relativement bien contrainte (facteur 2 entre min et max) alors que l'estimation des émissions essence est associée à des incertitudes très importantes (facteur 10 entre estimations min et max).

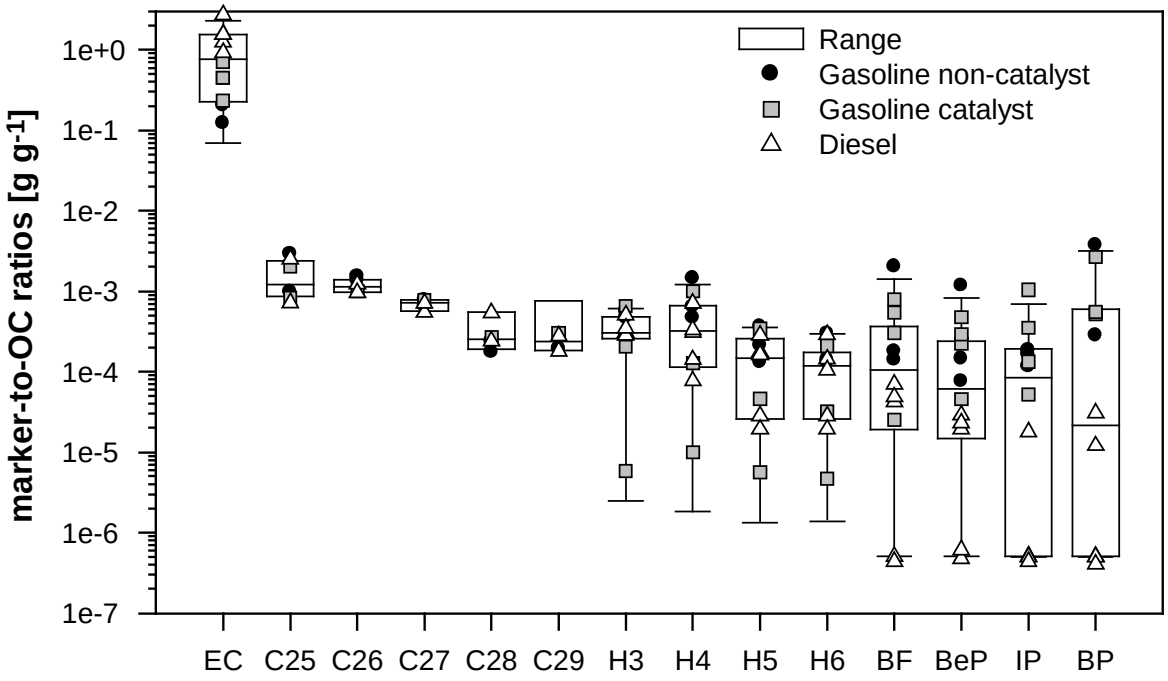


Figure III-1 : Profils de sources véhiculaires classés en trois catégories : diesel (triangles blancs), essence catalytisés (carrés gris) et essence non catalysés (cercles noirs). La distribution de l'ensemble ces profils est également représentée sous forme de boites « à moustaches ». Les lignes internes aux boites représentent le profil médian. Les extrémités basses et hautes des boites représentent le vingt-cinquième (P25) et le soixante-quinzième (P75) centiles, respectivement. Les deux barres inférieures et supérieures représentent le dixième (P10) et le quatre-vingt-dixième (P90) centiles, respectivement. Ces profils sont tirés à partir de (Rogge et al., 1993a;Schauer et al., 1999, , 2002b;Zielinska et al., 2004;Fujita et al., 2007).

Par ailleurs, distinguer par CMB les émissions essence des émissions diesel est excessivement complexe et sujet à de grandes incertitudes. Si en théorie cette distinction est possible, elle ne repose quasi exclusivement, en pratique, que sur la distribution en HAP. Au-delà de l'importante variabilité des profils discutée ci-dessus, les concentrations en HAP sont, dans le milieu ambiant souvent liées à d'autres sources de combustion comme la combustion de bois ou de charbon et les émissions industrielles (Robinson et al., 2006d). Ainsi, l'omission de l'une de ces sources dans le modèle CMB se répercute sur l'estimation des sources véhiculaires (Robinson et al., 2006d;Sheesley et al., 2007;Rutter et al., 2009). L'étude de Rutter et al. (2009) a montré que l'omission de la combustion de charbon entraine l'attribution, par le CMB, des HAP aux émissions essence. Ceci a pour conséquence une

surestimation de la contribution des émissions par les véhicules essence mais également une sous-estimation des contributions des émissions par les véhicules diesel (Rutter et al., 2009).

1.2. Etablissement du profil d'émissions véhiculaires

Devant l'ensemble de ces incertitudes et l'absence de données exploitables par CMB sur les émissions véhiculaires moyennes du parc automobile en Europe et par conséquent en France, nous avons mené une étude spécifique dans un tunnel de l'agglomération marseillaise. Cette étude est développé dans **l'article A** : El Haddad et al. (2009). Seul un résumé étendu est présenté ci-dessous.

Le profil établi au cours de cette étude permettra, par la suite, d'estimer les contributions de la source véhiculaire considéré dans son ensemble en France en s'affranchissant des incertitudes liées aux choix des profils établis, pour la plupart, aux Etats-Unis. Ce profil tient également compte des émissions véhiculaires indirectes (abrasion des pneus, des disques et plaquettes de freins et remises en suspension).

1.2.1. Contexte général

L'étude a été menée dans le Tunnel du Prado-Carénage à Marseille courant Février 2008. Cette campagne de prélèvements a été réalisée conjointement par notre laboratoire et l'association de surveillance de la qualité de l'air ATMOPACA. Le tunnel est conçu pour éviter la traversée du centre ville de Marseille (Figure III.2). Il est par conséquent très emprunté notamment aux heures de pointe. Long de 2,45 km, il est constitué de deux tubes unidirectionnels indépendants comportant chacun 2 voies de circulation. Le tunnel est interdit aux poids lourds et aux véhicules de plus de 3,50 tonnes ou d'une hauteur supérieure à 3,20 m. La vitesse y est limitée à 60 km h^{-1}. Par conséquent, l'aérosol collecté peut être considéré comme caractéristique des émissions liées au trafic routier, sur un échantillon représentatif du parc automobile des véhicules légers (motocycles, voitures et petits camions) en France.

La campagne de prélèvement s'est déroulée les 19 et 20 février 2008. Le nombre de véhicules empruntant le tunnel était de l'ordre de 25 000 par jour pendant la période de prélèvement avec des pointes à 2 200 véhicules h^{-1} (données relatives au tube étudié et fournies par la société concessionnaire de l'ouvrage). Le trafic est resté fluide tout au long de la campagne de mesures. Les véhicules empruntant le tunnel n'était pas recensées par rapport à leur type de moteur, mais les statistiques nationales indiquent qu'environ la moitié du parc automobile français est constitué de véhicule diesel (Arthaut, 2005).

Les mesures et les prélèvements ont été effectués dans une niche située à environ 200 m de la sortie (Figure III-2). La ventilation du tunnel est essentiellement assurée par un "effet piston" des véhicules se déplaçant dans le tube. La vitesse du vent était de l'ordre de 2 à 3 m s^{-1}, orientée dans le sens de la circulation de telle sorte que le site de mesure était sous l'influence de plus de 2 km de tunnel.



Figure III-2 : Localisation du site de prélèvement dans le tunnel du Prado-Carénage à Marseille (Image Google Map).

Des mesures de gaz (CO et NO_X), de masse de particules ($PM_{2.5}$ et PM_{10}), et de granulométrie de l'aérosol (SMPS, L-DMA, CPC5403, GRIMM) ont été effectuées. Parallèlement à ces mesures en ligne, l'aérosol était collecté sur filtre à l'aide d'un préleveur haut volume (30 m^3 h^{-1}). L'échantillonnage a eu lieu de 7h le matin à 20h le soir (heures locales), visant les heures de pointes. Le 19 Février, 12 échantillons d'une heure ($PM_{2.5}$) on été collectés alors que le 20 Février, 9 échantillons de 30 min (PM_{10}) on été collectés. Quatre échantillons composites[4] ont été préparés juste avant l'analyse (2 pour la fraction $PM_{2.5}$ et 2 pour la fraction PM_{10}). Ces échantillons composites ont été destinés àl'analyse de l'OC/EC, des ions majeurs (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+} et Ca^{2+}), du WSOC, des $HULIS_{WS}$, de la spéciation organique et des groupements fonctionnels (R-COOH, R-CO-R' et R-NO_2).

Les niveaux de concentration dans le tunnel sont très élevés pour l'ensemble des polluants réglementés (figure III.3) et des pointes à 4000 ppb de NO_X, 10 ppm de CO et 400 µg m^{-3} de PM_{10} correspondant à 10^6 particules cm^{-3} ont été enregistrées. Au-delà de ces

[4] Un échantillon composite correspond à l'association de fractions connues (surface, masse) de différents échantillons individuels. Les échantillons composites garantissent l'obtention d'une image chimique moyenne. Ils permettent, en outre, d'augmenter sensiblement le nombre d'analyses possibles par rapport à un échantillon individuel.

concentrations élevées, les fortes corrélations entre ces différents paramètres et le nombre de véhicules empruntant le tunnel attestent de la forte représentativité des échantillons collectés vis-à-vis des émissions véhiculaires. L'influence du milieu extérieur peut donc être négligée *a priori.*

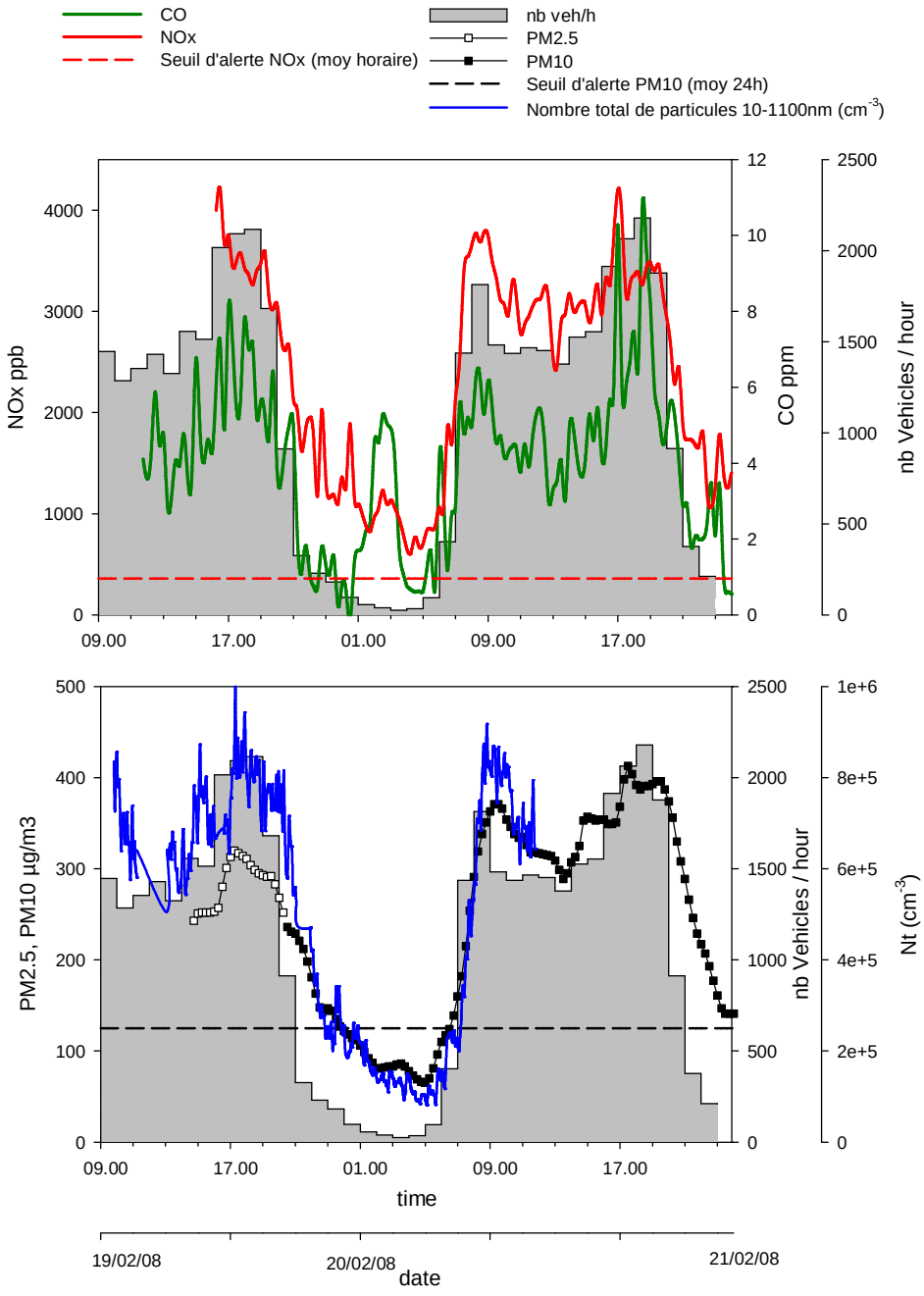


Figure III-3 : Variation au cours des prélèvements du nombre de véhicules par heure et des concentrations des différents polluants (NO_X, CO, PM et nombre de particules submicronique).

L'aérosol en nombre dans le tunnel est constitué de particules fines présentant une distribution monomodale dans la gamme 10 - 1100 nm centrée sur 60 nm. Il est également caractérisé par une fraction carbonée représentant environ 65 % en masse des $PM_{2.5}$. La

fraction carbonée est dominée par le carbone élémentaire (EC), représentant près de 65 % du carbone total (EC+OC). La fraction ionique contribue approximativement à 5 % en masse des $PM_{2.5}$. En comparant la masse des composants mesurés et la masse de PM totale déterminée, une fraction indéterminée contribuant à environ 30 % en masse des PM peut-être déduite. Cette fraction inconnue peut potentiellement être attribuée aux métaux et autres matériaux crustaux (Al, Fe, Zn, Cu, Ba, Mo, Ca, Si …) qui n'ont pas été mesurés au cours de cette étude.

1.2.2. Profil des émissions véhiculaires à Marseille

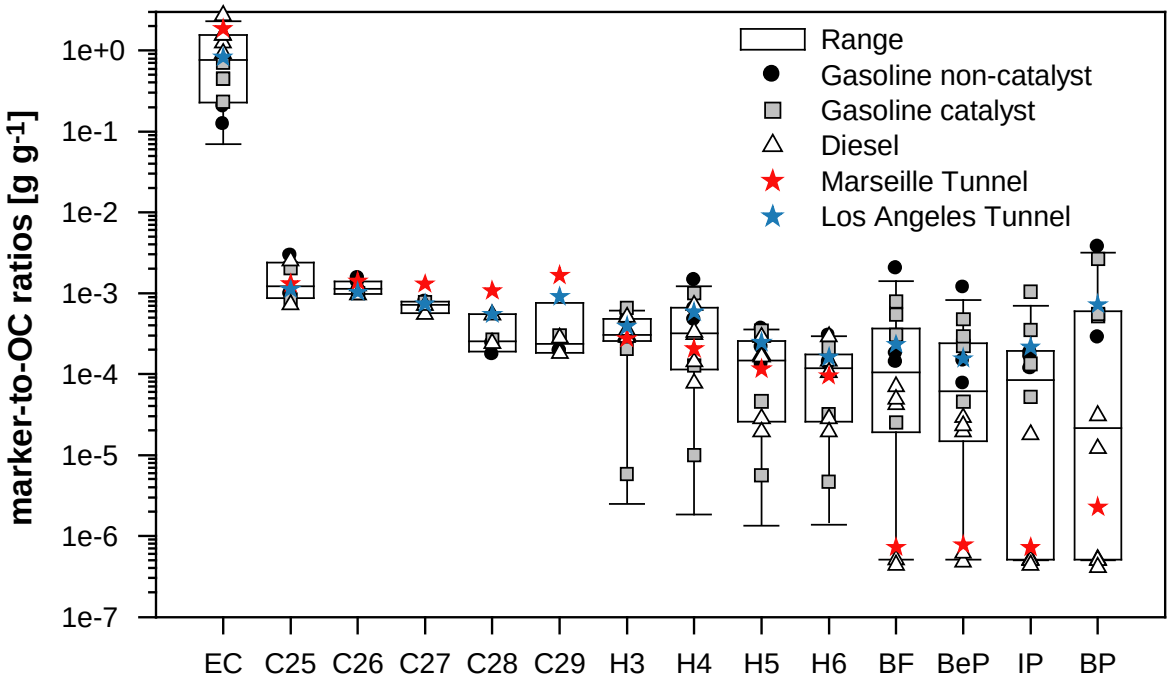


Figure III-4 : Profil de sources véhiculaires établis pour le cas de Marseille et comparaison avec les profils déterminés sur bancs moteurs représentés sur la figure III-1 (Rogge et al., 1993a;Schauer et al., 1999, , 2002b;Zielinska et al., 2004;Fujita et al., 2007) ou dans un tunnel à Los Angeles pour le parc automobile des Etats-Unis (Fraser et al., 1998).

Le profil d'émission obtenu est représenté par les étoiles rouges sur la Figure III-4. A titre de comparaison, un autre profil obtenu en tunnel à Los Angeles est présenté (étoiles bleues). Le profil obtenu à Marseille est caractérisé par un ratio EC/OC très élevé, égal à 1.87 g g^{-1}. Un tel ratio peut-être considéré comme équivalent aux ratios rapportés dans la littérature pour les émissions des véhicules diesel (0.92-2.7 g g^{-1}).

Les abondances relatives des alcanes linéaires à faibles poids moléculaires (C23-C26) sont en très bon accord avec celles rapportées dans les différentes études menées sur bancs ou en tunnel. En revanche, le profil déterminé dans cette étude montre des abondances relatives en alcanes linéaires à hauts poids moléculaires (C27-C32) significativement plus élevées par

rapport à celles déterminées sur bancs. A titre d'exemple, le ratio C29/OC dans notre cas est de 1.4×10^{-3} g.g^{-1} alors qu'il est compris entre 1.7×10^{-4} et 3.1×10^{-4} g.g^{-1} pour les études menées sur bancs. Cette observation est vraisemblablement liée à la contribution des émissions indirectes dans le tunnel. Parmi ces sources, l'abrasion des pneumatiques et la remise en suspension des particules résultantes sont particulièrement émettrices d'alcanes linéaires à hauts poids moléculaires (Rogge et al., 1993b). Les 4 hopanes montrent des abondances relatives équivalentes aux abondances médianes rapportées dans les autres profils. Enfin, les abondances des HAP lourds déterminées dans notre cas sont particulièrement faibles ($< 2\times10^{-6}$ g.g^{-1}) et très proches des signatures observées pour les véhicules diesel.

Il est très intéressant de noter que les deux études menées en tunnel (Marseille et Los Angeles) ne se différencient véritablement que sur les HAP (figure III.5). Si la signature en HAP est, à Los Angeles, assimilable à celle observée pour les véhicules essence, elle est, à Marseille très comparable à celles rencontrées pour les émissions diesel. Cette observation reflète la différence du parc automobile entre les deux pays et particulièrement l'impact de des véhicules diesel (50% du parc automobile en France) sur les caractéristiques chimiques de l'aérosol engendré par le transport automobile. Une telle prédominance de la signature diesel est à mettre directement en relation avec les facteurs d'émission considérablement plus élevés pour les véhicules diesel (~190 mg km^{-1}) que pour les véhicules essence (~7 mg km^{-1}) (Schauer et al., 1999, , 2002b).

Atmospheric Environment 43 (2009) 6190–6198

Contents lists available at ScienceDirect

Atmospheric Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/atmosenv

Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France

Imad El Haddad [a,*], Nicolas Marchand [a,*], Julien Dron [a], Brice Temime-Roussel [a], Etienne Quivet [a], Henri Wortham [a], Jean Luc Jaffrezo [b], Christine Baduel [b], Didier Voisin [b], Jean Luc Besombes [c], Gregory Gille [d]

[a] Universités d'Aix-Marseille I, II et III – CNRS, UMR 6264: Laboratoire Chimie Provence, Equipe: Intrumentation et Réactivité Atmosphérique 3 place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 3, France
[b] Université Joseph Fourier – Grenoble 1 – CNRS, UMR 5183, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement Rue Molière, BP 96, 38 402 St Martin d'Hères Cedex, France
[c] Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Polytech'Savoie- Université de Savoie, Campus Scientifique, 73376 Le Bourget du Lac Cedex, France
[d] Regional Network for Air Quality Monitoring (ATMO-PACA), 146 rue Paradis 13006 Marseille, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 8 April 2009
Received in revised form
2 September 2009
Accepted 2 September 2009

Keywords:
Organic aerosol
Vehicular emissions
Organic markers
Functional analyses
Tunnel experiment
Marseille

ABSTRACT

A study to characterize primary particulate matter ($PM_{2.5}$ and PM_{10}) from the French vehicular fleet was conducted during winter 2008, in a tunnel in Marseille, France. The carbonaceous fraction represents 70% of the aerosol mass and elemental carbon fraction (EC) represent 60% of the carbonaceous fraction. The organic carbon OC was characterized in term of its water soluble fraction, functionalization rate and HULIS content. Seventy trace organic compounds including alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), petroleum biomarkers and carboxylic acids were also quantified, in order to determine an organic emission profile for chemical mass balance modeling studies. Such source profiles were still missing in Europe and particularly in France. The profile obtained in this study is consistent with profiles determined in tunnel or dynamometer studies performed in other countries during the last ten years. These results suggest that organic compounds profiles from vehicular exhaust emissions are not significantly influenced by the geographic area and are thus suitable for use in aerosol source apportionment modeling applied across extensive regions. The chemical profile determined here is very similar to those obtained for diesel emissions with high concentrations of EC relative to OC (EC/OC = 1.8) and low concentrations of the higher molecular weight PAH. These results are consistent with the high proportion of diesel vehicles in the French fleet (49%).

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Vehicular emissions are one of the major primary fine particulate matter ($PM_{2.5}$) sources. It accounts for approximately 15–50% of total fine aerosol mass in urban areas (Sheesley et al., 2007 and references therein). Vehicular emissions are also of specific interest, since the particles emitted are essentially in the size range of 20–120 nm (Jamriska et al., 2004) and potentially contain toxic components, such as polycyclic aromatic compounds (PAH) and trace metallic elements (Schauer et al., 1999, 2002; Ntziachristos et al., 2007), which relate them to acute and chronic cardiovascular and respiratory outcomes (Grahame and Schlesinger, 2007).

Primary particles from vehicular exhaust emissions are mainly composed of organic carbon OC and elemental carbon EC, with lesser amounts of trace metals and inorganic ions (Schauer et al., 1999, 2002). Many of the particulate OC compounds, commonly referred to as molecular markers, can be used to estimate the contribution of primary vehicular emissions in ambient atmosphere, using Chemical Mass balance (CMB) receptor-based model. This modeling approach requires a prior knowledge of emission profiles in order to apportion the sources (Schauer et al., 1996). The vehicle exhausts profiles are often based on chassis dynamometer studies (Rogge et al., 1993a; Schauer et al., 1999, 2002; Zielinska et al., 2004). Such studies offer the advantage of controlled testing conditions, which in turn enable the evaluation of the effect of different engine designs, fuel composition, or driving conditions on pollutant emissions. However, these tests may not provide a good representation of the entire vehicle fleet because of the large variations in engine types and the maintenance histories of actual

* Corresponding authors. Tel.: +33 491108512; fax: +33 491106377.
E-mail addresses: IMAD.El-Haddad@etu.univ-provence.fr (I. El Haddad), Nicolas.Marchand@univ-provence.fr (N. Marchand).

1352-2310/$ – see front matter © 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.atmosenv.2009.09.001

on-road vehicles. In addition these studies do not account for non-exhaust emissions from tire wear, break-wear, and re-suspended road dust which can be also a significant contributor to PM concentrations (Querol et al., 2004). Vehicular emission chemical profiles can be determined using an alternative approach, based on highway tunnels and near-roadside measurements (Miguel et al., 1998; Wang et al., 2006; Ntziachristos et al., 2007). Roadway tunnel studies are well suited to determine an average vehicular exhaust profile representative of total vehicular fleet at operating conditions with little interference from other sources. Furthermore, tunnel studies provide samples that are representative of exhaust and non-exhaust emissions at atmospheric conditions (temperature, relative humidity).

The source profiles of organic compounds from vehicle emissions are relatively well established in the US, and have been applied successfully to apportion ambient PM primary sources using CMB modeling (Schauer et al., 1996; Ke et al., 2007; Sheesley et al., 2007). However, data sets available for European and particularly for French vehicle particle emissions are scarce and a detailed particulate chemical composition had never been reported before. In an European context of reduction of $PM_{2.5}$ concentrations (target value of 20 $\mu g\ m^{-3}$ in urban areas for 2015) (2008/50/EC, 2008), the knowledge of the chemical fingerprint of particles emitted by vehicular traffic in Europe is required in order to evaluate more accurately the influence of this primary source to the total atmospheric load of PM. This paper presents results from a sampling campaign carried out in a roadway tunnel, in Marseille, France. The detailed chemical composition of primary vehicle-derived particles ($PM_{2.5}$ and PM_{10}) was determined, with a special focus on organic speciation.

2. Method

2.1. Measurement site and vehicle fleet characteristics

Field measurement was conducted in a roadway tunnel, in Marseille, France. The tunnel is 2455 m long, and consists of two unidirectional superposed roadways that include 2 lanes each. The measurement site was located inside the tunnel approximately 200 m from the exit (according to the direction of the traffic) and 3 m away from the vehicle traffic. The vehicle speed is limited to 50 km h^{-1} and the air flow is likely to be dominated by the vehicle motion (piston effect), since the traffic is unidirectional. Hence, the sampling site is mainly influenced by the vehicles emission along the tunnel. In the tunnel, the heavy duty trucks are banned and the traffic flow is composed of light-duty vehicles, including motorcycles. Total traffic, in the tunnel tube under study, counts between 20,000 and 25,000 vehicles per day, with significant diurnal variations. The average daytime (resp., night-time) traffic density was about 1700 (resp., 250) vehicles per hour (Fig. 1). No traffic jam occurred during the sampling period. The vehicles passing the tunnel were not tracked to perform their classification by engine technologies. However, the global French vehicular distribution (excluding heavy duty trucks) comprises 30 million vehicles (0.49 vehicles per person) with an average age of 7.7 years, of which 49% are diesel powered (Arthaut, 2005). In contrast, in the US, the majority of the on-road fleet are attributed to light-duty vehicles, which are fuelled almost entirely by gasoline (Gertler, 2005).

2.2. Pollutant measurement and sample collection

The study took place on February 19th and 20th, 2008. The concentrations of the gaseous (CO and NO_X) and particulate (PM_{10} and $PM_{2.5}$) pollutants were monitored with Environment SA and TEOM (Thermo Scientific) analyzers, respectively. The aerosol number size distribution was monitored in the range 11.1–1083 nm with a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, L-DMA, CPC5403, GRIMM).

PM collection was performed with a high volume sampler (DA-80 DIGITEL), operating at 30 $m^3\ h^{-1}$. The samples were collected onto 150 mm diameter quartz filters (Whatman, Q-MA), previously fired for 2 h at 500 °C. Sampling took place between 7 a.m. and 8 p.m. (local time), capturing the rush hours events. On February 19th, 12 hourly $PM_{2.5}$ samples were collected, while on February 20th, 9 half-hour PM_{10} samples were collected. Samples were stored at −18 °C in aluminium foil, sealed in polyethylene bags until analysis. Just before the analyses, 2 $PM_{2.5}$ and 2 PM_{10} composite samples were prepared, by combining the exposed filters, chosen in alternate order. Two field blank filter composites were also prepared following the same procedure.

High volume sampling induces well-known collection artifacts (adsorption/volatilisation and chemical transformation onto the filter during sampling) (Mader and Pankow, 2001; Sihabut et al., 2005; Goriaux et al., 2006). Although these artifacts can significantly modify the concentrations of some organic compound, high volume samplers are still widely used particularly for reliability reasons. These artifacts are highly dependant on the sampling conditions (temperature, oxidant concentrations, air masses ages and sampling time), and corrections are still difficult to apply. Therefore no corrections have been applied in this study. However, organic compounds for which sampling artifacts could induce errors higher than 30% are quoted in Tables 2–4, according to Sihabut et al. (2005) for adsorption artifacts and Goriaux et al. (2006) for chemical transformation artifacts. Note that other semi-volatile compounds (i.e. lower molecular weight (MW) n-alkanes (<C26), low MW PAHs (≤4-ring), phthalates esters, …) for which sampling artifacts was not determined in these two studies can also adsorb significantly onto the quartz filters and are thus subjected to a potential important positive artifact (Mader and Pankow, 2001).

2.3. EC/OC, WSOC, HULIS and major ions measurements

Samples were analyzed for EC and OC using the Thermo-Optical Transmission (TOT) method with a Sunset Lab analyzer (Aymoz et al., 2007). The newly developed EUSAAR2 temperature program proposed in (Cavalli et al., in press) was used in comparison with the NIOSH protocol (Chow et al., 2001). The EUSAAR2 method includes temperature up to 570 °C for the analysis of OC in 100% He, and up to 870 °C for the analysis of EC in 98% He + 2% O_2.

Ionic species were analyzed with Ionic Chromatography (IC) following the method described in Jaffrezo et al. (1998). In brief, samples were soaked in 8 ml of deionised water (Elgastat) for 30 min in airtight glass bottles. The extract was then filtered using syringe filters (Acrodisc Pall Gelmann) with a porosity of 0.2 μm. Analysis of cations (Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}) took place with a CS12 column on a Dionex 100 IC. Analysis of anions (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} and oxalate) took place with an AS11 column on a Dionex 500 IC.

The WSOC was determined using the method described in Jaffrezo et al. (2005). In brief, samples were extracted in 5 ml of deionised water (Elgastat) for 15 min and the WSOC in the sample was quantified with an OI Analytical 700 TOC analyzer using persulphate oxidation at 100 °C of the organic matter, followed by CO_2 quantification with a non-dispersive infrared spectrophotometer. The HULIS fraction was extracted from the WSOC by adsorption onto DEAE ion exchange column (HiTrap DEAE FF, GE Healthcare®) (0.7 cm i.d. × 2.5 cm length), and quantified with a TOC analyzer. The detailed protocol is in the Supplementary material (SI).

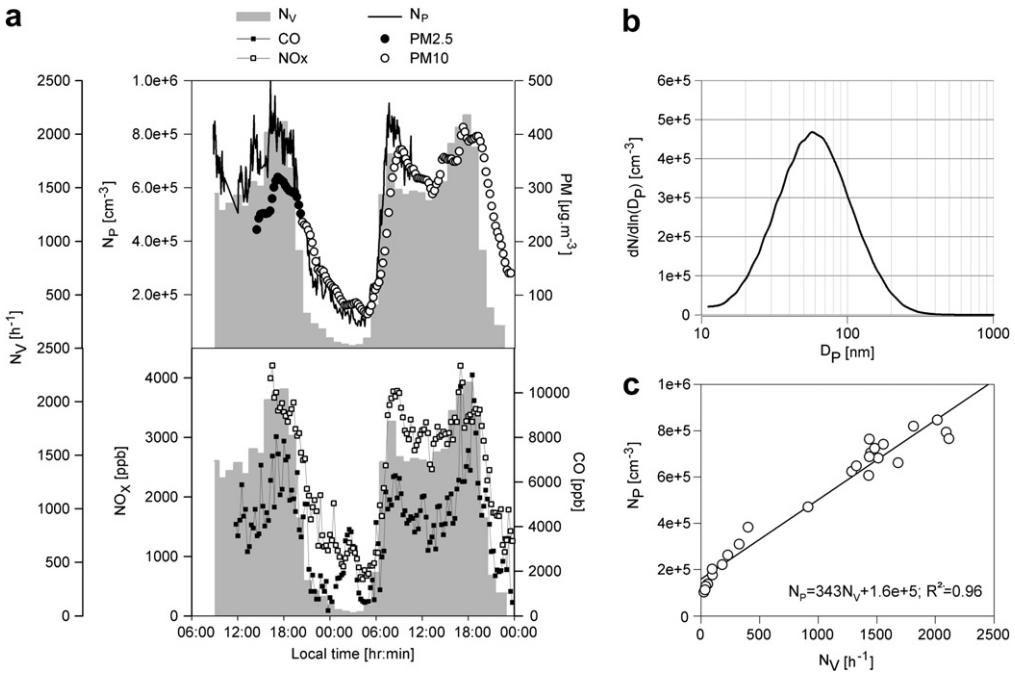


Fig. 1. General characteristics of the atmospheric environment inside the tunnel. (a) Traffic density (N_V), particles number concentrations (N_P) and pollutants (CO, NO_X and PM) diurnal variation during the measurement period. (b) Daytime aerosol number size distribution. (c) Total particle number concentration (N_P) vs traffic density (N_V).

2.4. Functional groups analysis

The analysis was performed by atmospheric pressure chemical ionisation (APCI)-tandem mass spectrometry (Varian 1200L). This technique enables a quantitative determination of the carboxylic, carbonyls, and nitro functional groups, based on their ability to loose a specific neutral fragment or to produce a characteristic ion in the collision cell (Dron et al., 2007, 2008a,b). This methodology is based either on neutral loss mode for carboxylic acid (NL32 after a BF_3/MeOH derivatisation step, Dron et al., 2007) and carbonyl functional group (NL181, after a PFPH derivatisation step, Dron et al., 2008b) either on precursor ion scanning mode for nitro functional group (PAR 46) (Dron et al., 2008a). The analytical procedure is detailed in the SI.

2.5. Organic speciation analysis

The procedures used for extraction, derivatisation and analyses of the organic compounds are based on the Desert Research Institute standard operating procedure for the analysis of semi-volatile organic compounds (DRI, 2003) and are detailed in the SI. All samples were analyzed using a Trace GC 2000 chromatograph coupled to an ion trap mass spectrometer (Polaris Q, Thermo Scientific) and equipped with a TR-5MS capillary column (Thermo Scientific, 30 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 µm film thickness). In addition, PAH were analyzed by reversed phase high performance liquid chromatography coupled to a UV fluorescence detection following the method described in Besombes et al. (2001). The quantification of the organic compounds was performed using authentic standards (Tables 2–4). Compounds for which no authentic standard were available were quantified using the response factor of compounds with analogous chemical structures (Tables 2–4).

3. Results and discussions

The concentrations of CO, NO_X, and PM_{10} in the tunnel showed a strong diurnal variation. The CO, NO_X, and PM_{10} average daytime concentrations were 4600 ppb, 2200 ppb, and 320 µg m^{-3}, respectively, while during the night their average concentrations decreased to 2300 ppb, 1100 ppb, and 150 µg m^{-3}, respectively (Fig. 1a). The aerosol number size distribution within the tunnel showed a single mode at 50–60 nm during the whole sampling period (Fig. 1b), characteristic of primary particles originating from fuel combustion, mainly diesel soot (Jamriska et al., 2004). Total particle number concentration was highly correlated with the traffic intensity (N_V), confirming that submicrometer particles originated primarily from the primary vehicular emissions (Fig. 1c).

No control samples have been collected outside the tunnel during the observation period. However, background influence inside the tunnel can be estimated considering $PM_{2.5}$ and PM_{10} concentrations during the sampling period. The average PM_{10} concentration during the collection period (daytime) at a traffic station upwind from the tunnel was 28.1 µg m^{-3}. Considering this value and a transmission efficiency of background particles inside the tunnel equal to one, maximal PM_{10} background contribution of about 9% can be estimated. In these conditions and considering an OC/PM of 1/3 (typical value for urban atmosphere; Jaffrezo et al., 2005) the influence of background to OC inside the tunnel can be estimated to be about 14% (Table 1; PM_{10}-NIOSH). Note that these values denote a highest contribution estimation of the non traffic related PM and OC from the background given that this site is highly impacted by vehicular emissions. Otherwise, $PM_{2.5}$ and PM_{10} average concentrations in urban background stations over Marseille during the collection period were 13.2 and 17.6 µg m^{-3}, respectively. Considering these values and the same assumptions as above, the influence of the background sources to PM and OC can be estimated to be about 5% and 8%, respectively. Consequently, the background highest contribution is estimated to be lower than 9% and 14% for PM and OC, respectively.

3.1. Mass balance of traffic related primary particles

$PM_{2.5}$ and PM_{10} composition is detailed in Table 1, and an overall $PM_{2.5}$ chemical mass balance is presented in Fig. 2. $PM_{2.5}$ and PM_{10}

Table 1
Mass balance and physico-chemical proprieties of traffic related primary $PM_{2.5}$ and PM_{10} (average (min–max)).

	PM2.5	PM10
Particulate matter mass [μg m^{-3}]		
PM	282 (272–293)	321 (297–345)
Carbonaceous fraction [μg m^{-3}]		
OC (EUSSAAR2)	44.5 (34.5–55.6)	59.3 (48.3–68.2)
EC (EUSAAR2)	122 (107–138)	134 (126–159)
OC (NIOSH)	59.2 (45.8–77.5)	79.3 (63.4–86.6)
EC (NIOSH)	112 (101–142)	129 (103–154)
WSOC	9.31 (8.41–10.1)	13 (10.8–15.3)
HULIS (WS)	1.71 (1.71–2.28)	2.69 (2.69–3.98)
Major ions [μg m^{-3}]		
Chloride	0.221 (0.19–0.26)	1.79 (0.55–3.07)
Sulfate	2.31 (2.15–2.47)	2.47 (1.51–3.04)
Nitrate	2.09 (1.91–2.28)	4.74 (3.98–5.40)
Sodium	0.504 (0.43–0.61)	1.56 (1.41–2.07)
Ammonium	1.28 (0.98–1.58)	1.59 (1.41–1.82)
Potassium	0.230 (0.180–0.260)	0.602 (0.560–0.780)
Magnesium	0.281 (0.270–0.290)	0.570 (0.460–0.620)
Calcium	3.72 (3.20–4.04)	11.8 (10.5–14.6)
Functional group [nmol m^{-3}]		
R-COOH	34.5 (31.0–37.9)	42.4 (29.1–55.7)
R-CO-R′	11.7 (10.7–12.7)	19.8 (17.9–21.7)
R-NO2	34.4 (27.6–41.3)	39.9 (29.5–50.2)

samples were collected, respectively, during the first day and the second day of the campaign. Between the 2 days, the roadway and wall surfaces of the tunnel has been intensively washed using heavy dedicated engines. This monthly cleaning procedure consisted of a roll-over type wash associated with jet sprays of water. Therefore, re-suspension conditions have been significantly modified between the two sampling periods and the comparisons between $PM_{2.5}$ and PM_{10} could not be considered as relevant. Nevertheless, these modifications offer an interesting case study for organic compounds associated with the fine aerosol fraction.

The particle mass mainly consisted of carbonaceous matter with smaller contributions of inorganic ions. The NIOSH and EUSAAR2 methods gave similar concentrations of total carbon (Table 1). However, the EC (resp. OC) contribution to the TC measured by EUSAAR2 method was about 18% higher (resp. lower) than the ones measured with the NIOSH method. This results from the lower temperature used for the last OC step in the EUSAAR2 method (Cavalli et al., in press). The results reported below are based on the concentrations determined by the NIOSH method, in order to compare our data with previous measurements (Rogge et al., 1993a; Schauer et al., 1999, 2002; Zielinska et al., 2004) that use the NIOSH method.

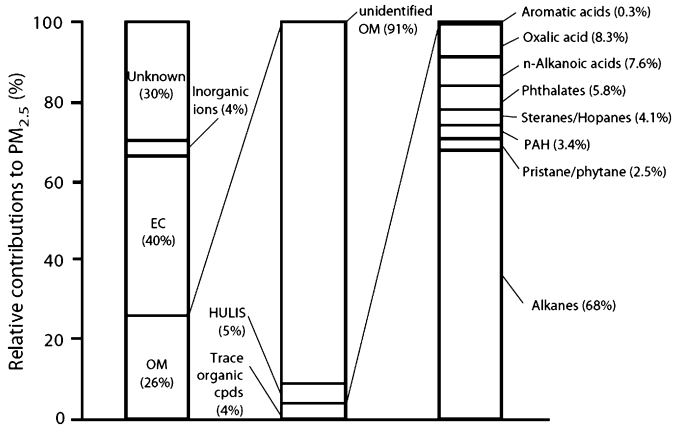


Fig. 2. $PM_{2.5}$ mass balance. OM fraction is calculated from OC values, considering OM/OC ratio of 1.2 (Turpin and Lim, 2001). OM and EC fractions are determined based on the measurements made by the NIOSH method. The HULIS contribution is determined using OM/OC ratio of 1.81 (Salma et al., 2007).

The contributions of the carbonaceous matter to the $PM_{2.5}$ and PM_{10} masses were not significantly different. In both size ranges, the EC accounted for 39–42% of the aerosol mass, whereas the organic matter (OM) contribution was between 25 and 30% (Fig. 2), considering an OM/OC ratio of 1.2 (Turpin and Lim, 2001). The EC/OC ratio is a useful parameter that can discriminate the emissions from diesel and gasoline engines. The ratios measured for the gasoline engines range typically between 0.1 and 0.4, whereas they range between 1.4 and 2.5 for diesel emissions (Rogge et al., 1993a; Schauer et al., 1999, 2002; Zielinska et al., 2004). The EC/OC ratios measured in this study were between 1.6 and 1.9, implying a contribution well above 50% of diesel exhausts to the PM budget, which is consistent with the high proportion of diesel vehicles in the French fleet and their high emission factors comparing to gasoline vehicles.

The total measured inorganic fraction accounted for 4% and 8% of the total $PM_{2.5}$ and PM_{10} mass, respectively. Nitrate was the largest anionic constituent, representing 0.8% and 1.4% of the $PM_{2.5}$ and PM_{10} mass, respectively. Sulphate was the second largest anionic component, accounting for 0.85% to the PM mass on average in both size ranges. Comparable contributions to the PM were reported for dynamometer chassis studies (Schauer et al., 1999, 2002). The most abundant cationic components were the calcium ions; it accounted for 1.4% and 3.7% of the total $PM_{2.5}$ and PM_{10} mass, respectively. Elemental calcium is a marker of lube-oil combustion since it is used as anti-wear, detergent, and stabilizing additive in oils (Ntziachristos et al., 2007). It was measured previously in the vehicular particle emissions (Schauer et al., 1999, 2002), but only in trace amounts (<0.35%) that cannot account for the calcium concentrations measured here. The high abundance of calcium ions can be explained by the contribution of non-tailpipe emission, mainly the re-suspension of the geological materials from the roadway. A significant fraction of the PM mass remained unidentified (20–30%). Trace elements associated with emissions from vehicle exhausts (P, Ca, Fe, Zn, …), vehicle brake abrasion (Cu, Sb, Ba, …) and road dust (Al, Si, …) (Schauer et al., 1999, 2002; Ntziachristos et al., 2007) could potentially explain the unidentified fraction.

3.2. Physico-chemical characteristics of OC

The WSOC contributed on average to 20% of OC. Such a WSOC fraction is considerably lower than those previously measured for a biomass burning plumes (71%) (Sannigrahi et al., 2006) or at urban sites in the French Alps valleys (between 55% and 75%) (Jaffrezo et al., 2005). Although these ratios reflect the dominant hydrophobic nature of the OA from primary vehicular emissions, it should be noted that there is still a significant soluble fraction even in these conditions. Background influence cannot be totally neglected for WSOC.

The hydrophobic character of vehicles-emitted organic aerosol was also revealed by its relatively poor functionalization rate. The average concentration of the carboxylic group was 38.4 nmol m^{-3}, which is equivalent to 8.4 mmol mol^{-1} of OC (~1 carbon out of 118 is linked to a carboxylic group). In comparison, carboxylic average contents of 20.8 mmol mol^{-1} of OC (~1 carbon out of 48 is linked to a carboxylic group) were measured for ambient aerosol collected at an urban background site, in winter (Dron, 2008). The MS fragments corresponding to the R-COOH functional group in $PM_{2.5}$ are mainly observed in the m/z range 200–300 amu (Fig. 3). However, peaks over 300 amu were also observed, which suggest the presence of high molecular weight acids in the aerosol. HULIS are

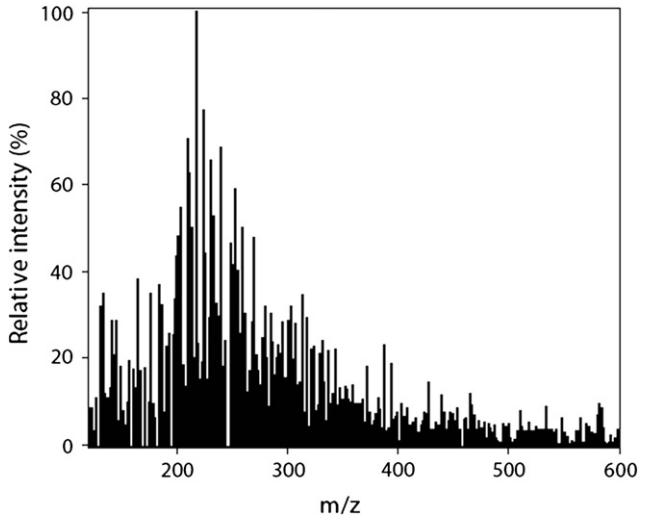


Fig. 3. Mass spectrum obtained in NL32 mode for derivatized carboxylic acids in the mass range of m/z 120–600 uma, from a $PM_{2.5}$ sample.

a fraction of these higher mass acids, the concentration measured represent 18–25% of WSOC, and 2–5% of OC measured inside the tunnel. Considering an OM/OC ratio of 1.81 (Salma et al., 2007), average HULIS fraction is roughly estimated to account for 5% of the OM (Fig. 2). This is a relatively small fraction compared to the fractions measured in other environments, as HULIS accounted for 11–13% of OC in European continental sites (Baduel et al., 2009).

High loadings of nitro functional group were measured in the vehicles-emitted organic aerosol. The average concentration of the $PM_{2.5}$ nitro group was 37.1 nmol m^{-3}, equivalent to 8.3 mmol mol^{-1} of OC (~1 carbon out of 127 is linked to a nitro group). These contributions were clearly higher than those previously measured in ambient atmospheric aerosol at urban background sites (<0.4 mmol mol^{-1} of OC) (Dron et al., 2008a). The nitro group found in aerosol from the tunnel can be partially attributed to nitro-PAH compounds, previously identified in the diesel exhaust PM (Heeb et al., 2008), but a large fraction can also be formed inside or outside the tunnel through radical-initiated reactions of OC compounds (Reisen and Arey, 2005). Finally, the $PM_{2.5}$ carbonyl group concentration was between 10.7 and 12.7 nmol m^{-3} and accounts for 2.4 mmol mol^{-1} of OC.

3.3. Organic trace compounds

The chromatographically elutable organic compounds can be subdivided into resolved and unresolved complex mixture (UCM) that appears, in the GC/MS chromatograms, as a wide hump underlying the resolved peaks of individual compounds (Fig. S1, Supplementary material). The unresolved organic mass (UCM) was nearly 8 times greater than the resolved mass (R) (UCM:R ~ 8). The predominance of the UCM fraction in the vehicular emissions comparing to the resolved fraction is consistent with Schauer et al. (1999) findings. The identified and quantified individual organic compound accounts for about 4% of the OM (Fig. 2). The relative contributions of the different organic compounds to OC give comparable results for $PM_{2.5}$ and PM_{10}, with only little differences for some compound classes. The following discussion focuses mainly on the $PM_{2.5}$ fraction, allowing direct comparison with published data.

N-alkanes (C18–C34) are the most abundant fraction of the total quantified organic compound mass representing 2.7% of OM and 0.7% of $PM_{2.5}$ (Table 2). Similar contributions to OM were reported by Rogge et al. (1993a) for diesel-powered engines (2.3% of the OM). In contrast, catalyst gasoline powered engines yield lower levels of n-alkanes (1.0% of the OM) (Rogge et al., 1993a). Fig. 4a shows the distributions of the n-alkanes normalized to OC ($PM_{2.5}$ and PM_{10}) from this study together with those for gasoline and diesel emissions (Rogge et al., 1993a). These profiles are dominated by C20-C21 alkanes. The lower molecular weight (MW) n-alkanes (<C27) are mainly related to the tailpipe emissions as shown in Fig. 4a. In contrast, the high MW alkane (>C27) contributions measured here (~1400 μg g^{-1} of OC) cannot be entirely attributed to the tailpipe sources that yield relatively low amounts of these components (~210 μg g^{-1} of OC) (Rogge et al., 1993a). Potential non-tailpipe high emitters of these alkanes are tire wear dust (~2500 μg g^{-1} of OC) and the re-suspension of road materials (~810 μg g^{-1} of OC)

Table 2
n-Alkane, branched alkane and polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in the traffic related primary $PM_{2.5}$ and PM_{10} (average (min–max)).

	PM2.5	PM10	Note		PM2.5	PM10	Note
n-Alkanes [ng m^{-3}]							
n-Octadecane (A18)	63.3 (47.7–78.1)	158 (141–170)	b, -	n-Heptacosane (A27)	88.2 (72.0–104)	96.5 (71.8–121)	b, <
n-Nonadecane (A19)	73.8 (61.3–86.3)	179 (171–187)	a, -	n-Octacosane (A28)	83.6 (64.7–102)	40.2 (19.3–61.1)	a, <
n-Eicosane (A20)	167 (138–195)	422 (353–491)	b, -	n-Nonacosane (A29)	121 (106–135)	106 (101–112)	b, <
n-Heneicosane (A21)	230 (218–241)	224 (205–242)	b, -	n-Triacontane (A30)	94.6 (80.6–109)	nd	a, <
n-Docosane (A22)	184 (162–205)	256 (230–283)	a, -	n-Hentriacontane (A31)	103 (83.3–122)	57.7 (26.1–89.3)	b, <
n-Tricosane (A23)	143 (120–166)	195 (172–219)	a, >	n-Dotriacontane (A32)	96.1 (73.6–118)	nd	b, -
n-Tetracosane (A24)	130 (105–156)	197 (168–226)	b, >	n-Tritriacontane (A33)	80.9 (78.7–83.1)	22.3 (9.63–34.6)	b, -
n-Pentacosane (A25)	78.0 (77.2–78.8)	150 (120–179)	a, >	n-Tetratriacontane (A34)	79.4 (74.1–84.8)	nd	a, -
n-Hexacosane (A26)	83.4 (82.2–84.7)	117 (97.3–138)	b, >				
Branched alkanes [ng m^{-3}]							
Pristane	38.5 (32.4–44.6)	78.6 (75.8–81.4)	a, -	Phytane	34.6 (31.5–37.7)	80.7 (66.6–94.9)	a, -
Polycyclic aromatic hydrocarbons [ng m^{-3}]							
Fluoranthene	45.0 (40.6–49.5)	64 (58.5–69.6)	a, <	Benzo[b]fluoranthene	nd	0.36 (0.230–0.490)	a, >
Pyrene	23.3 (21.7–25.0)	31.4 (29.3–33.6)	a, >	Benzo[k]fluoranthene	0.019 (0.009–0.031)	0.192 (0.130–0.250)	a, >
Triphenylene	21.7 (21.0–22.6)	26.4 (25.1–27.7)	a, -	Benzo[a]pyrene	2.42 (2.35–2.48)	6.73 (5.08–8.38)	a, >
Benzo[a]anthracene	1.84 (1.75–1.92)	2.45 (2.15–2.75)	a, >	Benzo[ghi]perylene	0.130 (0.130–0.140)	0.432 (0.290–0.570)	a, >
Chrysene	1.96 (1.02–2.93)	2.83 (2.56–3.11)	a, <	Indeno(1,2,3-cd)pyrene (IP)	nd	nd	a, <
Benzo[e]pyrene (BeP)	nd	nd	a, -	Coronene	nd	0.161 (0.060–0.260)	a, -

(a and b) Identification notes: the quantification of the organic compounds is based on the response factors of a – authentic standards, b – average of alkanes with the closer carbon number.
(-, < and >) Sampling artefacts notes: organic compounds for which sampling artefacts induce errors higher (>), lower (<) than 30% according to Goriaux et al. (2006) and Sihabut et al. (2005) or not measured before (-).

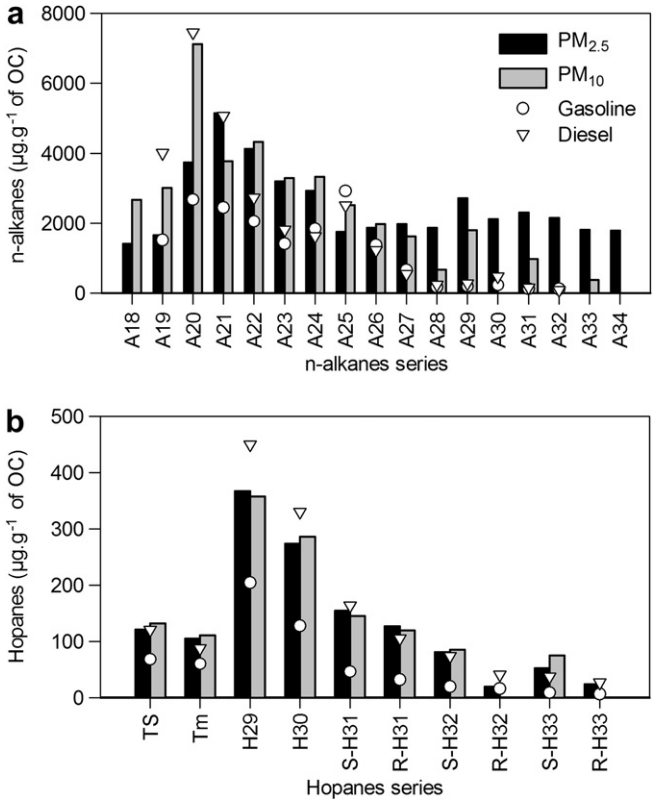


Fig. 4. Comparison of the $PM_{2.5}$ and PM_{10} individual organic compounds distributions ((a) n-alkanes and (b) hopanes) within the Tunnel (grey bars) with the emission rates of each compound from gasoline vehicles (dotes) and diesel vehicles (triangles) determined by Rogge et al. (1993a,b) for n-alkanes and Zielinska et al. (2004) for hopanes.

(Rogge et al., 1993b). It is also interesting to note that for PM_{10} samples, high MW n-alkane concentrations are much lower than those for $PM_{2.5}$ samples. This difference highlights the influence of the washing procedure of the tunnel (achieved between the PM_{10} and $PM_{2.5}$ sampling) on re-suspension processes conditions and in particular on the amount of materials available for re-suspension. These results also show that a significant fraction of these n-alkanes is related to the non-tailpipe sources even for particle less than 2.5 µm in diameter. Two branched alkanes, proposed as organic markers for fuel utilisation, were also quantified: pristane (C19) and phytane (C20). Average concentrations of pristane and phytane in $PM_{2.5}$ were 38.5 and 34.6 ng m^{-3}, respectively.

The total PAH concentration measured in $PM_{2.5}$ fraction was 95.4 ng m^{-3}, accounting for 0.13% of the OM mass (Table 2). Since these compounds are considered as tracers of combustion sources, many studies have been carried out to characterize their emission profiles and to point out diagnostic ratios specific to vehicular emissions (Miguel et al., 1998; Schauer et al., 1999, 2002; Zielinska et al., 2004). They suggested that diesel-vehicular emissions are enriched in low MW PAH ($\leq$4 cycles), whereas, high MW PAH are more abundant in gasoline engine emissions. In our study, the most abundant PAH was fluoranthene (45.0 ng m^{-3}) followed by pyrene (23.3 ng m^{-3}). In contrast, indeno(1,2,3-cd)pyrene, often used in source apportionment studies as organic marker for emissions from gasoline exhausts, was not detected. Among the high MW PAHs, benzo(a)pyrene was the most abundant (2.42 ng m^{-3}). The PAH distribution found here points towards a much higher contribution from diesel emissions compared to gasoline emissions.

Petroleum biomarkers including diasteranes, steranes and hopanes classes are fossil compounds present in crude oils, used to trace the petrogenic inputs in the environment, particularly in the airborne PM (Rogge et al., 1993a; Schauer et al., 1999, 2002). Because these markers belong to the higher boiling point fraction, they are not found in gasoline or diesel fuel but instead originate from the unburned lubricating oils and are found in both types of engines emissions. In this study, sterane total concentration was 47.5 ng m^{-3}, contributing to 0.067% of the OM mass (Table 3). The sum of the average concentration of hopanes was 59.0 ng m^{-3}, accounting for 0.08% of the OM mass (Table 3). hopane series maximizes at C29 and presents the typical 22S|R pairs of extended hopane homologues ($\geq$C31), with S epimers concentrations always higher than those of the R epimers (S/S + R = 0.65), which is characteristic of vehicle exhaust particles (Simoneit, 1984). The hopane concentrations measured in this study were compared with several published profiles (Rogge et al., 1993a; Schauer et al., 1999, 2002; Zielinska et al., 2004) in term of distribution patterns

Table 3
Petroleum biomarkers concentrations in the traffic related primary $PM_{2.5}$ and PM_{10} (average (min–max)).

	PM2.5	PM10	Note		PM2.5	PM10	Note
Diasteranes [ng m^{-3}]							
20S,13β(H), 17α(H)-diacholestane	4.9 (4.50–5.30)	5.69 (5.40–5.98)	b, -	20R,13β(H),17α(H)-diacholestane	3.21 (3.15–3.28)	3.73 (3.52–3.96)	b, -
Steranes [ng m^{-3}]							
20R>S,5α(H),14β(H), 17β(H)-cholestane	8.64 (7.65–9.62)	10.8 (10.1–11.4)	b, -	20S,5α(H),14α(H), 17α(H)-stigmastane	4.67 (4.31–5.04)	5.04 (4.95–5.13)	b, -
20R,5α(H),14α(H), 17α(H)-cholestane	9.36 (8.47–10.3)	12.4 (11.7–13.1)	a, -	20R&S,5α(H),14β(H), 17β(H)-stigmastane	12.5 (11.2–13.9)	14.3 (14.2–14.4)	b, -
20R&S,5α(H),14β(H), 17β(H)-ergostane	7.31 (6.44–8.19)	11.1 (10.8–11.3)	b, -	20S,5α(H),14α(H), 17α(H)-stigmastane	5.02 (4.47–5.57)	5.79 (4.94–6.64)	b, -
Hopanes [ng m^{-3}]							
Trisnorneohopane (TS)	5.39 (4.89–5.89)	7.84 (7.37–8.32)	c, <	22R,17α(H),21β(H)-homohopane (R–H31)	5.65 (5.15–6.15)	7.08 (6.77–7.39)	c, <
17α(H)-trisnorhopane (Tm)	4.68 (4.48–4.88)	6.57 (6.18–6.95)	c, <	22S,17α(H),21β(H)-bishomohopane (S-H32)	3.59 (2.86–4.31)	5.04 (4.52–5.57)	c, <
17α(H),21β(H)-norhopane (H29)	16.3 (14.9–17.8)	21.2 (20.5–21.9)	c, <	22R,17α(H)-21β(H)-bishomohopane (R–H32)	0.865 (0.86–0.87)	nd	c, <
17α(H),21β(H)-hopane (H30)	12.2 (10.7–13.7)	16.9 (15.3–18.7)	a, <	17α(H)-21β(H)-22S-trishomohopane (S-H33)	2.34 (1.96–2.72)	4.43 (4.27–4.59)	c, <
22S,17α(H),21β(H)-homohopane (S-H31)	6.84 (6.16–7.53)	8.62 (7.23–10.0)	c, <	17α(H)-21β(H)-22R-trishomohopane (R–H33)	1.05 (0.95–1.16)	nd	c, <

(a, b and c) Identification notes: the quantification of the organic compounds is based on the response factors of a – authentic standards, b – 20R,5α(H),14α(H),17α(H)-cholestane and c – 17α(H),21β(H)-hopane.
(-, < and >) Sampling artefacts notes: organic compounds for which sampling artefacts induce errors higher (>), lower (<) than 30% according to Goriaux et al. (2006) and Sihabut et al. (2005) or not measured before (-).

Table 4
Phthalate ester and carboxylic acid concentrations in the traffic related primary $PM_{2.5}$ and PM_{10} (average (min–max)).

	PM2.5	PM10	Note		PM2.5	PM10	Note
Phthalates esters [ng m^{-3}]							
Di-ethyl-phthalate	5.38 (4.79–5.97)	10.9 (10.5–11.3)	a, -	Nbutyl-benzyl-phtalate	11.4 (11.3–11.5)	23.3 (22.6–24.1)	a, -
Di-isobutyl-phthalate (DiBP)	31.5 (31.5–31.6)	46.3 (45.9–46.7)	b, -	Bis(2ethylhexyl)phthalate (DEHP)	37.9 (35.5–40.5)	48.6 (48.3–48.8)	a, -
Di-nbutyl-phthalate (DBP)	16.5 (14.7–18.2)	27.7 (27.5–27.8)	a, -				
n-Alkanoic acids [ng m^{-3}]							
Decanoic acid	6.46 (6.23–6.68)	8.99 (8.38–9.61)	a, >	Octadecanoic acid	63.1 (46.6–79.5)	120 (104–138)	a, <
Undecanoic acid	2.93 (2.69–3.18)	4.49 (3.83–5.14)	c, >	Nonadecanoic acid	4.03 (3.60–4.46)	7.55 (7.52–7.58)	c, -
Dodecanoic acid	9.67 (8.6–10.7)	11.3 (9.81–12.8)	a, >	Eicosanoic acid	5.87 (5.47–6.26)	13.1 (12.6–13.7)	a, <
Tridecanoic acid	4.08 (3.18–4.98)	6.76 (6.15–7.36)	c, >	Heneicosanoic acid	nd	nd	c, -
Tetradecanoic acid	13.3 (12.6–14.0)	13.2 (13.1–13.2)	c, >	Docosanoic acid	nd	nd	a, <
Pentadecanoic acid	6.62 (6.00–7.25)	12.1 (8.2–16.0)	a, >	Tricosanoic acid	nd	nd	c, -
Hexadecanoic acid	80.1 (66.1–87.9)	127.5 (93.0–162)	a, <	Tetracosanoic acid	14.1 (5.0–22.8)	13.9 (11.6–16.3)	a, -
Heptadecanoic acid	5.38 (3.97–6.8)	7.61 (6.46–8.76)	a, <				
Aromatic and oxalic acid [ng m^{-3}]							
2-Methylbenzoic acid	0.35 (0.29–0.41)	1.51 (1.36–1.66)	a, -	4-Methyl-1,2-benzendicarboxylic acid	nd	nd	a, -
2-Formylbenzoic acid	2.51 (1.96–3.03)	3.63 (3.25–4.02)	a, -	1,2,3-Benzentricarboxylic acid	nd	nd	a, -
1,2-Benzendicarboxylic acid	nd	nd	a, -	1,2,4-Benzentricarboxylic acid	nd	nd	a, -
1,3-Benzendicarboxylic acid	1.01 (0.94–1.08)	1.05 (0.87–1.24)	a, -	1,3,5-Benzentricarboxylic acid	nd	nd	a, -
1,4-Benzendicarboxylic acid	3.89 (3.75–4.04)	4.54 (4.16–4.92)	a, -	Oxalic acid	234 (194–274)	249 (203–364)	a, -

(a, b and c) Identification notes: the quantification of the organic compounds is based on the response factors of a – authentic standards, b – di-nbutyl-phthalate and c – the n-alkanoic acid with the closest carbon number.
(-, < and >) Sampling artefacts notes: organic compounds for which sampling artefacts induce errors higher (>), lower (<) than 30% according to Goriaux et al. (2006) and Sihabut et al. (2005) or not measured before (-).

and relative contributions to OC (Fig. 4b). These characteristics are mainly inherited from the crude oils from which the lubricating oil was manufactured and can also depend of the engine type, since the catalyst systems induce the destruction of hopanes before they reach the tailpipes yielding lower contributions to OC (Schauer et al., 2002). The hopanes distribution pattern found in our study confirms the profiles recently established by Zielinska et al. from US vehicular emissions (Zielinska et al., 2004). Hopanes to OC contributions comparable to our findings (0.049% and 0.124% for gasoline and diesel emissions, respectively) are also reported in this last study (Zielinska et al., 2004).

Five Phthalate esters, dominated by DEHP, DiBP and DBP, were also detected in the aerosol from the tunnel at a total concentration of 165 ng m^{-3}, accounting for approximately 0.23% of the OM mass (Table 4). To the best of our knowledge, phthalates have never been reported in direct emissions from vehicle exhausts and their presence in the PM is most probably associated with non-exhaust sources. Phthalate esters are widely used as plasticizers in several polymeric materials, including construction materials, paint pigments, caulk, adhesives, and lubricants (Staples et al., 1997). Their evaporation from the polymeric matrixes, including coating materials and polymers present in the tunnel construction materials and in the vehicle fleet, can be a potential source of these additives.

Several carboxylic acids classes were also determined in $PM_{2.5}$ from the tunnel, including linear alkanoic acids (212 ng m^{-3}), aromatic acids (7.75 ng m^{-3}) and oxalic acid (234 ng m^{-3}) (Table 4). These carboxylic acids can result from the combustion processes of the fuel. Oxalic acid is usually associated with the secondary fraction of the organic aerosol (Wang et al., 2006), but several studies provide evidence of the oxalic acid emissions from primary processes including vehicular emissions (Wang et al., 2006). However, we cannot exclude an influence of Marseille background particles to the concentration of oxalic acid observed inside the tunnel. The sum of the identified carboxylic acids accounts for 6.1 nmol of R-COOH m^{-3}, which is 15.1% of the total RCOOH (38.4 nmol m^{-3}; Section 3.2). The unidentified fraction of R-COOH can be associated with other dicarboxylic acids and poly-carboxylic acids that contribute to the HULIS fraction.

3.4. Implication for CMB modeling applications

Fig. 5 compares the organic profile obtained in this study to those reported by Schauer et al. (1999) for a medium duty diesel truck emissions and Schauer et al. (2002) for catalyst equipped gasoline vehicles. The organic species and the vehicular emission profiles chosen are considered in the most recent source apportionment studies using CMB modeling (Ke et al., 2007; Sheesley et al., 2007). This comparison clearly shows that the profile determined in this study is very similar to the diesel profile (Schauer et al., 1999). This highlights two major points: (i) it suggests that vehicular emissions profiles commonly used in the literature for CMB modeling are rather homogeneous over large geographic areas and could be used when specific vehicular emission profiles are not available. (ii) It indicates the high predominance of the diesel emissions compared to those of catalyst equipped gasoline vehicles, although the latter accounts for the half of the French vehicle fleet. The predominance of the diesel emissions found here can be explained by the much higher emission rates of PM from the

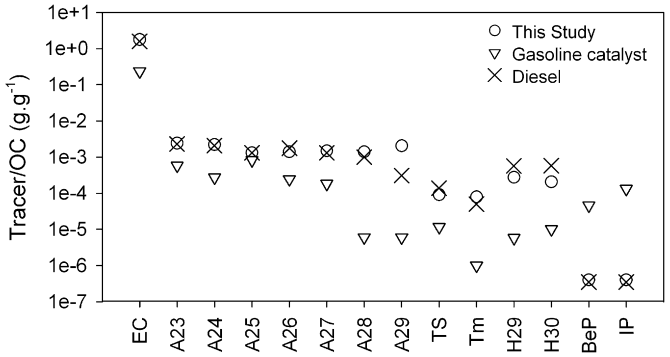


Fig. 5. Comparison, in terms of organic tracers to OC contributions, between the $PM_{2.5}$ organic profile reported in this study (open circles) and those reported by Schauer et al., 1999 for a medium duty diesel truck emissions (thin crosses) and Schauer et al. (2002) for catalyst equipped gasoline vehicles (open triangles). For the species that are not found in the emissions their detection limits are considered.

diesel vehicles (~190 mg km^{-1}) compared to those from catalyst equipped gasoline vehicles (~7 mg km^{-1}) (Schauer et al., 1999, 2002). This highlights the difference between the overall vehicular emissions in France and in the US, where the diesel emissions account roughly for the half of the total vehicular emissions (Gertler, 2005).

The source profiles established here are believed to reflect, for the compounds taken into consideration, the PM emissions from an overall vehicular activity in France (dominated by diesel emissions), and thus may be well appropriate for source apportionment modeling in this region.

4. Conclusion

In this study, the traffic related primary aerosol characteristic of French light-duty vehicular fleet was characterized. The organic source profiles established here are in good agreement with the profiles previously established in the U.S. using dynamometer facilities or tunnel environments. This suggests that these source profiles can be considered homogeneous over large geographic areas and thus could be used for source apportionment purposes when specific vehicular emission profiles are not available. The aerosol chemical fingerprint is characterized by high concentrations of EC relative to OC (EC/OC = 1.8) and very low concentrations of the higher molecular weight PAH, which points towards a much higher contribution from diesel exhausts comparing to gasoline exhausts. When applying such source profile in CMB modeling studies, it is necessary to keep in mind the potential modification of the organic profile from the source to the receptor site mainly related to gas/particle partitioning of the organic materiel occurring during the dilution process as well as chemical aging of the organic markers which is not well understood yet (Robinson et al., 2007). Finally, high concentrations of highly toxic organic compounds, such as benzo(a)pyrene (2–9 ng m^{-3}) and phthalates esters (165 ng m^{-3}) associated with high concentrations of submicrometer particles (ranging from 6.10^5 to 10^6 cm^{-3}) have been observed. This can acute health outcomes to those that have to commute regularly through this tunnel (average of 40 000 vehicles per day).

Acknowledgments

This work has been supported by MEDAD (Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durables), ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) through the research program PRIMEQUAL (project FORMES) and INSU (Institut national des sciences de l'Univers). The authors also acknowledge the personal staff of the society in charge of the tunnel for their help.

Appendix. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.atmosenv.2009.09.001.

References

2008/50/EC, 2008. d.: directive 2008/50/EC of the European parliament and of the council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. Official Journal of the European Union 1–44.

Arthaut, R., 2005. Le budget transports des ménages depuis 40 ans. Institut national de la statistique et de l'étude économique (INSEE).

Aymoz, G., Jaffrezo, J.L., Chapuis, D., Cozic, J., Maenhaut, W., 2007. Seasonal variation of PM10 main constituents in two valleys of the French Alps. I: EC/OC fractions. Atmospheric Chemistry and Physics 7, 661–675.

Baduel, C., Voisin, D., Jaffrezo, J.L., 2009. Comparison of analytical methods for HULIS measurements in atmospheric particles. Atmospheric Chemistry and Physics 9, 5949–5962.

Besombes, J.L., Maitre, A., Patissier, O., Marchand, N., Chevron, N., Stoklov, M., Masclet, P., 2001. Particulate PAHs observed in the surrounding of a municipal incinerator. Atmospheric Environment 35, 6093–6104.

Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K.E., Genberg, J., Putaud, J.-P. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. Atmospheric Measurement Techniques Discussion, in press.

Chow, J.C., Watson, J.G., Crow, D., Lowenthal, D.H., Merrifield, T., 2001. Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. Aerosol Science and Technology 1, 23–34.

DRI, 2003. Analysis of Semi-volatile Organic Compound by GC/MS. Desert Research Institute, DRI Standard Operating Procedure., 1–25.

Dron, J., 2008. Analyse fonctionnelle par spectrométrie de masse tandem: application aux aérosols organiques atmosphériques, PhD thesis (université de provence).

Dron, J., Eyglunent, G., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Wortham, H., 2007. Carboxylic acid functional group analysis using constant neutral loss scanning-mass spectrometry. Analytica Chimica Acta 1, 61–69.

Dron, J., Abidi, E., El Haddad, I., Marchand, N., Wortham, H., 2008a. Precursor ion scanning-mass spectrometry for the determination of nitro functional groups in atmospheric particulate organic matter. Analytica Chimica Acta 2, 184–195.

Dron, J., Zheng, W., Marchand, N., Wortham, H., 2008b. New method to determine the total carbonyl functional group content in extractable particulate organic matter by tandem mass spectrometry. Journal of Mass Spectrometry 8, 1089–1098.

Gertler, A.W., 2005. Diesel vs. gasoline emissions: does PM from diesel or gasoline vehicles dominate in the US? Atmospheric Environment 13, 2349–2355.

Goriaux, M., Jourdain, B., Temime, B., Besombes, J.L., Marchand, N., Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Wortham, H., 2006. Field comparison of particulate PAH measurements using a low-flow denuder device and conventional sampling systems. Environmental Science & Technology 20, 6398–6404.

Grahame, T.J., Schlesinger, R.B., 2007. Health effects of airborne particulate matter: do we know enough to consider regulating specific particle types or sources? Inhalation Toxicology 6–7, 457–481.

Heeb, N.V., Schmid, P., Kohler, M., Gujer, E., Zennegg, M., Wenger, D., Wichser, A., Ulrich, A., Gfeller, U., Honegger, P., Zeyer, K., Emmenegger, L., Petermann, J.L., Czerwinski, J., Mosimann, T., Kasper, M., Mayer, A., 2008. Secondary effects of catalytic diesel particulate filters: conversion of PAHs versus formation of Nitro-PAHs. Environmental Science & Technology 10, 3773–3779.

Jaffrezo, J.-L., Aymoz, G., Delaval, C., Cozic, J., 2005. Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps. Atmospheric Chemistry and Physics 10, 2809–2821.

Jamriska, M., Morawska, L., Thomas, S., He, C., 2004. Diesel bus emissions measured in a tunnel study. Environmental Science & Technology 24, 6701–6709.

Jaffrezo, J.L., Calas, T., Bouchet, M., 1998. Carboxylic acids measurements with ionic chromatography. Atmospheric Environment 14–15, 2705–2708.

Ke, L., Ding, X., Tanner, R.L., Schauer, J.J., Zheng, M., 2007. Source contributions to carbonaceous aerosols in the Tennessee Valley Region. Atmospheric Environment 39, 8898–8923.

Mader, B.T., Pankow, J.F., 2001. Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 3. An analysis of gas adsorption artifacts in measurements of atmospheric SOCs and organic carbon (OC) when using Teflon membrane filters and quartz fiber filters. Environmental Science & Technology 17, 3422–3432.

Miguel, A.H., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Hering, S.V., 1998. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. Environmental Science & Technology 4, 450–455.

Ntziachristos, L., Ning, Z., Geller, M.D., Sheesley, R.J., Schauer, J.J., Sioutas, C., 2007. Fine, ultrafine and nanoparticle trace element compositions near a major freeway with a high heavy-duty diesel fraction. Atmospheric Environment 27, 5684–5696.

Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C.R., Artinano, B., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Buringh, E., ten Brink, H.M., Lutz, M., Bruckmann, P., Straehl, P., Schneider, J., 2004. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities. Atmospheric Environment 38, 6547–6555.

Reisen, F., Arey, J., 2005. Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentrations in the Los Angeles basin. Environmental Science & Technology 1, 64–73.

Robinson, A.L., Donahue, N.M., Shrivastava, M.K., Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Grieshop, A.P., Lane, T.E., Pierce, J.R., Pandis, S.N., 2007. Rethinking organic aerosols: semivolatile emissions and photochemical aging. Science 5816, 1259–1262.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993a. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. Environmental Science & Technology 4, 636–651.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993b. Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust – roads as sources and Sinks. Environmental Science & Technology 9, 1892–1904.

Salma, I., Ocskay, R., Chi, X.G., Maenhaut, W., 2007. Sampling artefacts, concentration and chemical composition of fine water-soluble organic carbon and humic-like substances in a continental urban atmospheric environment. Atmospheric Environment 19, 4106–4118.

Sannigrahi, P., Sullivan, A.P., Weber, R.J., Ingall, E.D., 2006. Characterization of water-soluble organic carbon in urban atmospheric aerosols using solid-state C-13 NMR spectroscopy. Environmental Science & Technology 3, 666–672.

Schauer, J.J., Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1996. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. Atmospheric Environment 22, 3837–3855.

Schauer, J.J., Kleeman, M., Cass, G., Simoneit, B.R.T., 1999. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1 through C30 organic compounds from medium duty diesel trucks. Environmental Science & Technology 10, 1578–1587.

Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1-C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. Environmental Science & Technology 6, 1169–1180.

Sheesley, R.J., Schauer, J.J., Zheng, M., Wang, B., 2007. Sensitivity of molecular marker-based CMB models to biomass burning source profiles. Atmospheric Environment 39, 9050–9063.

Sihabut, T., Ray, J., Northcross, A., McDow, S.R., 2005. Sampling artifact estimates for alkanes, hopanes, and aliphatic carboxylic acids. Atmospheric Environment 37, 6945–6956.

Simoneit, B.R.T., 1984. Organic matter of the troposphere. III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. Atmospheric Environment 1, 51–67.

Staples, C.A., Peterson, D.R., Parkerton, T.F., Adams, W.J., 1997. The environmental fate of phthalate esters: a literature review. Chemosphere 4, 667–749.

Turpin, B.J., Lim, H.-J., 2001. Species contributions to PM2.5 mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. Aerosol Science and Technology 1, 602–610.

Wang, H.B., Kawamura, K., Ho, K.F., Lee, S.C., 2006. Low molecular weight dicarboxylic acids, ketoacids, and dicarbonyls in the fine particles from a roadway tunnel: possible secondary production from the precursors. Environmental Science & Technology 20, 6255–6260.

Zielinska, B., Sagebiel, J., McDonald, J.D., Whitney, K., Lawson, D.R., 2004. Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline-fueled vehicles. Journal of the Air & Waste Management Association 9, 1138–1150.

2. Combustion de biomasse

La combustion de biomasse ou « bois-énergie » constitue la première source d'énergie renouvelable en France (~50% des énergies renouvelables), contribuant à environ 3% du bilan énergétique national total (Ministère de l'Écologie, 2008). Elle constitue par ailleurs la première source de chauffage domestique devant le chauffage au fioul (~30%) et électrique (~15%), contribuant à environ 40% du total de la consommation énergétique pour chauffage résidentiel. Cet état de fait est accentué ou résulte de la politique de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) incitant le développement de la biomasse comme source d'énergie dans les secteurs domestiques, collectif et industriel (ADEME, 2007). Cependant, si le bois-énergie présente des atouts indéniables en termes d'émission de gaz à effet de serre, il peut en revanche conduire à des émissions d'autres polluants de l'air, notamment le CO, les COV et les particules en suspension.

L'estimation de la contribution de cette source à l'aérosol organique se base sur la présence de marqueurs organiques spécifiques comme les sucres anhydrides dont le levoglucosan. L'abondance relative de ces marqueurs à l'émission constitue un facteur déterminant pour la modélisation CMB. **Ainsi, l'objectif de cette section est de déterminer un (ou des) profil(s) représentatif(s) de la combustion de bois en France en terme d'abondance relative des marqueurs clés.**

Après avoir recensé les profils de combustion de bois existant dans la littérature, l'approche adoptée consiste de tester successivement plusieurs de ces profils sur la base de données FORMES collectées à Grenoble, un environnement fortement impacté par cette source permettant la détermination du ou des profils de source les mieux adaptés aux bois Français. Cette étude de sensibilité a été menée en collaboration avec le LGGE et le LCME et plus de détailles concernant cette étude peuvent être retrouvés dans le manuscrit de thèse de C. Piot portant sur l'étude des sources de l'aérosol organique en régions alpines. Le profil représentatif choisi suite à cette étude sera utilisé pour représenter les émissions par combustion de bois à Marseille. Le choix du profil est effectué en s'appuyant sur **(i)** les paramètres statistiques de contrôle du CMB et sur **(ii)** le sens géochimique des restitutions CMB. Ainsi est considéré comme faisant sens **(a)** une contribution de la combustion de biomasse à l'OC <110% pour au moins 90% des échantillons **(b)** une bonne explication des concentrations des marqueurs mesurés (rapports calculé/mesuré C/M compris entre 0.8 et 1.2, pour au moins 80% des échantillons).

Les résultats CMB ont ensuite été confrontés à d'autres approches comme celle relative à l'analyse des propriétés optiques de l'aérosol par aethalomètre et la déconvolution PMF des données AMS. Pour plus de détails sur cette inter-comparaison, le lecteur est renvoyé à l'article Favez et al. (2010) (annexe III-2).

2.1. Choix des marqueurs organiques

Il n'existe pas d'approche unique et absolue pour aborder l'estimation de la contribution de la combustion de biomasse par modélisation CMB en termes de choix du jeu de marqueurs et de profils de sources. Classiquement, cette source est représentée dans le modèle CMB soit par un seul profil composite moyen (Zheng et al., 2006a;Zheng et al., 2006b;Puxbaum et al., 2007;Sheesley et al., 2007;Lewandowski et al., 2008;Stone et al., 2008;Caseiro et al., 2009;Rutter et al., 2009;Stone et al., 2009) soit par plusieurs profils correspondant aux différents essences de bois brulées (Schauer and Cass, 2000;Schauer et al., 2002;Robinson et al., 2006;Subramanian et al., 2007). Le choix de ces profils tient compte des essences de bois préférentiellement brulées dans la région étudiée (Sheesley et al., 2007). Notons que cette dernière information est souvent complexe à appréhender finement.

Classiquement, le bois brulé pour le chauffage domestique englobe deux classes : le bois tendre (*softwood*) ou résineux regroupant les conifères (gymnospermes) comme le pin, l'épicéa et le sapin et le bois dur (*hardwood*) regroupant des essences appartenant à la classe des angiospermes comme le chêne, le hêtre ou le peuplier (Fine et al., 2001, , 2002, , 2004b, 2004a;Schmidl et al., 2008b). A cette classification habituelle s'ajoute une autre catégorie, moins étudiée, formée par les combustions de biomasse non-contrôlées telles la combustion de déchets verts et les feux de forêts (Hays et al., 2002;Hays et al., 2005;Lee et al., 2005;Schmidl et al., 2008a).

- <u>Utilisation d'un profil moyen</u>

Dans le cas où un unique profil moyen est inclus dans la modélisation CMB, classiquement, seul le levoglucosan est ajouté au jeu de marqueurs précédemment décrit (figure III.1). Dans cette configuration, le levoglucosan devient le marqueur clé de telle sorte que l'estimation de la contribution de la combustion de biomasse repose essentiellement sur lui. Le rapport levoglucosan/OC du profil sélectionné est alors un facteur déterminant. Il influe certes sur l'estimation de la contribution de la combustion de biomasse, mais peut avoir des conséquences très significatives sur l'estimation des autres sources primaires comme les émissions véhiculaires particulièrement sensible à ce choix (Sheesley et al., 2007). Si le

levoglucosan n'est émis dans l'atmosphère que par les combustions de biomasse (combustion de cellulose, pour être exact) de telles combustions émettent également des quantités significatives d'EC, de HAP et d'alcanes linéaires ; marqueurs organiques communs aux autres sources de combustions et utilisés pour leur déconvolution. Le choix du rapport levoglucosan/OC, s'il n'est pas adéquat, rend particulièrement instable la résolution matricielle du CMB. Ce choix influence également l'estimation de la fraction secondaire par le CMB, considérée comme étant la masse de carbone non-attribuée aux sources primaires. A titre d'exemple, l'insertion d'un profil de combustion de biomasse caractérisé par un rapport levoglucosan/OC très faible engendre une surestimation des contributions de la combustion de bois et une sous-estimation de la fraction secondaire.

- Stabilité atmosphérique du levoglucosan

A ce stade il est nécessaire de s'intéresser à la stabilité du levoglucosan. Cette molécule a longtemps été considérée, au même titre que les saccharides, comme extrêmement stable dans l'atmosphère, principalement parce qu'elle a été mise en évidence dans des environnements très éloignés des zones émettrices comme au cœur de l'océan atlantique (Simoneit, 1999;Simoneit et al., 1999;Simoneit, 2002) ou dans des atmosphères continentales de fond (Puxbaum et al., 2007). Depuis très récemment, cette grande stabilité est remise en question. Des expériences de photo-oxydation en phase aqueuse (Hoffmann et al., 2010) ou en phase particulaire hétérogène en tube à écoulement (Kessler et al., 2010) démontrent une certaine réactivité du lévoglucosan.

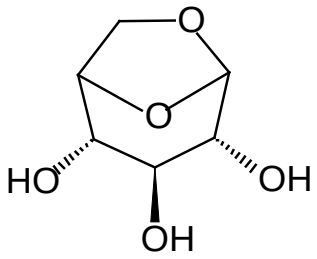


Figure III-5 : Structure moléculaire du levoglucosan.

En conclusion, si le levoglucosan ne peut plus être considéré comme quasi totalement inerte dans l'atmosphère, à l'échelle d'une ville l'hypothèse de la conservation du levoglucosan peut être considérée comme valide. Des données précises sur ses cinétiques de dégradation sont nécessaires. Cependant, il est important de garder à l'esprit qu'une dégradation significative du levoglucosan dans l'atmosphère entrainerait une sous-estimation de la contribution de la combustion de biomasse.

- Utilisation de deux ou plusieurs profils

Dans le deuxième cas, si l'on souhaite discriminer plusieurs essences de bois, il faut ajouter au levoglucosan au moins un autre marqueur de la combustion de bois, de préférence caractéristique d'une des essences à déconvoluer. Classiquement, deux profils correspondants

à la combustion de bois tendre et de bois dur sont inclus simultanément pour estimer la contribution de la combustion de biomasse (Schauer et al., 2002). Toutefois, d'autres approches sont possibles et dépendent fortement des conditions propres aux environnements étudiés (Robinson et al., 2006;Subramanian et al., 2007).

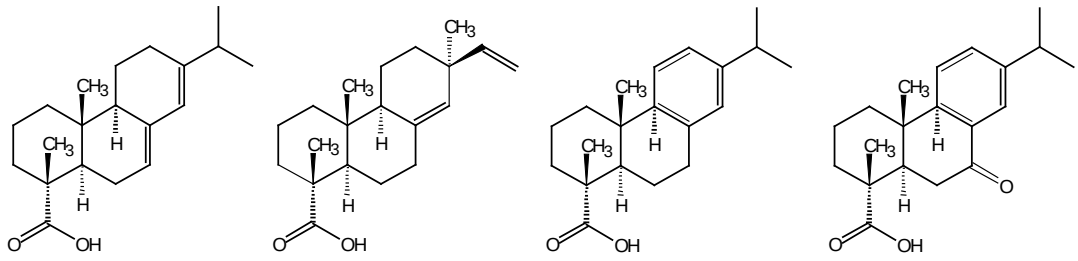


Figure III-6 : structures chimiques des principaux acides résiniques. Les acides abiétique et pimarique sont émis directement par la combustion de bois tendre alors que les acides dehydroabiétique et 7-oxo dehydroabiétique sont formés suite à la photo-oxydation des deux produits primaires.

Si conceptuellement une telle distinction entre type de combustion ou nature du combustible est possible, voir pertinente, elle se heurte en pratique à la variabilité des profils de sources et au choix d'au moins un deuxième marqueur spécifique des combustions. Parmi les composés susceptibles de tenir ce rôle figurent les acides dits résiniques (figure III.6). Ces acides, de type diterpénoides possèdant un squelette carboné analogue à celui de l'abiétane et du pimarane, sont fortement émis lors des combustions de bois tendre et absents des émissions issues de la combustion de bois durs (Pettersen, 1984). Si l'acide abiétique et l'acide pimarique sont émis directement lors du processus de combustion, ils se convertissent rapidement pour donner naissance aux acides dehydroabiétique et 7-oxodehydroabietique (Corin et al., 2000;Simoneit, 2002). Dans les applications CMB, ces composés n'ont que rarement été utilisés (Schauer and Cass, 2000;Robinson et al., 2006) principalement en raison de l'incertitude sur leur stabilité dans l'atmosphère.

Les dérivés de guaicyl et de syringyl, produits d'altération thermique de la lignine (cf. chapitre II, partie 2), offrent également la possibilité de différencier les combustions de bois durs des combustions de bois tendres. Parmi cette vaste famille chimique, le syringaldehyde et l'acetosyringone sont les plus communément utilisés dans les applications CMB (Schauer and Cass, 2000;Robinson et al., 2006). Leurs réactivités atmosphériques est, à l'heure actuelle et malgré un certain nombre d'expériences en laboratoire (Net et al., 2010), encore très mal

cernée, mais leur transformation rapide dans l'atmosphère est fortement suspectée (Simoneit, 2002;Hoffer et al., 2006).

Récemment, Schmidl et ces collaborateurs ont proposé l'utilisation du mannosan pour différencier entre la combustion de ces deux essences de bois. En effet, l'aérosol émis par la combustion de bois tendre (contenant une plus grande quantité d'hémicellulose) est caractérisée par un rapport élevé de mannosan/levoglucosan par rapport à l'aérosol émis par la combustion de bois dur (Schmidl et al., 2008b). C'est cette approche que nous avons privilégiée.

2.2. Variabilité des profils de source

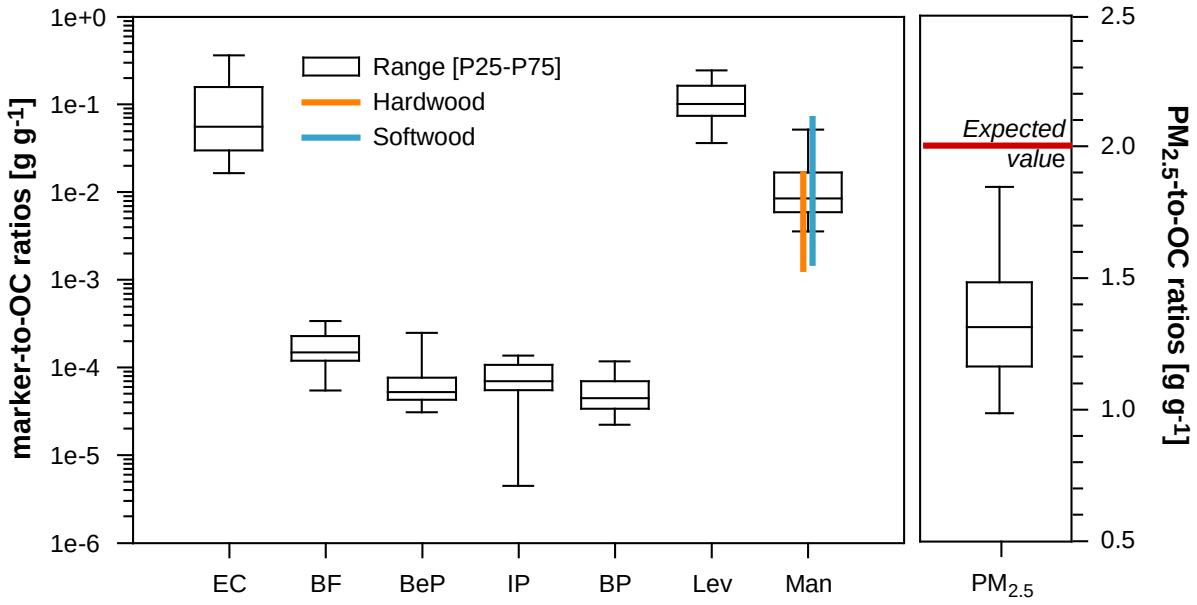


Figure III-7 : Profils de combustion de bois représentés sous forme de boites « à moustaches ». Une différentiation bois dur *vs.* bois tendre est représentée pour le mannosan (Man) puisque ce marqueur peut discriminer, *a priori*, les 2 essences de bois. 35 profils sont inclus dans cette analyse (Annexe III-2). Ils comprennent indistinctement des profils de combustion de bois durs et tendres dans des foyers de combustion traditionnels et dans des poêles à bois, des feux de forêts et de combustion de feuilles (Fine et al., 2001, , 2002;Hays et al., 2002;Fine et al., 2004a;Hays et al., 2005;Lee et al., 2005;Schmidl et al., 2008a;Schmidl et al., 2008b).

Afin de pouvoir choisir un ou plusieurs profil(s) représentatif(s) des émissions de combustion de biomasse en France, nous avons tout d'abord comparé les profils de sources existant dans la littérature. A l'heure actuelle, une quarantaine de profils sont établis pour différents types de bois et de combustion (voir Annexe III-1), rapportant les abondances relatives de plus qu'une centaine de marqueurs organiques. Cependant, cette comparaison s'est focalisée sur les principaux marqueurs qui seront ensuite utilisés dans les modélisations CMB. L'objectif de cette comparaison est d'identifier les intervalles auxquels appartiennent les valeurs modales des rapports des marqueurs sur OC dans les profils ; ces intervalles seront

limitées à l'image de la figure III-7 par les vingt-cinquièmes (P_{25}) et les soixante-quinzièmes (P_{75}) percentiles.

Tout d'abord, l'analyse de ces différents profils a mis en évidence des rapports $PM_{2.5}$/OC relativement faibles (compris pour la plupart entre 1.2 et 1.5, figure III.7), soulevant des interrogations quant aux incertitudes de mesures. Un calcul d'ordre de grandeur permet, en effet, d'estimer ce rapport aux alentours de 2 (figure III-7). Ce calcul tient compte de la nature polaire des espèces organiques émises (OM/OC de 1.7 ; (Aiken et al., 2008;Mohr et al., 2009)) et de la contribution d'autre espèces comme particulièrement l'EC (1-20% du $PM_{2.5}$) et les ions inorganiques ; notamment le potassium soluble (K^+ ~1% du $PM_{2.5}$). Parmi les incertitudes de mesures, les artefacts d'adsorption des composés organiques semi volatils peuvent expliquer une part significative de la faiblesse de ces rapports. Les prélèvements à l'émission sont particulièrement sensibles à ce type d'artefact du fait des fortes concentrations en composés organiques semi volatils (Subramanian et al., 2004;Lipsky and Robinson, 2006). Ainsi, les profils présentant un rapport $PM_{2.5}$/OC inférieur à 1.3 ont été exclus de la sélection finale des profils. Cette valeur a été fixée de façon relativement arbitraire, mais permet d'éliminer les profils les plus douteux. **La correction des artefacts positifs au niveau des profils de combustion de bois entraine une augmentation des rapports marqueurs/OC (a_{ij}), résultant en conséquence en une réduction des quantités d'OC imputables à la combustion de bois dans l'aérosol ambiant.**

La figure III-7 présente la variabilité des rapports marqueurs/OC pour l'ensemble des profils recensés (tous types confondus). La première remarque pouvant être soulignée dans la cette figure est que ces profils sont moins dispersés que ceux des émissions véhiculaires (Figure III-1). Dans le cas du levoglucosan/OC, le vingt-cinquième (P_{25}) et le soixante-quinzième (P_{75}) centiles correspondent à 0.078 et 0.16 g g^{-1}, respectivement, ce qui est équivalent à un facteur de 2.05 entre les deux valeurs. Une faible dispersion est également observée dans les profils des HAP, tandis que les rapports EC/OC montrent une dispersion plus importante (P_{25}=0.031 g g^{-1} et P_{75}=0.15 g g^{-1}, un facteur de 4.8 entre les deux valeurs). Finalement, les rapports mannosan/OC ne montrent pas une différence significative entre les deux essences de bois.

Afin d'étudier plus finement les facteurs influençant la variabilité des profils, deux rapports marqueurs/OC (Levoglucosan/OC et EC/OC) ont été isolés et représentés l'un en fonction de l'autre (figure III-8). Cette représentation permet de distinguer les deux paramètres qui *a priori* influencent le plus la signature chimique des émissions à partir de la

combustion de bois : le **type de combustible** utilisé et le **mode de combustion**. De prime abord, aucune tendance très marquée ne se dessine, à l'exception des combustions de feuilles en foyer ouvert caractérisées par des faibles rapports d'EC/OC et de lev/OC. L'utilisation des poêles à bois modernes au lieu des cheminées traditionnelles semble par ailleurs augmenter les teneurs relatives EC et en levoglucosan (ex : Lev/OC=0.130 g g^{-1} pour les cheminés traditionnelles contre environ 0.240 g g^{-1} pour les poêle à bois). Ce relatif manque de cohésion entre les différents nuages de points traduit avant tout la disparité des conditions de prélèvement (température, concentration de l'effluent, mode de combustion –*flaming* ou *smoldering*- utilisation d'un denudeur..)[5] et des méthodes analytiques employées, paramètre particulièrement sensible pour EC et OC. Elle met également en lumière l'importance du choix des profils si l'on cherche à distinguer l'influence relative des combustions de chaque type de bois.

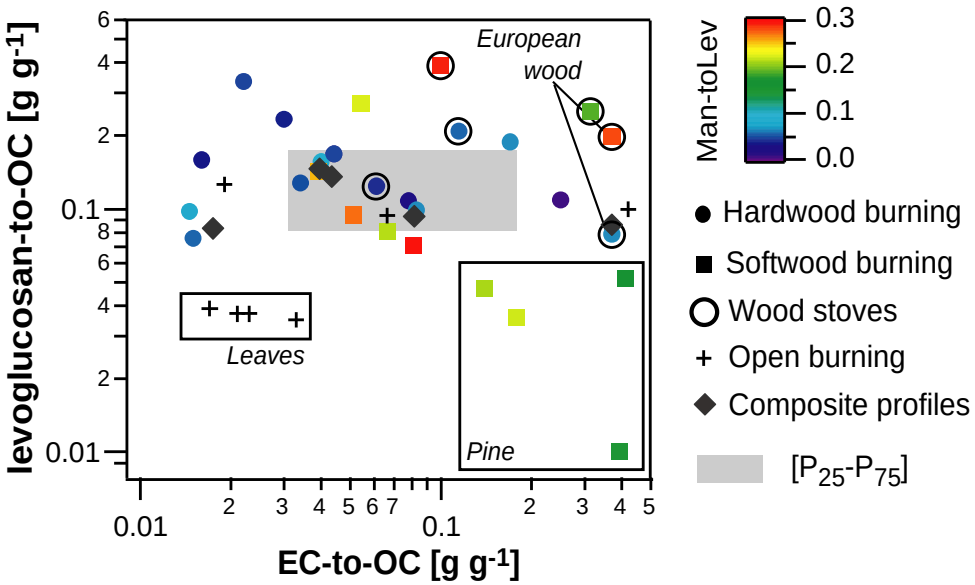


Figure III-8 : Distribution des rapports levoglucosan/OC [g g^{-1}] et EC/OC [g g^{-1}] dans les profils de combustion de bois relatifs à plusieurs types de bois brulés et types de combustion (Fine et al., 2001, , 2002;Hays et al., 2002;Fine et al., 2004b, 2004a;Hays et al., 2005;Lee et al., 2005;Schmidl et al., 2008a;Schmidl et al., 2008b). Les types de bois incluent le bois dur (cercles) et le bois tendre (carrés). Les types de combustion incluent les combustions dans les cheminées traditionnelles (cercles et carrés non-entourés), les poêles à bois (cercles et carrés entourés) et les foyers ouverts (combustions non-contrôlées représentées par des croix). Des profils composites sont également présentés (losanges gris, voir section 2.3). La couleur des différents profils est marquée par le rapport mannosan/levoglucosan discriminant entre la combustion du bois dur et celle du bois tendre. La surface grise représente l'espace du plan caractérisé par des valeurs de levoglucosan/OC et de EC/OC comprises entre le vingt-cinquième (P_{25}) et le soixante-quinzième (P_{75}) centiles de l'ensemble du jeu de profils testés.

En faisant abstraction de quelques cas extrêmes, des tendances significatives peuvent cependant être observées. Les combustions de bois tendres sont plutôt caractérisées par des

[5] L'influence des modes de combustion est présentée en Annexe III-3

rapports EC/OC élevés et des faibles rapports Lev/OC. Inversement, les combustions de bois durs sont plutôt caractérisées par des faibles rapports EC/OC et des rapports Lev/OC plus élevés. Les bois européens semblent faire exception à cette tendance. Leurs profils ont toutefois été établis dans des poêles à bois et non dans des cheminées ouvertes, et la méthode analytique employée pour la détermination des concentrations en OC et EC est significativement différente de celles employées pour les autres profils (Schmidl et al., 2008b).

Enfin, l'étude du rapport mannosan/levoglucosan confirme l'existence d'une signature singulière permettant de distinguer entre combustions de bois durs et de bois tendres (0.049 ± 0.019 g g^{-1} pour la combustion de bois durs et de 0.24 ± 0.04 g g^{-1} pour la combustion de bois tendres). Cette observation est vraisemblablement liée à la signature chimique intrinsèque du bois brulé. Par rapport au bois dur, le bois tendre renferme une quantité importante d'hémicellulose (polymère de glucose avec d'autres monosaccharides dont le mannose et galactose) dont la combustion émet abondamment le mannosan (Nolte et al., 2001). Cette propriété du mannosan peut effectivement être exploitée pour discriminer les deux types de bois.

2.3. Stratégie adoptée et sélection des profils

L'étude de la variabilité des profils nous a permis de sélectionner les profils médians (zone grise de la Figure III.8) et d'éliminer un grand nombre de profils ayant des valeurs a_{ij} écartées de la médiane. La variabilité des ratios levoglucosan/OC au sein de la zone médiane demeure cependant significative, couvrant typiquement un facteur de 2 et pouvant induire une variabilité équivalente dans les sorties du modèle CMB. Concrètement, cette variabilité rend complexe le choix d'un seul profil de combustion de bois, pour représenter les différents types de bois brulés et de modes de combustion. Dans cette section, nous présenterons la stratégie adoptée pour parvenir à modéliser les émissions à partir de la combustion de bois dans le cas particulier de Grenoble en hiver (Janvier 2009). Pendant cette campagne de prélèvement, la combustion de biomasse constitue une des sources primaires prédominantes permettant l'évaluation de la sensibilité des résultats CMB vis-à-vis du choix du profil sélectionné. Les conditions générales rencontrées au cours de la campagne de Grenoble sont présentées dans Favez et al. (2010) (Annexe III.2). Cette étude présente une inter-comparaison des méthodologies d'estimation quantitatives des sources de l'aérosol organique fortement influé par la combustion de biomasse.

Comme mentionné dans la section 2.1, deux stratégies s'offrent pour estimer la contribution relative de la combustion de bois à l'aérosol ambiant. La première stratégie consiste à utiliser un profil composite moyen représentatif des émissions en France, alors que la deuxième consiste à introduire simultanément deux profils relatifs à la combustion de bois durs et de bois tendres prédominants en France. Cette deuxième approche est particulièrement pertinente si les influences relatives de ces deux sources présentent une importante variabilité au cours de la période de mesure. Si l'on peut considérer que la part de chacune de ces sources est constante au cours de la période de mesure, alors la première approche est suffisante.

La signature chimique des indicateurs de combustion de bois de l'aérosol collecté à Grenoble apparaît comme très homogène au cours de la campagne de mesure. En particulier, la très forte corrélation (R^2=0.96) entre le mannosan et le levoglucosan (Figure III-9) implique un rapport quasi-constant entre ces deux marqueurs au cours de la campagne. Il est alors possible de considérer que les influences relatives des combustions de bois durs et des combustions de bois tendres sont très homogènes au cours de la période de mesure. Ainsi, l'impact global des combustions de bois semble pouvoir être décrit par un unique profil composite.

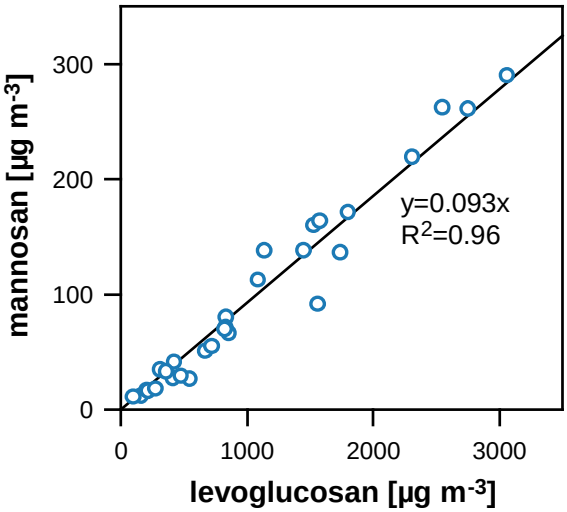


Figure III-9 : concentrations du mannosan observées à Grenoble (hiver 2009) en fonction de celles du levoglucosan.

Afin d'évaluer la sensibilité des résultats CMB vis-à-vis du choix du profil de combustion de biomasse, plusieurs profils composites sont sélectionnés (5 en total). Chacun des profils sélectionnés est introduit successivement dans le modèle CMB avec les autres profils de sources (émissions véhiculaires, combustion de gaz naturel et débris d'origine végétale). Ces profils sont représentés sur la figure III-8, ils couvrent l'intervalle de profils médians en termes de rapport Lev/OC.

BBAR4 et **BBAR5** sont des profils de référence utilisés dans l'étude de Sheesley et al. (2007) pour représenter la combustion de bois dans le sud-est (*Southeastern*) et l'ouest (*Midwestern*) des Etats-Unis, respectivement. Ils ont été construits à partir des profils de

combustion de bois rapportés dans Fine et al. (2002 et 2004a) pour différents types de bois, en prenant en considération les essences de bois les plus abondantes dans les forêts des différentes zones d'études (Liquidambar, peuplier, chêne et pin pour le **BBAR4** et hêtre, chêne, érable, peuplier et pin pour le **BBAR5**). **BBAHW** est un profil composite construit par Puxbaum et al. (2007) à partir des profils de combustion de bois durs caractéristiques des essences prédominantes aux Etats-Unis (Fine et al., 2002) et proposé pour représenter la combustion de bois dans différentes régions en Europe.

Deux autres profils composites ont été construits à partir des données collectées à Grenoble et des informations disponibles sur les essences de bois brulées dans la région. Cependant, peu d'informations existent sur ce deuxième point, que ce soit à l'échelle régionale ou à l'échelle nationale. Le bois le plus acheté en France pour le chauffage résidentiel est le hêtre. Toutefois l'ADEME indique que 60% du bois utilisé est obtenu localement depuis les forêts avoisinantes. Dans les forêts françaises, les bois tendre et dur les plus communs sont l'épicéa (Picea abies) et le hêtre (Fagus sylvatica), respectivement. A partir de ce constat et des données collectées à Grenoble deux profils composites **BBECO** et **BBACO** ont été construits à partir des profils de combustion d'épicéa et de hêtre reportés par Schmidl et al (2008b) (bois **e**uropéens) et Fine et al (2002) (bois **a**méricains), respectivement. La méthodologie de calcul adoptée pour la construction de ces deux profils est présentée en détail en annexe III-1. Brièvement, elle consiste à utiliser le ratio mannosan/levoglucosan moyen observé dans les données ambiantes (0.093 g g^{-1}, Figure III-9) et les profils des deux types de bois (hêtre et épicéa) pour déduire la fraction de chacune des essences de bois brulées. Il résulte de ce calcul une contribution du bois dur (hêtre) d'environ 90% ; valeur cohérente au regard des informations disponibles.

2.4. Application à Grenoble (Campagne FORMES 2009)

2.4.1. Choix du profil représentatif

Tableau III-1 : Résultats CMB obtenus pour les cinq profils de combustion du bois testés.

Profiles	Lev/OC[a] [g g^{-1}]	EC/OC[a] [g g^{-1}]	C/M (Lev)[b, c]	C/M (EC)[b, c]	$\frac{BB\,OC}{total\,OC}$ [b]	$\frac{vehicular\,OC}{total\,OC}$ [b]	Chi square
BBAHW	0.136 [P50-P75]	0.0432 [P25-P50]	97 ± 7.5	115 ± 31	69 ± 21	9.2 ± 2.9	0.97
BBAR4	0.093 [P25-P50]	0.0815 [P50-P75]	97 ± 10	127 ± 50	102 ± 34	7.1 ± 3.3	1.74
BBAR5	0.146 [P50-P75]	0.0395 [P25-P50]	101 ± 7.5	95 ± 35	68 ± 22	7.5 ± 3.3	1.15
BBACO	0.083 [P25-P50]	0.017 [P10-P25]	92 ± 17	114 ± 30	103 ± 34	9.7 ± 2.8	1.01
BBECO	0.086 [P25-P50]	0.371 [>P90]	27 ± 15	151 ± 37	27 ± 13	8.9 ± 2.9	4.87

[a] marker-to-OC ratios in the source profiles, between brackets are the range of percentile that includes these ratios (see figure III-8) ; [b] average ± standard deviation in percentage; [c] C/M = calculated/measured.

Des 5 profils présélectionnés, nous devons choisir le profil le plus adapté au jeu de données collectées. Ce choix repose sur plusieurs critères dont les plus importants sont la robustesse statistique évaluée notamment par les valeurs de χ^2 (Chi deux[6]) et une estimation satisfaisante des concentrations d'OC et des principaux marqueurs (Figure III-10 et Tableau III-1).

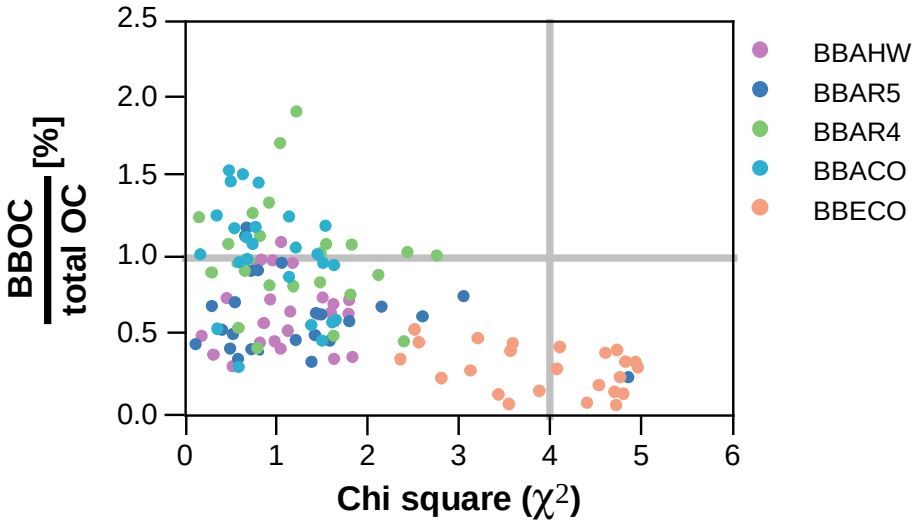


Figure III-10 : Sensibilité du CMB : ratio BBOC/total OC en fonction du χ^2 pour les cinq profils de combustion du bois testés. BBOC représente la quantité d'OC issue de la combustion de bois.

En termes de robustesse statistique, évaluée ici à partir du χ^2 qui doit demeurer inférieur à 4, seul le profil composite **BBECO,** établi à partir des profils de combustion de bois européens peut être éliminé. Les autres profils (**BBAHW**, **BBAR4**, **BBAR5** et **BBACO**) permettent une estimation satisfaisante des concentrations de l'ensemble des marqueurs observés dans l'aérosol grenoblois. L'estimation de la contribution de l'OC issu de la combustion de bois (BBOC) par ces 4 profils dépend principalement des rapports Lev/OC issus des profils comme l'indiquent les régressions linéaires entre le BBOC estimé par le CMB et la concentration en levoglucosan ; les coefficients directeurs de chacune de ces régressions linéaires correspondent aux valeurs des rapports Lev/OC des différents profils considérés (figure III-11). Dans le cas du profil BBECO cette relation n'est pas respectée et aucune corrélation franche n'est observée entre BBOC et les concentrations en levoglucosan. De plus seul 27% du levoglucosan mesuré est expliqué par le modèle en utilisant ce profil composite (tableau III-1). Une analyse approfondie des résultats issus de l'application du profil **BBECO** montre que l'estimation du BBOC dépend, dans ce cas précis, de l'EC. Pour comprendre la relation entre le BBOC calculé par le CMB et le ratio EC/OC dans le profil

[6] χ^2 traduit la dispersion entre les concentrations mesurées et les concentrations recalculées par le modèle à partir des contributions de chaque. Plus χ^2 est faible plus l'accord entre mesure et modèle est bon.

utilisé, il faut garder à l'esprit que le CMB cherche à minimiser les différences entre les quantités de marqueurs calculées et mesurées (méthodes des moindres carrés). Dans ce cas précis, pour minimiser la surestimation d'EC (qui atteint déjà 151%, tableau III-1), le modèle sous estime très significativement le levoglucosan. En effet, globalement, l'ensemble des profils utilisés dans notre cas surestime les valeurs d'EC. Ceci semble indiquer que les valeurs d'EC/OC au niveau de l'aérosol issu de la combustion de bois à Grenoble sont très faibles, comprises entre P_{25} (0.032 g g^{-1}) et P_{50} (0.057 g g^{-1}). Ce résultat implique qu'apparemment les foyers de combustion utilisés pour le chauffage domestique dans la région alpine française sont dominés par des foyers traditionnels qui émettent très peu d'EC en comparaison avec les poêles à bois modernes (Figure III-8).

Malgré de bons paramètres statistiques de contrôle, l'utilisation des deux profils **BBAR4** et **BBACO** engendre des contributions d'OC issu de la combustion de bois (BBOC) irréalistes qui dépassent, pour plus de la moitié des échantillons, l'OC mesuré (figure III-10, tableau III-1). Ces deux profils présentent en effet des rapports levoglucosan/OC faibles (compris entre P_{25} et P_{50}) (tableau III.1) ne permettant pas d'expliquer convenablement les mesures. A l'inverse, les deux profils **BBAHW** et **BBAR5,** dont les rapports levoglucosan/OC sont compris entre P_{50} et P_{75}, permettent d'obtenir une contribution de la combustion de biomasse à l'OC cohérente, c'est-à-dire systématiquement, à l'exception de deux échantillons, inférieure à 100% (69% en moyenne). Ces deux profils présentent donc des bons résultats statistiques et permettent une estimation réaliste des deux sources principales (combustion de la biomasse et émissions véhiculaires). Les résultats obtenus avec ces deux profils sont, en outre, très similaires. Ils peuvent donc être utilisés pour la modélisation CMB à Grenoble en hiver et Marseille en été. Le profil **BBAHW**, utilisé auparavant par Puxbaum et al. (2007) en Europe pour estimer l'impact de la combustion de biomasse, a en

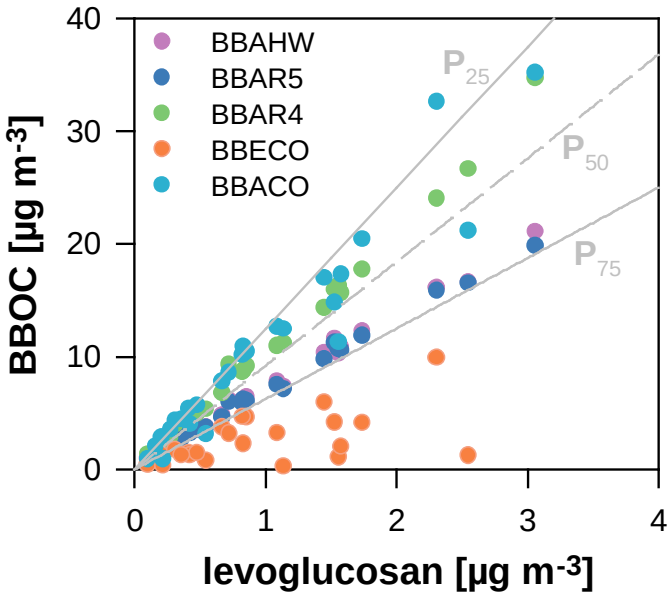


Figure III-11 : Masse de l'OC issu de la combustion de biomasse (BBOC) en fonction de la concentration de levoglucosan (mesuré), le marqueur clé de la combustion de biomasse.

définitive été choisi comme profil de source représentatif.

2.4.2. Inter-comparaison avec d'autres approches

L'inter-comparaison des méthodes d'estimation des sources utilisées à Grenoble est décrite précisément dans Favez et al. (2010) (annexe III-2). Ces méthodes incluent l'approche CMB, l'étude des propriétés d'absorption de l'aérosol par aethalomètre ($370<\lambda<950$ nm), et l'approche PMF appliquée aux résultats AMS. Dans le cas du CMB, la masse de OM a été calculé en multipliant la masse du BBOC calculé par le CMB par un facteur de 1.7 caractéristique de la combustion de bois (Aiken et al., 2008;Mohr et al., 2009). Globalement, un très bon accord entre les trois approches est observé (figure III-12).

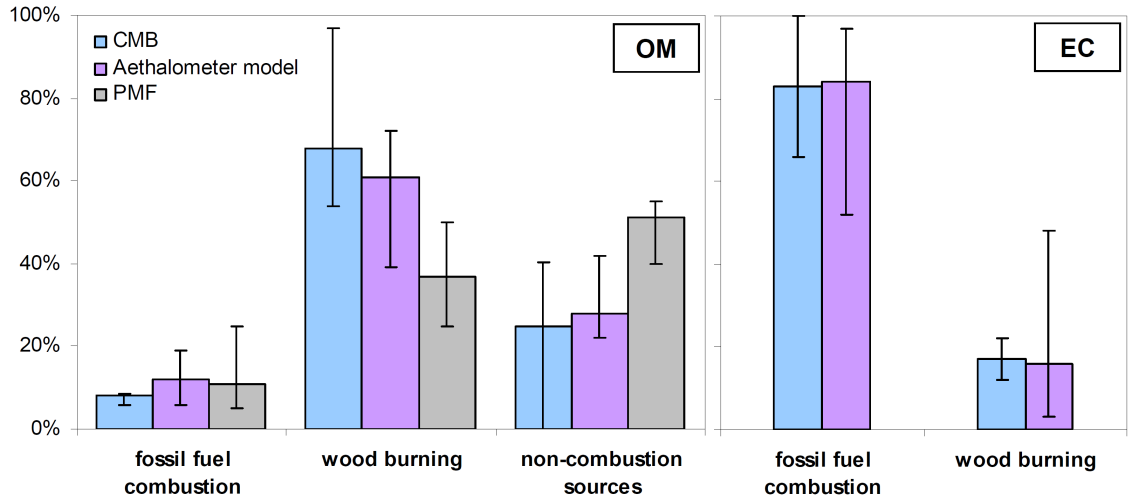


Figure III-12 *:* Comparaisons des approches d'estimations des sources par les 3 approches : CMB, modèle Aethalomètre, et AMS/PMF.

Concernant l'estimation de la contribution de la combustion de bois, la comparaison entre le modèle aethalomètre et le modèle CMB montre que le premier attribue 60% de l'OM à cette source alors que le deuxième attribue une contribution moyenne plus élevée, égale à 69% de l'OM. Il est possible en utilisant le modèle aethalomètre de déterminer les rapports EC/OC et levoglucosan/OC au niveau du profil moyen de combustion de bois à Grenoble. Cette approche fournit une valeur de 0.078 g g^{-1} et de 0.152 g g^{-1}, pour les rapports EC/OC et levoglucosan/OC, respectivement. Ces valeurs sont faiblement différentes de celles utilisées dans le profil **BBAHW** (0.043 g g^{-1} et de 0.136 g g^{-1}, pour le rapport EC/OC et levoglucosan/OC, respectivement). Néanmoins, ces différences entre les résultats issus de ces deux méthodologies indépendantes peuvent être considérées comme tout à fait acceptables étant donné les incertitudes importantes liées aux deux méthodes (choix des profils, artefacts de prélèvement, erreurs analytiques et connaissances limitées des propriétés optiques).

La principale différence réside dans l'estimation de la contribution de la combustion de biomasse, et par extension celle des sources non liées à la combustion (notamment les sources secondaires), entre l'approche CMB et l'approche AMS/PMF. Bien qu'il soit impossible de trancher en l'absence de méthodes absolues, plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour tenter de trouver une raison à ces différences.

- Des incertitudes liées au choix du profil de combustion de bois, ce profil aurait un rapport lev/OC beaucoup plus faible que la réalité (Lev/OC=0.136 g g^{-1} dans **BBAHW** alors que d'après le modèle AMS/PMF ce rapport serait de 0.240 g g^{-1} ~P_{83}). Cette hypothèse n'est cependant pas très crédible, vu premièrement la bonne qualité statistique des résultats CMB et deuxièmement la bonne concordance entre ces résultats et ceux du modèle aethalomètre.

- Une seconde hypothèse est liée aux différents diamètres de coupure utilisés pour ces approches ($PM_{2.5}$ pour le CMB et l'aethalomètre, et PM_1 pour l'AMS). Cette hypothèse est soutenue par l'externalité de l'état de mélange de l'aérosol, mis en évidence par des mesures VHT-DMA. Elle impliquerait qu'une fraction non négligeable de la fraction organique associée aux combustions de biomasse se situe dans la gamme 1-2.5 µm, alors que les autres sources seraient préférentiellement associées à des particules submicroniques. Cette hypothèse fait sens au regard de la littérature, mais ne peut être confirmée ni par les mesures réalisées par impacteur (distribution purement mono-modale concentrée en PM_1), ni par les mesures par SMPS.

- Enfin, une dernière hypothèse est liée au vieillissement de la fraction organique, qui serait très rapide pour les aérosols émis par les combustions de bois. Ainsi, une fraction du carbone émis par la combustion de biomasse serait comptabilisée dans la fraction OOA (non-combustion sources) par l'approche AMS/PMF. Cette hypothèse fait également sens au regard de la littérature (Donahue et al., 2009).

Le deuxième point pouvant être souligné concerne l'estimation de la contribution de la combustion de fuels fossiles. La comparaison entre les résultats **CMB** et les résultats issus du modèle **aethalomètre** et de la déconvolution **PMF/AMS** nous révèlent une sous-estimation par le CMB de la contribution de ces sources. En effet, le CMB attribue aux sources de carbone fossile une contribution moyenne de 6% de la masse totale de l'OM alors que les deux autres modèles estiment que cette fraction contribue à environ 12% de la masse de

l'OM. Concrètement, ces modèles ne considèrent pas cette source de la même manière : le CMB tient uniquement en considération les émissions véhiculaires et la combustion de gaz naturel en tant que sources de carbone fossile ; inversement, les deux autres modèles estiment la fraction fossile primaire dans son intégralité. La différence observée entre les estimations de ces modèles semble indiquer qu'une source de carbone fossile n'a pas été intégrée dans le CMB. Cette source peut correspondre, entre autre, à la combustion de fuel pour chauffage résidentielle qui peut constituer une source significative de carbone fossile en hiver, mais qui, faute d'absence de profil adapté, n'a pas été intégrée dans le CMB.

2.5. Conclusion

Cette étude a permis de sélectionner un profil composite représentatif de la combustion de biomasse à Grenoble et très probablement en France. En raison de la variabilité de cette source, de sa dépendance aux conditions de combustion et aux incertitudes de mesures, il est difficile de fixer une valeur unique, mais ce profil peut être défini comme appartenant à une plage de valeurs plausibles pour représenter cette source dans de tels milieux. Il se caractérise par un faible rapport EC/OC de **0.043 g g^{-1}** compris entre P_{25} (**0.032 g g^{-1}**) et P_{50} (**0.057 g g^{-1}**) et un rapport Lev/OC élevé de **0.136 g g^{-1}** compris entre P_{50} (**0.110 g g^{-1}**) et P_{75} (**0.161 g g^{-1}**). L'étude de la représentativité de ce profil sur une plus large base de données collectée en milieu alpin est confirmée dans le cadre de la thèse de C. Piot ; il sera utilisé pour représenter la combustion de biomasse à Marseille.

Partie II

Sources de l'aérosol organique à Marseille au cours de la campagne FORMES

Cette partie est consacrée aux sources de l'aérosol organique à Marseille au cours de la campagne FORMES-2008. Basée sur l'analyse des traceurs organiques, l'accent est mis sur les sources primaires, particulièrement sur l'impact des activités industrielles et portuaires, et sur les sources et processus de formation et de viellissement de la fraction secondaire. Ce travail spécifique fait l'objet de deux articles dans *Atmospheric Chemistry and Physics*. Le premier (**Article B**) traite de l'étude des sources primaires et le second (**Article C**) s'intéresse à la fraction secondaire de l'aérosol[7]. Un résumé étendu de chacun des deux articles et les principaux éléments de contexte sont présentés dans cette partie. Les résultats sont complétés, principalement, par les résultats portant sur l'analyse fonctionnelle et par les données AMS/PMF (articles en préparation).

1. Particularité de l'environnement et de l'aérosol marseillais

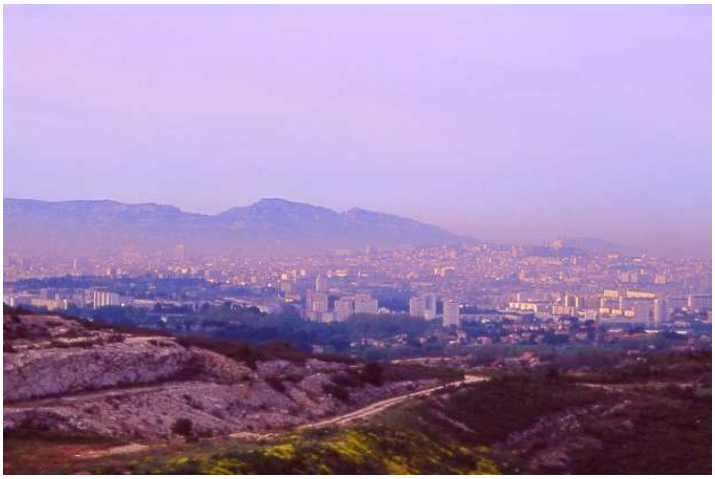


Figure III-13 : Smog photochimique au-dessus de la ville de Marseille (Photo : B. Jourdain).

La région marseillaise constitue un environnement excessivement intéressant pour l'étude de l'aérosol. Marseille est une ville portuaire entourée d'un **complexe industriel** parmi les plus importants d'Europe dont les émissions sont, à ce jour, très mal caractérisées. A cet environnement fortement industrialisé, s'ajoutent ensuite des **circulations de masse d'air très spécifiques** faisant des sources industrielles une problématique majeure de la qualité de l'air marseillais. Finalement, étant située sur la côte méditerranéenne, la région est caractérisée par une **activité photochimique très intense**.

1.1. Aperçu de la géographie de la région marseillaise

Marseille constitue après Paris la deuxième ville la plus peuplée de France, avec près d'un million d'habitant (INSEE, 2007). L'aire urbaine d'Aix-Marseille compte plus de 1.5

[7] L'annexes III-7 et 8 présentent les informations supplémentaires reliées à l'article B et C, succesivement.

millions d'habitants et constitue la troisième aire urbaine de France, derrière les aires urbaines de Paris et Lyon[8]. La ville de Marseille est très étendue (240,62 km²), soit 2.5 fois plus grande que Paris (105,40 km^2), ou encore cinq fois plus grande que Lyon (47,87 km^2) et est même plus étendue que le Caire (210 km²). Située au sud-est de la France (Figure III-15), elle est bordée par la Méditerranée à l'ouest et enserrée par le massif de l'Estaque et le massif de l'Étoile au nord, le Garlaban à l'est et le massif de Marseilleveyre au sud qui culminent à plus de 700 mètres. Cette proximité de Marseille avec la mer et les massifs lui procure un système météorologique très particulier (voir la section 1.2).

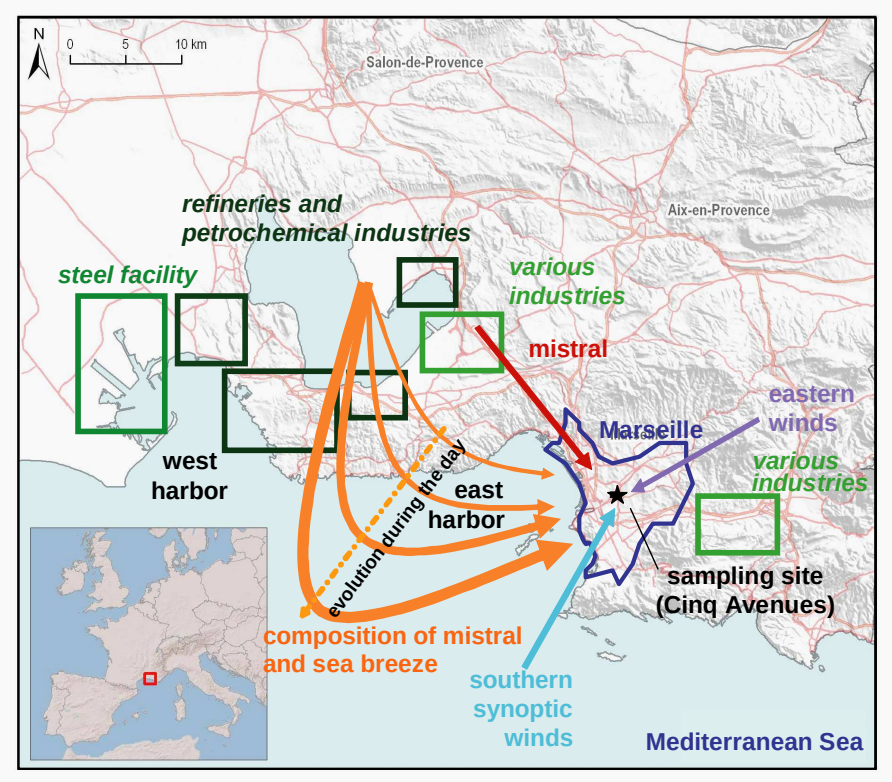


Figure III-14 : Carte décrivant le site de prélèvement au centre ville de Marseille, le positionnement des ports et des principaux sites industriels, ainsi que les différents régimes de vents.

Marseille est également un important port maritime qui s'étend sur près de 70 km de côtes (Figure III-15). Ce port traite annuellement 100 millions de tonnes de marchandises (dont 60% d'hydrocarbures), ce qui en fait le premier port de France et du pourtour méditerranéen (devant Gène et Barcelone), le troisième port mondial pour le pétrole et les dérivés du pétrole et le quatrième port en Europe derrière Rotterdam, Anvers et Hambourg. A l'est de Marseille, sur le pourtour de l'étang de Berre, s'étend un des plus importants pôles industriels d'Europe, dont les activités sont principalement axées sur la pétrochimie (5 % de

[8] Une aire urbaine est, selon la définition de l'INSEE (Institut national de la statistique et des études économiques), un ensemble continu formé par un pôle urbain (unité urbaine offrant plus de 5000 emplois) et par sa couronne périurbaine

la pétrochimie européenne) (Figure III-15). Ce pôle industriel regroupe principalement des raffineries (Lavera, la Mède, ..), représentant près de 30 % de la capacité totale de raffinage française, ainsi que le vaste site métallurgique de Solac (Groupe Arcelor Mittal) s'étendant sur près de 160 km^2.

1.2. Système météorologique

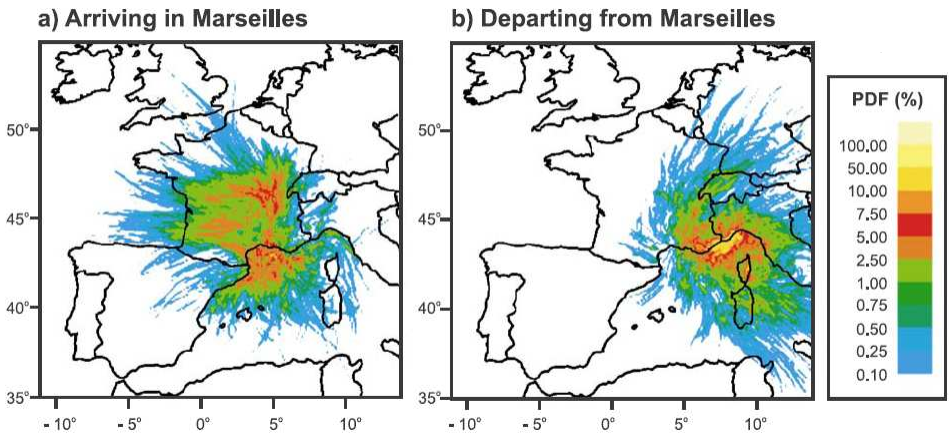


Figure III-15 : Probabilité de distribution géographique (Probability distribution function PDF, %) des masses d'air avant leur arrivée à Marseille (rétro-trajectoire), a) et après leur départ de Marseille (b). Ces probabilités ont été calculées dans le cadre du projet ESCOMPTE-2001 (Cros et al., 2004). Dix trajectoires sont calculées pour différentes altitudes entre 10m et 2000m, toutes les 6 heures pour les mois de Juin et Juillet 1998 et 1999 (5000 trajectoires intégrées au total) par le modèle météorologique ALADIN (Météo-France).

La figure III-15 présente les circulations de masse d'air à l'échelle synoptique (Juin et Juillet 1999 et 1998). Bien qu'elle ne permette pas de saisir les régimes de vents les plus locaux, l'analyse des trajectoires des d'air offre un aperçu sur le système météorologique. Cette analyse nous montre tout d'abord que les retro-trajectoires des masses d'air arrivant à Marseille proviennent préférentiellement de la vallée du Rhône (Nord de Marseille) et de la Méditerranée (principalement du Golfe du Lion) (Figure III-15a). De Marseille les masses d'air s'écoulent préférentiellement, du moins en été, le long de la côte d'Azur vers la Mer de Ligure. Cette distribution particulière est la conséquence de quatre régimes de vent (2 régimes synoptiques et 2 régimes locaux), illustrés figure III-14. Ces conditions de circulation des vents ont été mises en évidence au cours du projet ESCOMPTE-2001 (Cros et al., 2004) et de la campagne FORMES ; elles peuvent être résumées comme suit :

(i) Les conditions synoptiques de type Mistral (flèche rouge, Figure III-14), correspondent à des écoulements d'air canalisés par la vallée du Rhône et orientés Nord-Ouest (entre 315 et 270°). Ils peuvent être forts (épisode de Mistral), ou modérés à faibles.

(ii) Les flux d'air de sud (flèche bleue, Figure III-15) correspondent à des écoulements d'air synoptiques, presque orientés perpendiculairement au rivage. Dans ce cas, les émissions locales Marseillaises se confondent avec les émissions industrielles, provenant de l'ouest de la ville. Toutefois, ces conditions météorologiques ne conduisent généralement pas à une accumulation de polluants, bien qu'elles s'installent pendant plusieurs jours, en raison de l'apport air relativement propre depuis la Méditerranée par transport à grande échelle (Cros et al., 2004).

(iii) A une échelle plus locale, quand les vents synoptiques sont négligeables, un système de brise s'installe. Une particularité de l'environnement marseillais réside dans les compositions de brises. Les compositions de brises correspondent à une association entre un écoulement de type Mistral (faible) et la brise de mer se mettant en place dans le courant de la matinée. La conséquence d'une telle association est importante dans une problématique de qualité de l'air puisque, au cours de la matinée, les temps de transport entre les sources (industrielles) et Marseille augmentent ; ainsi, le temps passé au dessus de la Méditerranée augmente. Localement, ces conditions se traduisent par des vents orientés à ~270° tôt le matin (~8h TU) et à 225° quand la brise de mer est totalement installée (~12h TU).

(iv) Finalement, les brises nocturnes (flèche violette, Figure III-15) sont des écoulements d'air locaux initiés par le point chaud que constitue Marseille. Les directions de ces brises sont conditionnées par l'orographie environnante. Au cours de la campagne FORMES-2008, nos observations montrent un écoulement préférentiel canalisé par la vallée de l'Huveaune (autre zone industrielle).

1.3. Activité photochimique et pollution à l'ozone

Marseille bénéficie d'une durée exceptionnelle d'ensoleillement, avec plus de 2800 heures de soleil par année (www.infoclimat.fr, 2010) qui se traduit par une activité photochimique intense et des concentrations très élevées en ozone (Flaounas et al., 2009). Ceci est clairement illustré par la figure III-16, montrant des concentrations estivales très importantes en ozone au dessus du pourtour méditerranéen, notamment au sud de la France, autour de l'Italie et sur la côte Est de la Grèce (Konovalov et al., 2005). Dans ces régions, les pics journaliers d'ozone sont compris entre 150 et 200 $\mu g\ m^{-3}$, alors que, par comparaison, dans les autres régions de l'Europe ces concentrations dépassent rarement les 120 $\mu g\ m^{-3}$ (Figure III-17). Cette comparaison témoigne clairement de l'activité photochimique dans les régions méditerranéennes.

Marseille est, avec Gènes, Madrid et Athènes, l'une des zones les plus touchées par les phénomènes de pollution photo oxydante en Europe. La concentration (moyenne horaire) la plus élevée jamais mesurée, depuis 2000, est 417 µg.m^{-3} (Eté 2003, Sausset les Pins, 20 km à l'ouest du centre de Marseille). En 2009, année en rien exceptionnelle, l'ensemble des stations de mesure de Marseille et de ces alentours proches, à l'exception d'une, ont dépassées la concentration moyenne journalière limite, fixée pour l'ozone à 120 µg.m^{-3}, plus de 25 fois (entre 26 et 59 fois). L'incidence de cette forte activité photochimique sur la formation et la transformation de l'aérosol est donc un sujet d'étude particulièrement intéressant.

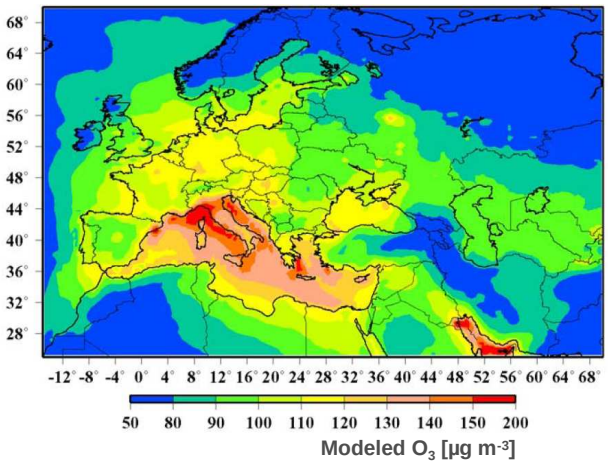


Figure III-16 : Distribution spatiale des maximums journaliers moyens en ozone sur l'Europe calculés par CHIMERE (modèle Eulérien 3D de chimie-transport) avec une résolution de 50 Km, sur la période Juin-Aout 2001. Ces concentrations modélisées sont confirmées par des mesures parallèles sur plusieurs sites en Europe (Konovalov et al., 2005).

1.4. L'aérosol à Marseille

En terme **réglementaire** la problématique de pollution par les particules à Marseille est moins sensible que celle par l'ozone. Pour les PM_{10}, la concentration moyenne annuelle limite de 40 µg m^{-3} n'est, à quelques exceptions près, jamais dépassée sur l'ensemble des sites de mesure de Marseille et des alentours proches (depuis 2000). Néanmoins, la valeur limite journalière de 50 µg.m^{-3} a été dépassée entre 12 et 81 fois sur l'ensemble des stations de mesures marseillaises au cours de l'année 2009. La réglementation pour les $PM_{2.5}$ est beaucoup plus récente. La valeur limite européenne fixée à 25 µg m^{-3} en moyenne annuelle n'est pour le moment pas dépassée sur l'ensemble des sites de mesure de l'agglomération marseillaise depuis 2002. Néanmoins ces valeurs moyennes masquent une importante variabilité. Un bilan sur la période 2000-2006 est présenté en annexe III-4.

Préalablement au programme FORMES-2008, deux projets d'envergure ont été conduit dans la région marseillaise en période estivale : ESCOMPTE en 2001 (Cros et al., 2004;Cachier et al., 2005;Drobinski et al., 2007) et BOND en 2002/2003 (Petaja et al., 2007). Les principaux résultats mis en évidence durant ces expériences peuvent se résumer comme suit :

(i) Les sources marines ne contribuent pas d'une manière très considérable à l'aérosol (Cachier et al., 2005).

(ii) L'aérosol est dominé par la fraction carbonée dont la contribution est quasi-constamment supérieure à celle du sulfate (Cachier et al., 2005). Cet aérosol se distingue par un caractère acide où les ions sulfates et nitrates sont rarement neutralisés totalement par les ions ammonium.

(iii) Une fraction significative (~30%) du carbone organique réside dans les grosses particules (PM_{10}-$PM_{2.5}$), suggérant une contribution significative des sources biogéniques primaires à l'aérosol collecté à Marseille en période estivale (Cachier et al., 2005).

(iv) La formation très rapide d'aérosol secondaire durant le transport atmosphérique a été également mise en évidence. Cette formation se manifeste soit par la création de nouvelles particules à proximité des sources lors des épisodes de nucléation, soit par la croissance du diamètre des particules existantes (Cachier et al., 2005;Petaja et al., 2007). Ainsi, des épisodes de nucléation matinaux ont été décelés dans 30% des journées en été (Petaja et al., 2007). Cette formation rapide d'aérosol secondaire a été proposée comme explication des importantes concentrations de fond observées loin des émissions (Cachier et al., 2005). Ces constats ont depuis été généralisés dans de nombreux environnement (Jimenez et al., 2009).

2. Cadre générale de la campagne FORMES-2008

2.1. Conditions météorologiques

Les conditions météorologiques rencontrées au cours de la campagne de Marseille étaient bonnes et conformes à celles rencontrées en Juillet au cours des dernières années (ensoleillée, T_{moy} = 23°C, T_{max} = 30°C, T_{min} = 17,3°C). Aucun épisode de précipitation n'est intervenu durant la campagne et les vitesses de vent ont été très modérées, même lors du principal épisode de mistral survenu du 13 et 14 Juillet (<13 m/s).

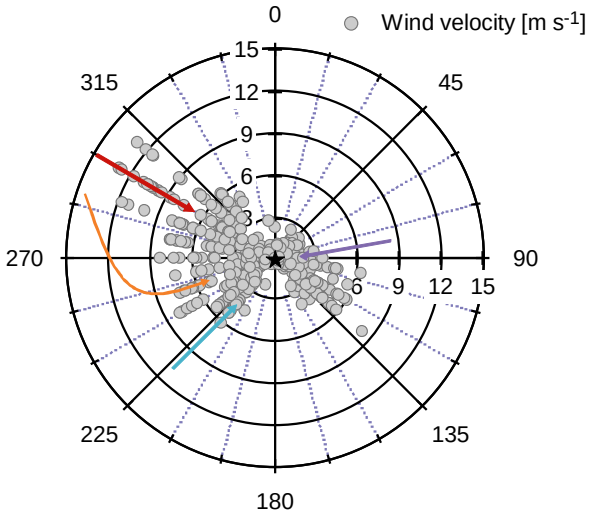


Figure III-17 : Rose des vents [m s^{-1}] au cours de la campagne.

Les principaux régimes de vent observés au cours de la campagne sont présentés en regard des vitesses de vent sur la figure III-17. Les conditions étaient très diversifiées et toutes les situations classiquement observées dans la région marseillaise ont été rencontrées : mistral (faible et modéré), flux de sud et régime de brises (voir section 1.2 de cette partie). La nuit (épisodes de mistral exceptés) les vents étaient le plus souvent très faibles (<2m/s) et orientés préférentiellement nord-est.

La figure III-18 illustre les trajectoires des masses d'air arrivant jusqu'à Marseille au cours de la campagne de mesure. Notons la similitude entre cette figure et la figure III-16 qui représente les trajectoires enregistrées pour les mois de Juin et Juillet 1998 et 1999, témoignant de la représentativité des conditions météorologiques rencontrées au cours de la campagne de Marseille. La diversité et la représentativité des conditions rencontrées durant les 15 jours de campagne offrent donc un parfait cas d'étude dans le cadre de FORMES.

Tableau III-2 : Concentrations moyennes et maximales (¼ horaire) des indicateurs réglementés sur l'ensemble de la période d'observation intensive.

	Concentrations [µg m^{-3}]	
	Moyenne	Max
PM_{10}-FDMS	28.1	80
PM_{10}	27.2	75
$PM_{2.5}$-FDMS	18.9	61
$PM_{2.5}$	15.5	40
O_3	65.3	210
NO_X (eq NO)	20.9	137
SO_2	4.9	107
$PM_{2.5}/PM_{10}$	67%	±13%

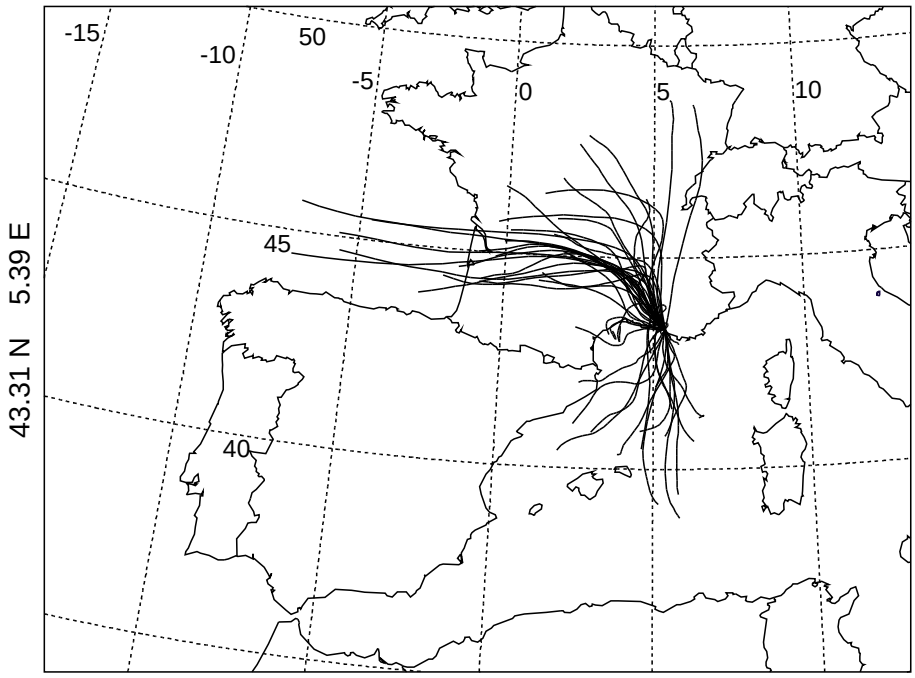


Figure III-18 : Rétro-trajectoires (24h) des masses d'air calculées par le modèle NOAA-HYSPLIT (Rolph, 2010) sur l'ensemble de la campagne FORMES-2008. Les rétro-trajectoires sont calculées toutes les six heures, ce qui fait au total 320 trajectoires.

2.2. Concentrations moyennes des indicateurs réglementés

Les concentrations des principaux indicateurs réglementés, moyennées sur l'ensemble de la période d'observation intensive (tableau III-2), sont là encore conformes aux observations de ces dernières années. La comparaison des niveaux de O_3, $PM_{2.5}$ et PM_{10} observés au cours de la campagne de Marseille et ceux enregistrés habituellement en mois de Juillet est présentée en annexe III.4.

En moyenne, les concentrations en $PM_{2.5}$ et PM_{10} corrigées de la fraction volatile (FDMS) étaient respectivement de 18.9 et 28.1 µg m^{-3}. La fraction fine représente de l'ordre de 70% de la masse de l'aérosol. Ces valeurs moyennes dissimulent cependant une importante variabilité, avec des maxima atteignant 61 µg m^{-3} pour les $PM_{2.5}$ (figure III-19), 80 µg m^{-3} pour les PM_{10} ou 210 µg m^{-3} pour l'ozone (tableau III-2).

2.3. Impact des épisodes industriels sur la qualité de l'air à Marseille

Au cours de la campagne de mesures, plusieurs épisodes peuvent être mis en évidence comme l'indique l'importante variabilité des concentrations en particules (figure III-20). Les principaux épisodes de pollution par les particules ont été observés lors des régimes de brises (phénomène bien connu pour les épisodes de pollution à l'ozone) les 30 Juin, 5 et 10 Juillet (figure III-20). Inversement, les niveaux les plus faibles ont été observés lorsque le site de

prélèvement était sous l'influence de masses d'air en provenance de la Méditerranée (3, 6 et 7 Juillet) ou de mistral (2, 13 et 14 Juillet).

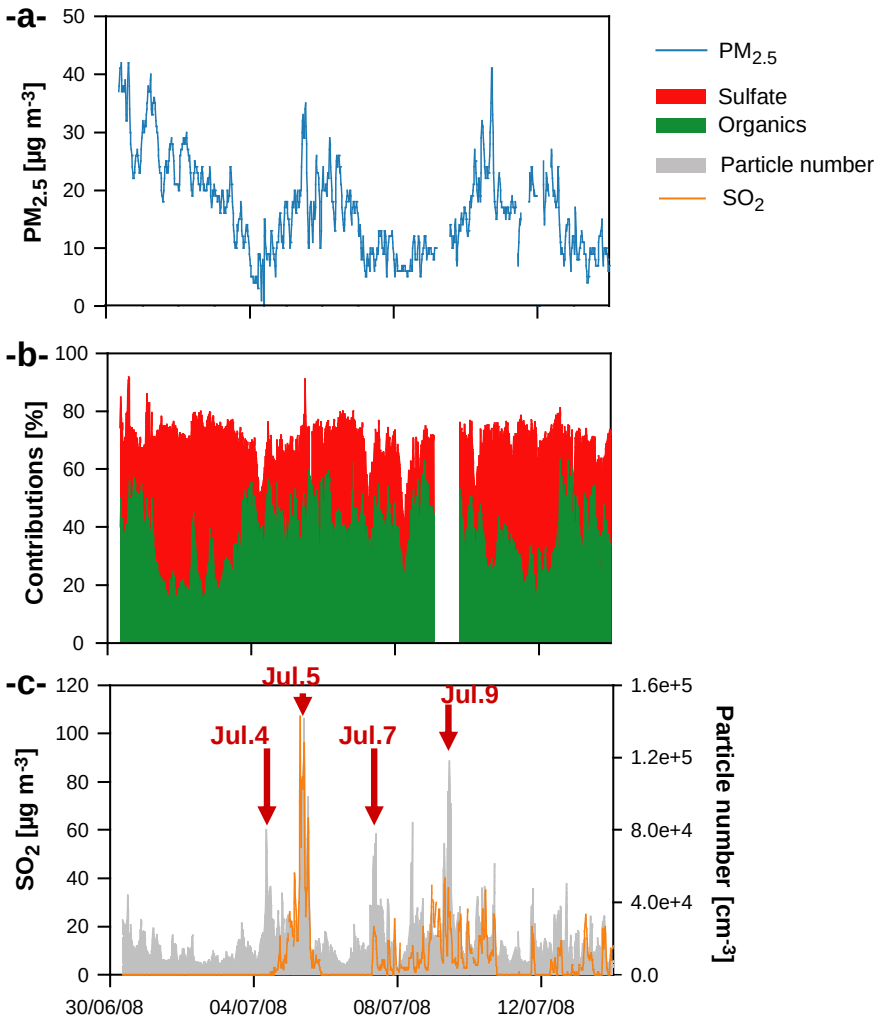


Figure III-19 : variations temporelles des $PM_{2.5}$ (**a**), des contributions [%] des sulfates et de la fraction organique (OM) mesurés par AMS à IRCELyon (**b**) et du SO_2 et du nombre total de particules mesurés par SMPS (**c**). Les épisodes intenses de particules, montrées au niveau de la figure III-27, sont désignés par des flèches sur la figure **c**.

Chacun des épisodes possède ces caractéristiques propres vis-à-vis la contribution des différents indicateurs ($PM_{2.5}$, SO_4^{2-}, OM et nombre de particules, figure III-19) sans qu'il soit possible d'en tirer, à ce stade, une véritable typologie précise. Il est cependant intéressant de noter que le nombre et la masse des particules ne sont que faiblement corrélés (Figure III-19), impliquant une inhomogénéité des sources et des processus responsables de la charge en particules dans l'atmosphère marseillaise. Cette observation implique également qu'un épisode de fortes concentrations en nombre de particules ne se traduit pas forcément par une augmentation significative de la masse. Ces épisodes sont souvent concomitants avec des augmentations des niveaux de SO_2 (Figure III-19), reflétant une très probable influence des activités industrielles sur le nombre de particules.

L'influence industrielle sur les différents composants traces peut être appréhendée en contrastant les concentrations de ces composants avec les directions de vents enregistrés sur le site de prélèvement. La figure III-20 présente les roses de pollution sur la période d'étude pour les principaux polluants réglementés, 3 COV mesurés par PTRMS (acétaldéhyde, isoprène et benzène), l'OM, les sulfates et la masse PM_1 reconstitué à partir de mesure AMS mise en œuvre par IRCELyon. Il faut garder à l'esprit que ces illustrations présentent les directions de vents locaux même si ces derniers sont confirmés par les champs de vent MM5 et des retro-trajectoires calculées par NOAA-HYSPLIT.

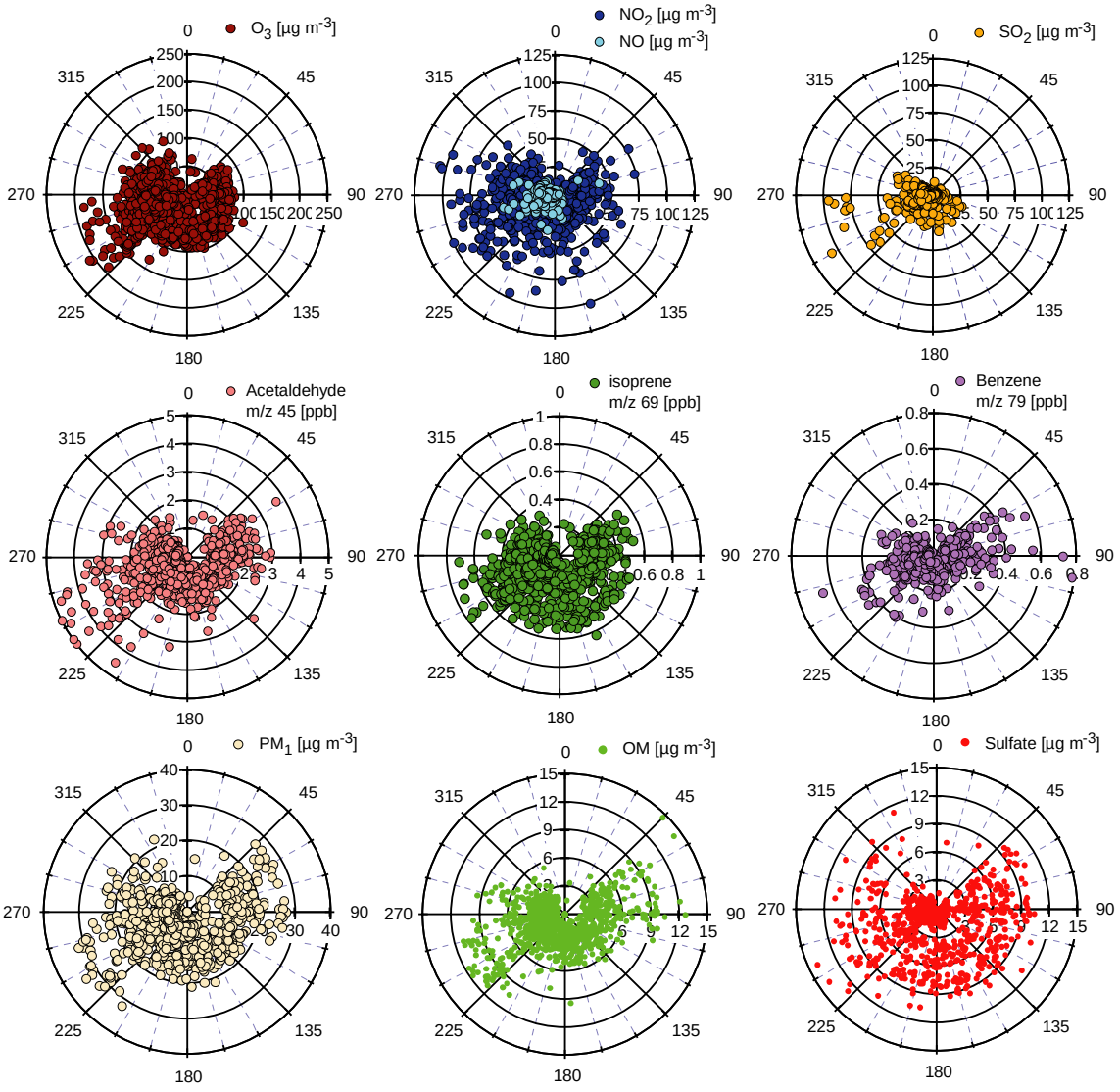


Figure III-20 : Conditions générales rencontrées pendant la campagne FORMES à Marseille.

Ces roses de pollution montrent clairement l'impact de la zone industrielle de Fos-Berre, vue à Marseille lors des régimes de composition de brises et de Mistral faible. Cet impact est particulièrement significatif pour les composés primaires, indicateurs des activités industrielles, comme notamment le SO_2. Cette influence est moindre pour l'isoprène dominé

par les émissions biogéniques primaires (voir l'article **C**), et les NO_X dont une part importante est noyée dans les émissions véhiculaires de l'agglomération marseillaise. On notera par ailleurs des pics intenses de benzène lors des brises nocturnes, liés à l'émission d'une source fixe dans la vallée de l'Huveaune. Les espèces secondaires comme l'ozone et l'acétaldéhyde sont quant à elles rencontrées de façon préférentielle lors des compositions de brises (figure III-21) ; ce phénomène est bien connu depuis ESCOMPTE-2001.

Pour les particules, constituées à 80% d'OM et de SO_4^{2-} (Cf. figure III-19), seule la fraction carbonée montre une faible tendance vis-à-vis de l'impact du complexe de Fos-Berre. Les concentrations et les contributions des sulfates ne montrent aucune tendance claire (Figure III-19 et III-20), cette espèce étant globalement plus liée au transport longue distance qu'à des sources plus locales.

Le point le plus remarquable concerne le nombre total de particules (Figure III-21). L'impact des zones industrielles se traduit par une augmentation d'un facteur compris entre 2 et 6. Au cours de certains épisodes, le nombre total de particules peut atteindre 120 000 cm^{-3} (concentration moyenne hors évènements de l'ordre de 15 000 cm^{-3}). Comme évoqué précédemment, la grande majorité des évènements de particules est associée à des pics de SO_2 (Figure III-19 et III-21), sans que cela soit systématique, à l'image de l'épisode du 4 Juillet (Figure III-19).

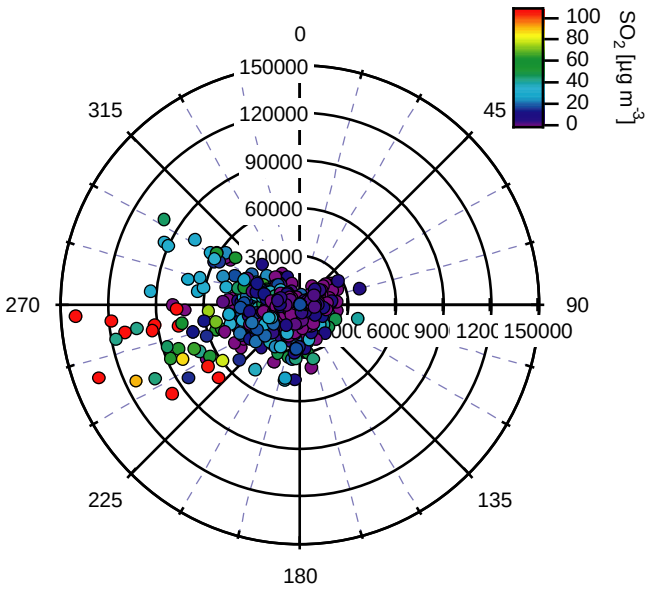


Figure III-21 : Nombre total de particules submicroniques [cm^{-3}] en fonction du vent local observé sur sites. Code couleur : concentration en SO_2.

Les épisodes industriels sont associées à des particules ultrafines (Dp<50nm). Il est intéressant de noter qu'en régime de composition de brises (4 et 5 Juillet) les distributions granulométriques évoluent au cours de la journée contrairement aux évènements intervenants dans les écoulements de type « mistral » (7 et 9 Juillet) pour lesquels Marseille se situe directement sous le vent du complexe industriel (voir figure III-22). Les évolutions de la granulométrie de l'aérosol sont à mettre en relation avec des transferts gaz-particules précédés de processus de photo-oxydation en phase gazeuse de composés probablement organiques. La

chimie de ces évènements n'est pas simple à établir car ces fines particules ne contribuent que d'une façon marginale à la masse des PM et l'AMS ne peut analyser des particules de diamètre inférieur à 50 nm.

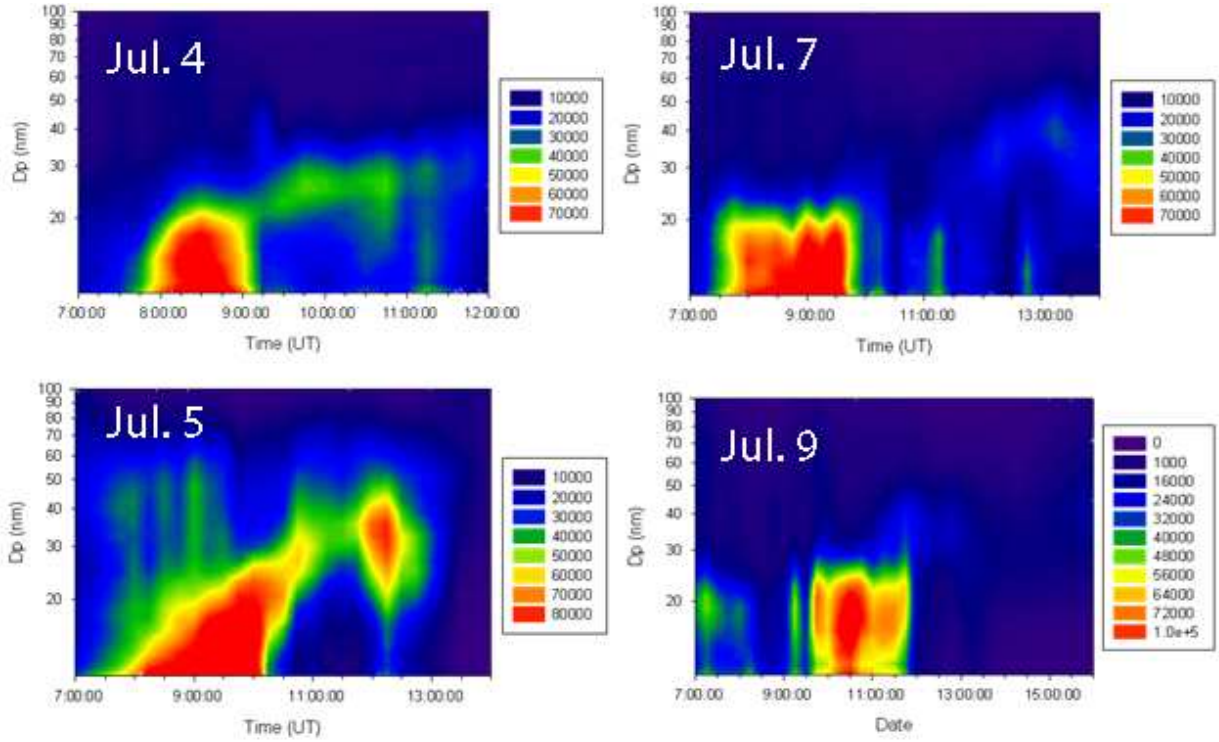


Figure III-22 : Evolution des distributions granulométriques (dN/dlnDp ; cm^{-3}) de l'aérosol au cours d'évènements particuliers. Ces évènements sont montrés au niveau de la Figure III-25c.

En isolant chaque épisode identifié comme d'origine industrielle, il est possible d'estimer approximativement l'influence de cette source sur le nombre total de particules submicroniques dans l'air de Marseille. Sur l'ensemble de la période de mesure, la concentration totale moyenne en particules submicroniques est de 19 300 cm^{-3}. En excluant l'ensemble des épisodes industriels la concentration moyenne totale chute à 14 100 cm^{-3}. Ainsi, sur la période de mesure, la contribution des sources industrielles au nombre total de particules submicroniques est de l'ordre de 30%.

2.4. Composition chimique de l'aérosol

La figure III-23 présente le bilan de masse moyen (en % pour chaque espèce) des $PM_{2.5}$. La quantité de matière organique (OM) est calculée à partir de la concentration en carbone organique (OC) par l'application d'un facteur multiplicatif permettant de prendre en compte le niveau de fonctionnalisation du carbone organique dans l'aérosol (OM-to-OC). Il est admis que ce facteur est compris entre 1.2-1.4 pour les aérosols organiques hydrogénés tel l'aérosol véhiculaire et 1.8-2.2 pour les aérosols organiques oxygénés, tel l'aérosol secondaire

(Turpin and Lim, 2001;Aiken et al., 2008). A Marseille, un facteur OM-to-OC moyen au cours de la période égal à 1.67 a été calculé à partir des mesures d'OC par impacteur (Dekati, 13 étages) et d'OM par AMS. Cette valeur est relativement élevée, indiquant une fraction organique assez oxydée.

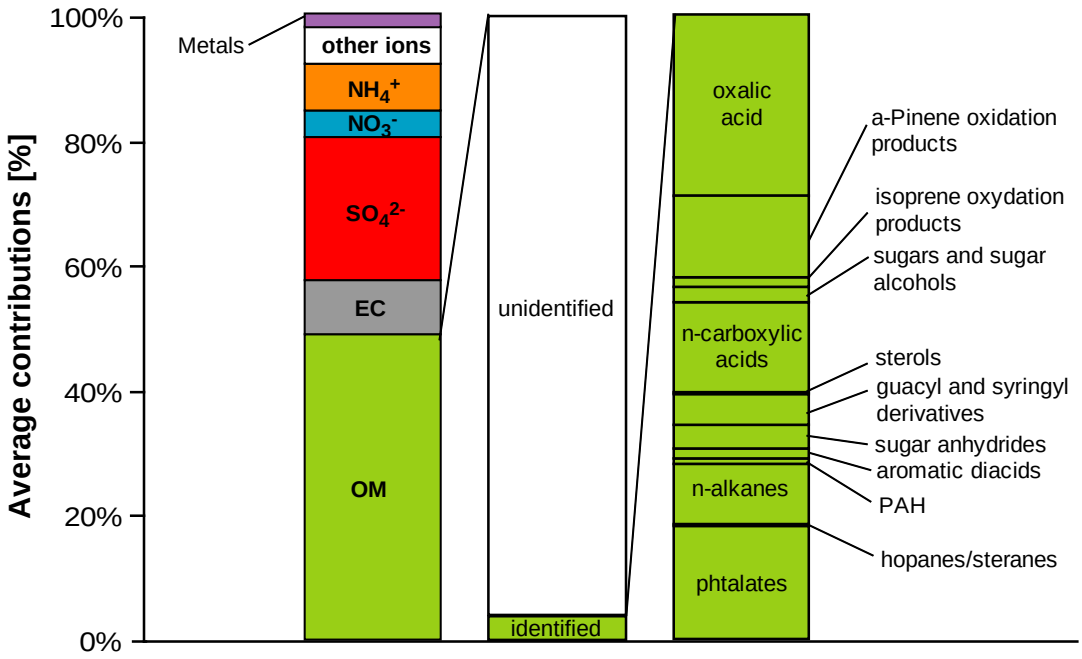


Figure III-23 : Bilan de masse moyen (en % pour chaque espèce) des $PM_{2.5}$.

En moyenne sur la campagne, la matière carbonée (EC+OM) représente environ 60% de la masse des $PM_{2.5}$. Les espèces ioniques majeures (sulfate, nitrate, ammonium) constituent la seconde composante importante en masse. Cette fraction est largement dominée par les ions sulfates qui contribuent à 22% en moyenne de la masse des $PM_{2.5}$. Les nitrates contribuent très faiblement à l'aérosol (~4% des $PM_{2.5}$) et représentent une variation diurne très significative avec des concentrations nettement plus élevées au cours de la nuit (3% le jour contre 5% la nuit) ; une variation engendrée par les conditions de partition des ions nitrates entre la phase gazeuse et particulaire. On retiendra en outre un déficit significatif des ions ammonium par rapport aux ions sulfates et nitrates, impliquant un caractère acide de l'aérosol. Les fractions crustales et les métaux ne représentent finalement qu'une faible part de la masse analysée.

En termes de composition de la fraction organique, 108 espèces chimiques ont été quantifiées, dont la contribution moyenne peut-être estimée à seulement 6% de la masse totale d'OM (figure III-23). Parmi ces dernières, on note la prépondérance des acides organiques et des esters de phtalate. Les concentrations de l'ensemble des composés organiques sont

présentées dans les articles **B** et **C**. Une comparaison des concentrations des principaux marqueurs organiques entre Marseille et Grenoble est présentée en annexe III-5.

3. Sources primaires de l'aérosol organique au cours de la campagne FORMES-2008

Résumé étendu de l'article B

3.1. Influence et traçage de la source industrielle

La section précédente a clairement mis en évidence l'influence des sources industrielles sur l'air respiré à Marseille. Cependant, la quantification de la contribution des sources par CMB est délicate à établir puisqu'elle requiert une connaissance *a priori* de la signature chimique à l'émission des différents processus industriels (variés et nombreux) utilisés dans la zone d'étude. De plus, les profils de sources industrielles restent mal documentés[9] (Rogge et al., 1997b;Weitkamp et al., 2005;Tsai et al., 2007;Agrawal et al., 2008;Zhang et al., 2008), et les marqueurs des activités industrielles sont encore mal définis. En général, ces sources sont tracées par les métaux seuls (Zheng and Fang, 2000;Moffet et al., 2008;Viana et al., 2008;Rastogi and Sarin, 2009) et peu d'études estiment la contribution des sources industrielles par le biais de la modélisation CMB en se basant sur les marqueurs organiques (Robinson et al., 2006d;Subramanian et al., 2007).

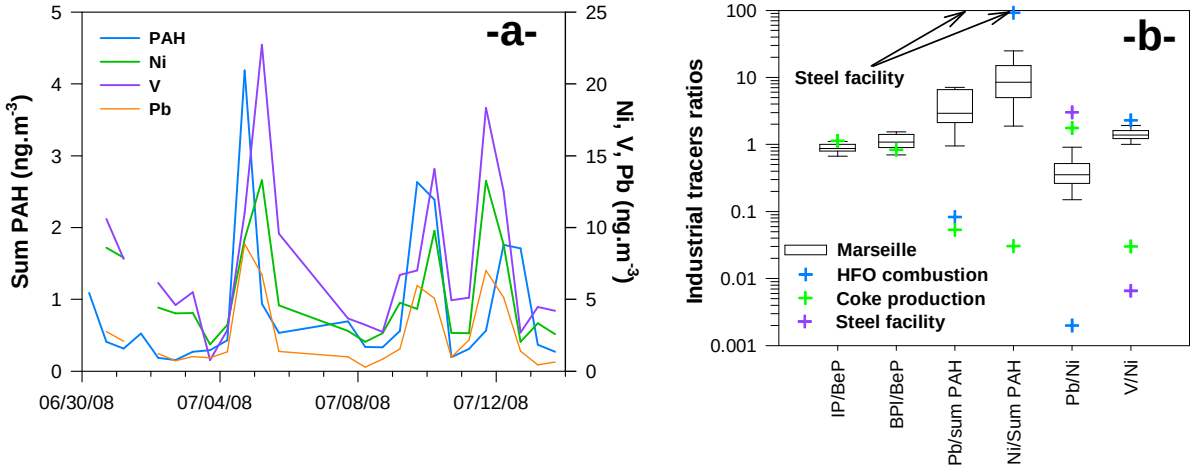


Figure III-24 : Influence des sources industrielles. -a- Série temporelle des HAP (somme de BF, BeP, IP et BP) et du V, Ni et Pb. -b- rapports caractéristiques pour les activités industrielles: combustion des fuels lourds, production de coke et production d'acier. Les rapports observés à Marseille sont représentés par des boites à moustaches : le trait central indique le rapport médian, la boite indique le premier et le troisième quartile et les barres le dixième et le quatre-vingt-dixième percentile.

Les séries temporelles des HAP lourds (somme des benzofluoranthènes -BF-, benzo(e)pyrène -BeP-, indénopyrène -IP-, et benzo(ghi)pérylène -BP-) du Vanadium (V), Nickel (Ni) et Plomb (figure III-24a) présentent des structures très inhomogènes où de brusques augmentations d'un ordre de grandeur sont observées au cours de la période d'étude. L'analyse des circulations des masses d'air montre que chacune de ces augmentations peut

[9] L'annexe III-1 présente une comparaison des profils industriels disponibles dans la littérature

être mise directement en relation avec les sources industrielles du complexe de Berre. Les analyses ACP (Analyse en Composante Principale) montre également clairement l'apparition d'un cluster distinct regroupant HAP et métaux lourds. De plus, les modélisations CMB réalisées en ne considérant aucune source industrielle ne permettent d'expliquer que 1% des HAP observés au cours de ces épisodes. Ainsi, les sources industrielles doivent être incluses aux modélisations CMB pour expliquer correctement la chimie de l'aérosol.

Afin de pouvoir choisir les profils adaptés aux sources industrielles impactant les concentrations des marqueurs cités ci-dessus, les signatures chimiques des principaux marqueurs observés au cours de la campagne ont été comparées à celles issues des profils les plus pertinents en terme de représentativité vis-à-vis de la zone d'étude (Figure III-24b). Ces activités industrielles incluent la production métallurgique de coke (Weitkamp et al., 2005), la combustion de fuel lourd (Agrawal et al., 2008) et le frittage de l'acier (Tsai et al., 2007). Les rapports entre HAP (IP/BeP et BP/BeP) et le rapport V/Ni sont très stables au cours de la campagne. Les HAP montrent la même signature chimique que celle observée dans les émissions liées à la production de coke (Weitkamp et al., 2005), une source très importante de HAP dans des zones industrielles comme Marseille où ce type de procédé est employé (Robinson et al., 2006d). De même, le rapport V/Ni est très homogène à celui rapporté dans les combustion de fuel lourd (Agrawal et al., 2008), suggérant que cette source domine les concentrations de ces 2 éléments dans l'atmosphère de Marseille. Les autres rapports caractéristiques présentent une plus importante variabilité au cours de la campagne et ne peuvent être expliqués, en première approche, qu'en considérant un mélange de ces trois sources industrielles.

Ainsi, les trois profils de Weitkamp et al. (2005), Tsai et al. (2007), et Agrawal et al. (2008) ont été sélectionnés pour représenter les sources industrielles dans les modélisations CMB. Ces profils ont été injecté dans le CMB simultanément avec les profils des sources primaires non-industrielles, c'est-à-dire les émissions véhiculaires (El Haddad et al, 2009), la combustion de biomasse (profil BBAHW, Chapitre III-Partie I) et les débris d'origine végétale (Rogge et al., 1993a). Le V, le Ni et le Pb ont également été ajoutés au jeu de marqueurs organiques utilisés pour la déconvolution des sources.

3.2. Contributions des sources primaires à l'OC estimées par CMB

Les sources primaires estimées par le CMB contribuent en moyenne à 22% de la masse de l'OC ; elles sont dominées par les émissions véhiculaires (17% de l'OC). Bien que

les sources industrielles contribuent très significativement au nombre de particules submicroniques, elles ne contribuent qu'à uniquement 2.5 % de l'OC en moyenne sur la période (figure III-25). Enfin, la combustion de bois ne constitue qu'une source minoritaire, contribuant à 0.8 % de la masse totale de l'OC.

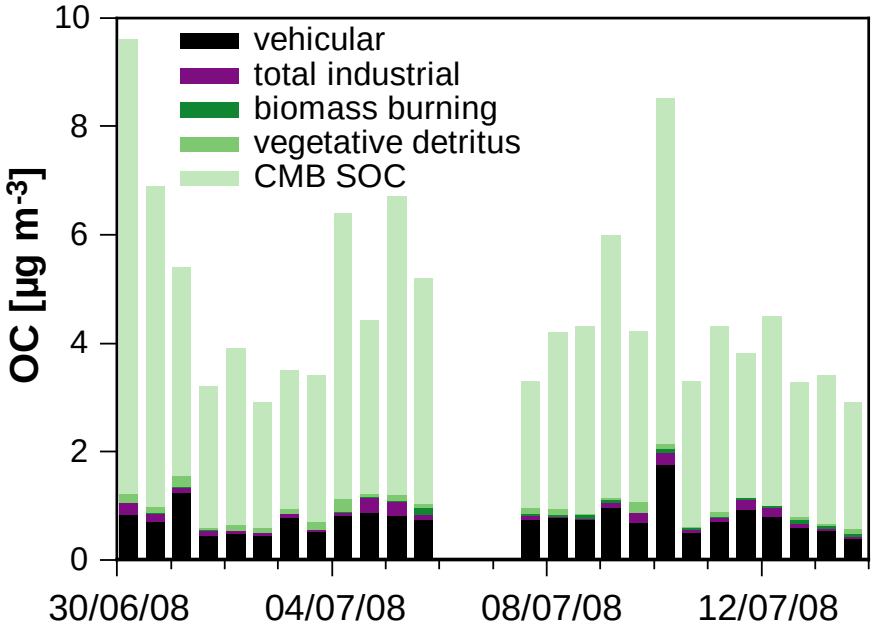


Figure III-25 : Contributions des sources à l'OC estimées par CMB.

L'ensemble des marqueurs primaires sont quantitativement expliqués par le CMB. Parmi ces marqueurs, l'EC, les hopanes et les alcanes linéaires à nombre de carbones pair sont très majoritairement expliqués par les émissions véhiculaires (figure III-27). Les alcanes à nombre de carbone impair sont quant à eux associés préférentiellement aux débris d'origine végétale (signature caractéristique des cires végétales). Les émissions industrielles sont caractérisées par les HAP et les métaux lourds, ce qui les associent très probablement à des effets sanitaires aigus en dépit de leur faible contribution à l'OC.

Toutefois, la principale information révélée par l'analyse CMB regarde la fraction non attribuée ; elle représente 78 % de l'OC, en moyenne sur la période de mesure. Face à un tel constat il est impératif d'évaluer la pertinence de ces modélisations avant d'attribuer formellement cette fraction au carbone d'origine secondaire. Ainsi, plusieurs sources d'erreurs ont été étudiées[10] dont particulièrement les sources primaires non considérées (notamment les sources de phthalates et de sucres), la dégradation des marqueurs organiques (hopanes) et l'influence des artefacts de prélèvement. De cette étude, il ressort que si ces

[10] Une synthèse, en français, des incertitudes liées aux estimations des contributions des sources primaires et de la fraction secondaire par le CMB est présentée en annexe III-6.

différentes sources d'incertitudes ont effectivement un impact sur la fraction non attribuée, elles ne peuvent remettre en question son ordre de grandeur. Ainsi, au cours de la période de mesure, la fraction organique de l'aérosol est principalement d'origine secondaire, c'est-à-dire résultant de transferts gaz-particules suite à des processus de photo oxydation en phase gazeuse. On considérera, par la suite, cette fraction secondaire comme correspondant à la fraction non attribuée de l'OC ; elle sera dénommée CMB-SOC. Il est néanmoins important de garder à l'esprit que cette contribution correspond à une estimation haute.

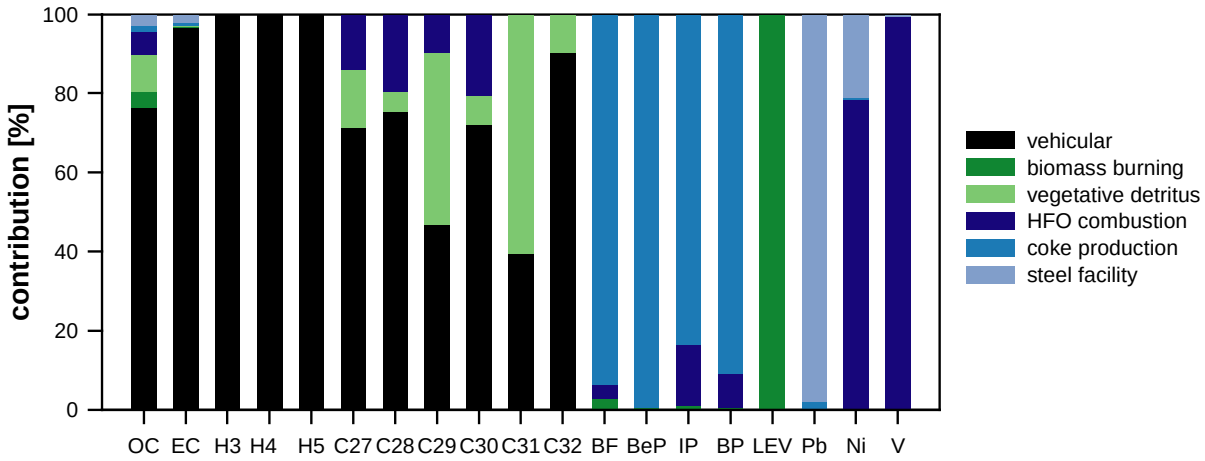


Figure III-26 : Contribution moyenne sur la période d'étude des différentes sources aux concentrations des marqueurs intégrés dans l'analyse CMB. Pour l'OC, les contributions des différentes sources primaires sont normalisées sur la fraction primaire totale.

La pertinence de ces modélisations CMB est confirmée par les mesures de ^{14}C réalisées sur les mêmes échantillons. Les mesures de ^{14}C permettent de distinguer quantitativement le carbone moderne du carbone fossile. Cette approche se réfère au carbone total, c'est à dire à la somme de l'OC (primaire et secondaire) et de l'EC. La spéciation des sources primaires réalisée par CMB donne *de facto* accès à la contribution du carbone total moderne primaire (i.e. combustion de bois, débris végétaux) et du carbone total fossile primaire (i.e. émissions véhiculaires et émissions industrielles). Un très bon accord peut être observé (figure III-27) entre ces deux approches totalement indépendantes, mettant en évidence la cohérence des modélisations CMB malgré le faible pourcentage de carbone expliqué par les principales sources primaires considérées. Ceci confirme la représentativité des profils de sources intégrés dans notre analyse CMB et le faible impact des incertitudes associées au modèle CMB sur les estimations des sources.

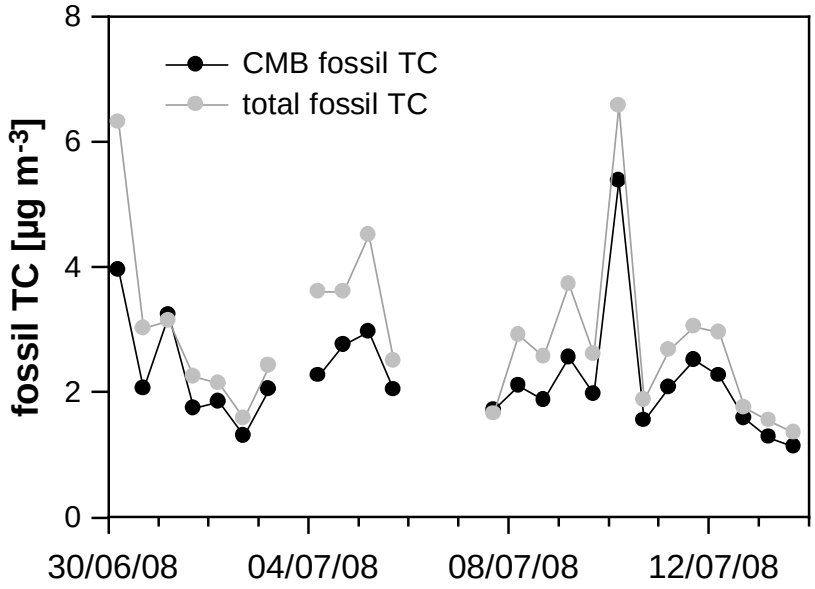


Figure III-27 : Comparaison du carbone fossile primaire estimé par le CMB et du carbone fossile total (primaire et secondaire) établi à partir des mesures de ^{14}C.

Atmos. Chem. Phys., 11, 2039–2058, 2011
www.atmos-chem-phys.net/11/2039/2011/
doi:10.5194/acp-11-2039-2011
© Author(s) 2011. CC Attribution 3.0 License.

Atmospheric Chemistry and Physics

Primary sources of $PM_{2.5}$ organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille

I. El Haddad[1], N. Marchand[1], H. Wortham[1], C. Piot[2,3], J.-L. Besombes[2], J. Cozic[3], C. Chauvel[4], A. Armengaud[5], D. Robin[5], and J.-L. Jaffrezo[3]

[1]Universités d'Aix-Marseille-CNRS, UMR 6264: Laboratoire Chimie Provence, Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, Marseille, 13331, France
[2]Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université Savoie-Polytech'Savoie, Chambéry, France
[3]Université Joseph Fourier-Grenoble 1-CNRS, UMR 5183, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, Saint Martin d'Hères, 38402, France
[4]Université Joseph Fourier-Grenoble 1-CNRS, UMR 5025, Laboratoire de Geodynamique des Chaines Alpines, BP 53, Grenoble, 38048, France
[5]Regional Network for Air Quality Monitoring (ATMO-PACA), 146 rue Paradis 13006 Marseille, France

Received: 11 June 2010 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 1 November 2010
Revised: 5 February 2011 – Accepted: 8 February 2011 – Published: 7 March 2011

Abstract. Marseille, the most important port of the Mediterranean Sea, represents a challenging case study for source apportionment exercises, combining an active photochemistry and multiple emission sources, including fugitive emissions from industrial sources and shipping. This paper presents a Chemical Mass Balance (CMB) approach based on organic markers and metals to apportion the primary sources of organic aerosol in Marseille, with a special focus on industrial emissions. Overall, the CMB model accounts for the major primary anthropogenic sources including motor vehicles, biomass burning and the aggregate emissions from three industrial processes (heavy fuel oil combustion/shipping, coke production and steel manufacturing) as well as some primary biogenic emissions. This source apportionment exercise is well corroborated by ^{14}C measurements. Primary OC estimated by the CMB accounts on average for 22% of total OC and is dominated by the vehicular emissions that contribute on average for 17% of OC mass concentration (vehicular PM contributes for 17% of $PM_{2.5}$). Even though industrial emissions contribute only 2.3% of the total OC (7% of $PM_{2.5}$), they are associated with ultrafine particles ($Dp < 80$ nm) and high concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and heavy metals such as Pb, Ni and V. On one hand, given that industrial emissions governed key primary markers, their omission would lead to substantial uncertainties in the CMB analysis performed in areas heavily impacted by such sources, hindering accurate estimation of non-industrial primary sources and secondary sources. On the other hand, being associated with bursts of submicron particles and carcinogenic and mutagenic components such as PAH, these emissions are most likely related with acute ill-health outcomes and should be regulated despite their small contributions to OC. Another important result is the fact that 78% of OC mass cannot be attributed to the major primary sources and, thus, remains un-apportioned. We have consequently critically investigated the uncertainties underlying our CMB apportionments. While we have provided some evidence for photochemical decay of hopanes, this decay does not appear to significantly alter the CMB estimates of the total primary OC. Sampling artifacts and unaccounted primary sources also appear to marginally influence the amount of un-apportioned OC. Therefore, this significant amount of un-apportioned OC is mostly attributed to secondary organic carbon that appears to be the major component of OC during the whole period of study.

Correspondence to: I. El Haddad
(imad.el-haddad@etu.univ-provence.fr)

1 Introduction

Tougher particulate matter (PM) regulations around the world and especially in Europe point out the need of source apportionment studies in order to better understand the

different sources of aerosol and quantify their contributions to atmospheric load. Organic aerosol (OA) is a major component of fine particulate matter accounting on average for half of the total $PM_{2.5}$ dry mass, and it remains the less understood fraction of the aerosol (Jimenez et al., 2009; Kanakidou et al., 2005; Putaud et al., 2004). OA is a highly complex mixture in constant evolution, emitted from several primary sources including anthropogenic sources (vehicular emissions, wood burning, industrial processes, cooking operations...) and natural sources (vegetative detritus...). OA is also formed in situ in the atmosphere from the oxidation of gas-phase precursors and subsequent partitioning of the less volatile products into the particle phase (secondary organic aerosol-SOA). Although recent studies have targeted a number of approaches to identify and quantify both primary and secondary sources, none of these techniques can be considered as absolute, each of them presenting shortcomings and uncertainties.

One of the most widely used approaches to investigate PM sources is the Chemical Mass Balance (CMB) used in conjunction with organic molecular markers and/or metals (see, for example, Schauer and Cass, 2000; Schauer et al., 1996, 2002a; Watson et al., 1998). This technique draws upon highly specific chemical source markers (e.g., hopanes, levoglucosan...) to estimate the contribution of emissions from major primary sources. The technique cannot quantify secondary sources, but the residual organic carbon not attributed to any primary sources in the model is commonly considered as secondary organic carbon (SOC). CMB modelling has been applied to various types of atmospheres and the results highlight a strong seasonal variation. In wintertime, these results suggest a dominant contribution of primary sources (Favez et al., 2010; Schauer and Cass, 2000; Sheesley et al., 2007). Conversely, during summer, the main part of the ambient OC cannot be apportioned to primary sources (Schauer et al., 2002a; Zheng et al., 2006), which is qualitatively consistent with the characteristics of SOA formation. Thus, it is particularly interesting to apply the CMB approach in Mediterranean environments, known for their intense photochemistry (Flaounas et al., 2009).

CMB modelling suffers from a number of uncertainties that are not explicitly considered by the model, but can greatly influence source increments (Robinson et al., 2006a, b, c, d; Subramanian et al., 2007). First, CMB relies heavily on the selection of source profiles, all the more since footprints of a number of sources such as industrial emissions remain poorly characterised. Further, photochemical decay of the chemical markers and evaporation of both chemical markers and OC during atmospheric transport from source points to the receptor site can bias the estimates of source contributions. Finally, unknown primary sources of markers or of OC can also influence the source apportionment results. As a consequence, CMB modelling analyses are regularly constrained by complementary source apportionment techniques, mainly radiocarbon (^{14}C) analysis and Positive Matrix Factorisation associated with Aerosol Mass Spectrometer data (AMS/PMF) (Docherty et al., 2008; Favez et al., 2010; Zheng et al., 2006).

This paper is the first paper of a two-part series investigating the sources of organic aerosol during summertime in Marseille, a major French Mediterranean city. Results were obtained as part of the FORMES project during a 15-day intensive field campaign held in Marseille during summer 2008. These two papers capitalize on off-line measurements including determination of organic molecular markers, metals, ^{14}C, WSOC (water soluble organic carbon), OC/EC and major ions. This dataset offers the opportunity for a global insight into the organic aerosol characteristics and main sources, and enables to critically evaluate CMB results in comparison with other approaches. This paper is devoted to source apportionment of primary sources of organic aerosol with a special emphasis on CMB modelling of industrial emissions which have been rarely investigated in previous CMB studies. Because CMB approach is highly sensitive to source profiles and to the included markers, we adopt a multistep approach in order to determine the main influencing primary sources and accurately assess their contributions. This approach involves a preliminary principal component analysis (PCA) and a careful investigation of marker trends, ratios and source profiles. Impacts of CMB modelling common biases and uncertainties on the results are also critically discussed. The second paper entitled "Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille" explores the secondary fraction of OA.

2 Methods

2.1 Site description and sample collection

The intensive field campaign was conducted during summer 2008, from 30 June to 14 July, at an urban background site located in the downtown park "Cinq Avenues" (43°18′20″ N, 5°23′40″ E, 64 m a.s.l.) in Marseille (Fig. 1). Marseille is the second most populated city in France with more than 1 million inhabitants. With traffic of about 97 million tons (Mt) (62.5% of which are crude oil and oil products) in 2007, Marseille is also the most important port of the Mediterranean Sea. It handles twice the traffic compared to Genoa and nearly three times the traffic of Barcelona or Valencia. Marseille is also in the vicinity of the large petrochemical and industrial area of Fos-Berre, located 40 km northwest of the metropolitan area (Fig. 1). The main industries include petroleum refining, shipbuilding, steel facilities and coke production. This area is also well known for its photochemical pollution, especially regarding ozone (Flaounas et al., 2009), and evidences of rapid formation of secondary organic aerosol have been pointed out within the frameworks of the ESCOMPTE experiment (Cachier et al., 2005; Drobinski et al., 2007) and the BOND project (Petäjä et al., 2007).

Air masses circulation in the area of Marseille is complex (Drobinski et al., 2007; Flaounas et al., 2009). However, two particular situations occur frequently during summertime: the Mistral and sea breeze conditions (Fig. 1). Mistral is a strong regional wind that blows down from the north along the lower Rhône River valley toward the Mediterranean Sea. In low Mistral ($<3\,m\,s^{-1}$) conditions, sea breeze circulation prevails and is often associated with high pollution levels over Marseille due to the low dispersion of pollutants (Flaounas et al., 2009). In the early morning of such days, Marseille is directly downwind of the industrial area and, as the temperature of the surface of the land rises, sea breeze wind speed increases. It results in an increased residence time of the industrial polluted air masses over the Mediterranean Sea before they arrive over Marseille. Such conditions are characterised by high ozone concentrations associated most of the time with high concentrations of industrial tracers (SO_2, metals, and/or PAH). These specific conditions occurred 3 days during our field campaign (i.e., on 30 June, 5 July, and 10 July).

$PM_{2.5}$ were collected continuously on a 12h-basis (05:30 to 17:30 UT, and 17:30 to 05:30 UT, total number of 30 samples) using high volume samplers (Digitel DA80) operating at a flow rate of $30\,m^3\,h^{-1}$. Particles were collected onto 150 mm-diameter quartz fibre filters (Whatman QMA), preheated at 500 °C during 3 h. Samples were stored at −18 °C in aluminium foil, sealed in polyethylene bags until analysis. Six field blank samples were also prepared following the same procedure.

The submicron aerosol number size distribution in the range 11.1–1083 nm was further investigated using a Scanning Mobility Particle Sizer system (SMPS, L-DMA, CPC5403, GRIMM). Finally, ancillary data including O_3, SO_2, NO_x, PM_{10} and $PM_{2.5}$ mass concentrations were also measured with the standard equipment of the Air Quality Monitoring Network, including a Tapered Element Oscillating Microbalance equipped with a Filter Dynamic Measurement System (TEOM-FDMS, Thermo Scientific) for PM_{10} and $PM_{2.5}$.

2.2 Offline analysis

2.2.1 OC, EC, WSOC and major ions analysis

EC and OC measurements were performed on $1.5\,cm^2$ of each filter using a Thermo-Optical Transmission (TOT) method on a Sunset Lab analyser (Jaffrezo et al., 2005; Birch and Cary, 1996) following the NIOSH temperature programme (Schmid et al., 2001). Sample fractions of $11.34\,cm^2$ from HiVol filters are extracted into 15 mL of ultrapure water by 30 min short vortex agitation, in order to analyse major ionic species and water-soluble organic carbon (WSOC). Just before the analysis, samples are filtered using Acrodisc filters (Pall, Gelmann) with a porosity of 0.2 µm, previously rinsed with 40 mL of ultrapure water. Sample

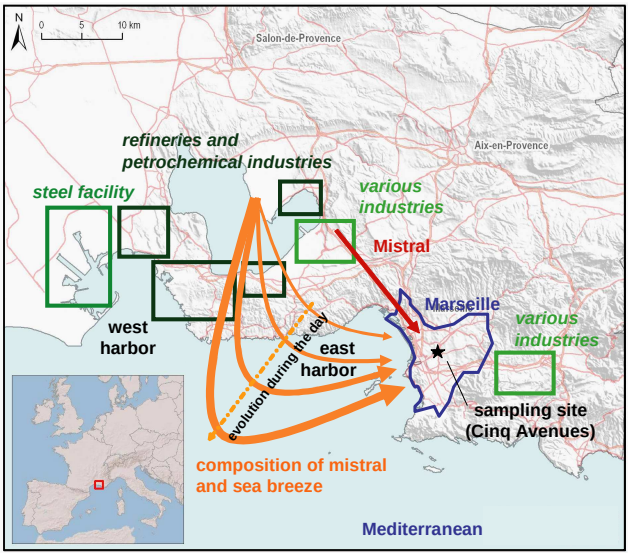


Fig. 1. Location of the sampling site (Cinq avenues) and major nearby industrial facilities and simplified illustration of the main wind circulations (Mistral and land and sea breeze).

analyses of major ionic species are performed using ion chromatography, as described in Jaffrezo et al. (1998). Analysis of cations (Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}) takes place with a CS12 column on a Dionex 100 IC, whereas analysis of anions (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}) takes place with an AS11 column on a Dionex 500 IC. The WSOC is quantified with an OI Analytical 700 TOC analyser using persulphate oxidation at 100 °C of the organic matter, followed by CO_2 quantification with a non-dispersive infrared spectrophotometer (Jaffrezo et al., 1998).

Blank levels for each chemical species are calculated from the analysis of procedural blanks and are subtracted from the measured sample concentrations to obtain the actual concentrations. Atmospheric detection limits are calculated as the blank value plus twice the standard deviation of the blank sample concentrations, using a typical sampling duration of 12 h.

2.2.2 Trace elements determination

Fifty chemical elements were measured by ICP-MS following complete dissolution of an aliquot of $11.34\,cm^2$ taken from the quartz fibre filters. The material is dissolved using a mixture of high-purity concentrated HF and HNO_3. After evaporation of the liquid, samples are spiked with a solution containing five pure elements (Be, Ge, In, Tm and Bi) and diluted in 2 mL of 2% HNO_3 with traces of HF to be analysed on an Agilent 7500ce ICP-MS. The general procedure follows the technique described by Chauvel et al. (2010), however, some minor modifications are introduced to measure elements not usually analysed. A flow of He is introduced in the collision cell of the ICP-MS to minimize molecular interferences on iron and the same collision cell was filled with

He to measure arsenic as well as all elements with masses ranging from 23 (Na) to 78 (Se). All data are corrected for drift during analyses and the average values measured on the blank filters are subtracted. Concentrations are calculated using the rock reference material BR (Chauvel et al., 2010).

2.2.3 Analysis of organic compounds

Organic compounds were quantified by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS), following the method detailed in El Haddad et al. (2009) and Favez et al. (2010). Prior to extraction, filters are spiked with known amounts of isotope-labelled standards: tetracosane-d50 and cholesterol-d6. Filters are subsequently extracted during 5 min with a dichloromethane/acetone mix (1/1 v:v) using an accelerated pressurized solvent extraction device (ASE 300, Dionex) at 100 °C and 100 bar. The solvent extracts are reduced to a volume of 500 µL using a Turbo Vap II concentrator. The remaining volumes are split into two fractions. The first fraction is directly injected while the second fraction is subjected to derivation for 2 h at 70 °C before GC-MS analysis, using N,O-Bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide containing 10% trimethyl-chlorosilane. The two fractions are analysed using the same GC-MS conditions detailed in El Haddad et al. (2009), i.e., electron impact ionisation at 70 eV and chromatographic separation on a TR-5MS capillary column (ThermoElectron). GC-MS response factors are determined using authentic standards (Table 1). Compounds for which no authentic standards are available are quantified using the response factor of compounds with analogous chemical structures (Table 1). Field blank filters are also treated following the same procedure.

2.2.4 ^{14}C analysis on total carbon (TC)

Radiocarbon measurements were conducted on HiVol quartz filter fractions ($\sim$40 cm^2) using ARTEMIS Accelerator Mass Spectrometry, at Saclay (CNRS-CEA-IRD-IRSN, France). Each sample is first packed into a pre-fired quartz tube containing CuO and Ag powder. The tube is combusted at 850 °C in a muffle furnace for 4 h. Carbon dioxide (CO_2) is collected and purified before its conversion into graphite by hydrogen reduction at 600 °C using Fe catalyst. The modern fraction ($f_m = (^{14}C/^{12}C)_{sample}/(^{14}C/^{12}C)_{1950}$) is determined as the ratio of $^{14}C/^{12}C$ in aerosol sample to $^{14}C/^{12}C$ in the NBS Oxalic Acid standard (NIST-SRM-4990B) (Stuiver and Polach, 1977).

2.3 CMB model

A Chemical Mass Balance (CMB) model was used in order to apportion the sources of OA. CMB modelling estimates contributions of specific primary sources by solving a system of linear equations in which the concentration of specific chemical constituents in a given ambient sample is described as arising from a linear combination of the relative chemical compositions of the contributing sources (Watson et al., 1998). Source-specific individual organic compounds of primary origin are most often used in conjunction with the CMB model to apportion sources of primary OC. In this approach, the concentration of selected chemical marker i at receptor site k, C_{ik}, can be expressed as the following linear equation:

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^{m} f_{ijk} a_{ij} s_{jk} \quad (1)$$

where m is the total number of emission sources, a_{ij} is the relative concentration of chemical species i in fine OC emitted from source j, s_{jk} is the increment to total OC concentration at receptor site k originating from source j and f_{ijk} is the coefficient of fractionation that represents the modification of a_{ij} during transport from source j to receptor k. The fractionation coefficient accounts for selective loss of constituent i due to atmospheric processes such as chemical aging or gas-particle partitioning related to the dilution of the emissions. Atmospheric oxidation and dilution are nonlinear phenomena, depending on numerous conditions including transport time, ambient temperature, oxidant concentration, etc., and can change drastically the fractionation coefficients (f_{ijk}) of the selected markers as it was observed in the case of hopanes (Sect. 4.4.1). These processes represent a very substantial complication to linear source apportionment techniques such as Chemical Mass Balance and the determination of the f_{ijk} coefficient is highly complicated (Donahue et al., 2006; Robinson et al., 2006a, b, c, d, 2007). Accordingly, CMB modelling uses, as fitting species, key markers that are assumed to be non-volatile and reasonably stable in the atmosphere, implying fractionation coefficients near unity for such species. In order to solve the set of linear equations generated by Eq. (1), an effective variance weighted least squares solution is used. The CMB source allocation was computed using United States Environmental Protection agency EPA-CMB8.2 software.

A critical issue generally encountered in CMB modelling is the selection of the source profiles. This selection relies heavily on two implicit assumptions. First, the aggregate emissions from a given source class are well represented by an average source profile with known marker-to-OC ratios (a_{ij}) and that reflects the most the emission sources influencing the receptor site. Second, all the major sources of the marker compounds have to be included in the model. The selection of the source profiles for non-industrial emissions in France and the sensitivity of the CMB model results with respect to the selected profiles are detailed in Favez et al. (2010). All calculations include vehicular emissions derived from a tunnel study held in Marseille (El Haddad et al., 2009), biomass burning emissions (Fine et al., 2002), vegetative detritus (Rogge et al., 1993a) and natural gas combustion (Rogge et al., 1993b). As discussed in Sect. 3.2.2., three industrial-emission-related profiles were

Table 1. Organic and elemental carbon ($\mu g\,m^{-3}$), main elements ($ng\,m^{-3}$) and organic marker concentrations ($ng\,m^{-3}$) in $PM_{2.5}$ (average (min-max)).

carbonaceous matter ($\mu g\,m^{-3}$)			
OC	4.7 (2.9–9.6)	EC	1.3 (0.66–3.4)
main elements ($ng\,m^{-3}$)			
Al*	34.7 (8.47–115)	Cu* [225]***	3.29 (0.50–7.27)
V** [262]***	7.18 (0.77–22.7)	Zn* [330]***	10.6 (0.84–45.7)
Mn* [5.26]***	1.41 (0.27–5.14)	Mo* [1600]***	1.63 (0.11–9.08)
Fe* [3.42]***	52.8 (14.6–131)	Pb** [350]***	2.40 (0.57–8.85)
Ni** [1500]***	5.08 (1.85–13.3)		
n-alkanes ($ng\,m^{-3}$)			
n-pentacosane^{*,a}	2.99 (1.72–4.62)	n-nonacosane (A29)^{**,b}	4.44 (1.48–10.1)
n-hexacosane^{*,b}	1.15 (0.508–2.08)	n-triacontane (A30)^{**,a}	0.901 (0.270–1.63)
n-heptacosane (A27)^{**,b}	2.96 (1.08–5.94)	n-hentriacontane (A31)^{**,a}	3.79 (1.35–7.93)
n-octacosane (A28)^{**,a}	1.19 (0.48–2.07)	n-dotriacontane (A32)^{*,a}	0.712 (0.128–1.32)
polycyclic aromatic hydrocarbons ($ng\,m^{-3}$)			
benzo[b,k]fluoranthene (BF)^{**,a}	0.337 (0.050–1.69)	indeno[1,2,3-cd]fluoranthene^{*,c}	0.056 (<dl–0.206)
benzo[j]fluoranthene^{*,a}	0.030 (<dl – 0.213)	indeno[1,2,3-cd]pyrene (IP)^{**,a}	0.167 (0.021–0.842)
benzo[e]pyrene (BeP)^{**,a}	0.181 (0.024–0.806)	dibenzoanthracene^{*,a}	0.079 (<dl–0.506)
benzo[a]pyrene^{*,a}	0.142 (0.015–0.855)	benzo-ghi-perylene (BP)^{**,a}	0.177 (0.018–0.659)
Hopanes ($ng\,m^{-3}$)			
trisnorneohopane^{*,d}	0.038 (0.012–0.078)	17α(H)-21β(H)-hopane (H2)^{**,a}	0.202 (0.091–0.554)
17α(H)-trisnorhopane^{*,d}	0.044 (0.011–0.102)	17α(H)-21β(H)-22S-homohopane (H3)^{**,d}	0.124 (0.049–0.260)
17α(H)-21β(H)-norhopane (H1)^{**,d}	0.231 (0.116–0.609)	17α(H)-21β(H)-22R-homohopane^{*,d}	0.087 (0.028–0.179)
Phthalates esters ($ng\,m^{-3}$)			
di-isobutyl phthalate^{*,e}	24.2 (6.79–69.4)	di-butyl phthalate^{*,a}	12.2 (2.80–30.3)
benzyl butyl phthalate^{*,a}	0.716 (0.107–3.84)	bis(2-ethylhexyl) phthalate ^{*,a}	10.8 (1.79–25.6)
Sugars and sugar derivates ($ng\,m^{-3}$)			
glucose^{*,a}	4.78 (<dl–27.5)	fructose^{*,a}	0.57 (<dl–2.71)
arabitol^{*,a}	0.51 (<dl–2.40)	mannitol^{*,a}	0.45 (<dl–2.39)
sucrose^{*,a}	0.98 (<dl–7.91)	trehalose^{*,a}	0.11 (<dl–0.57)
levoglucosan (Lev)^{**,a}	5.02 (0.26–18.7)		

dl: detection limit: for PAH dl = 0.012 $ng\,m^{-3}$; for sugars dl = 0.05 $ng\,m^{-3}$;

(* and **) notes: (*) compounds not included in the CMB modelling, (**) compounds included in the CMB modelling.

(a–d) identification and quantification notes: the quantification of the organic compounds is based on the response factors of a – authentic standards, b – average of alkanes with the closer carbon number, c – Indeno[1,2,3-cd]pyrene, d – 17α(H)-21β(H)-hopane, e – Di-butyl phthalate.

*** [EF]: enrichment factor for the elements in the aerosol calculated in comparison with the elemental composition of the upper continental crust (UCC). EF near unity indicates that the element is preliminary derived from crustal dust dust. EF significantly higher than 10 suggests that the abundance of the element in the aerosol is rather controlled by input from anthropogenic sources.

selected: metallurgical coke production (Weitkamp et al., 2005), HFO combustion/shipping (Agrawal et al., 2008) and steel manufacturing (Tsai et al., 2007).

In order to assess contributions from the aforementioned sources, we have used in this particular model as fitting species: levoglucosan as a specific marker for biomass burning, elemental carbon (EC) and three hopanes (i.e., 17α(H),21β(H)-norhopane, 17α(H),21β(H)-hopane and 22S,17α(H), 21β(H)-homohopane) as key markers for vehicular emissions (Table 1). In addition, a series of C27-C32 n-alkanes were selected since this range demonstrates high odd-carbon preference that is specific to biogenic sources. In order to apportion industrial emissions, Four PAH (benzo[b,k]fluoranthene, benzo[e]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, and benzo[ghi]perylene), V, Ni and Pb (Table 1) were included as fitting species in the CMB, as discussed in Sect. 3.2.1.

3 CMB setup

3.1 Preliminary PCA

A principal component analysis (PCA) is performed as a preliminary approach that allows underscoring the variable main trends and their hierarchical distribution, enabling the identification of the main sources or processes influencing the aerosol components, prior to the CMB analysis. The PCA was performed on 27 active variables comprising concentrations (ng m^{-3}) of 23 different primary emission markers including a series of C27-C32 alkanes, 4 hopanes (17α(H)-trisnorhopane, 17α(H),21β(H)-norhopane (H1), 17α(H),21β(H)-hopane (H2) and 22S,17α(H),21β(H)-homohopane (H3)), 4 high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH: benzo[b,k]fluoranthene (BF), benzo[e]pyrene (BeP), indeno[1,2,3-cd]pyrene (IP) and benzo[ghi]perylene (BP)), a set of 8 trace metals (V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo and Pb) and EC (µg m^{-3}), as well as OC (µg m^{-3}), NH_4^+ (μg m^{-3}), NO_3^- (µg m^{-3}) and SO_4^{2-} (µg m^{-3}).

The projection of these variables on the correlation diagram is represented in Fig. 2. The first and second axes, corresponding to F1 and F2 factors, account for 50.6% and 16.2% of the explained variance, respectively. Four clusters are observed. The first cluster (C1) comprises the major ions mostly of secondary origins showing a positive correlation with the first factor (F1). OC also shows a positive correlation with the first factor (F1) suggesting that a significant fraction of the organic aerosol is most probably of secondary origin. The other three clusters (C2, C3, and C4) present a negative correlation with the first factor and are all built on markers of primary emissions. Cluster C2 includes n-alkanes with odd-carbon numbers, which are generally associated with abrasion products from leaf surfaces (Rogge et al., 1993a). Cluster C3 includes n-alkanes with even-carbon numbers, the 4 hopanes and EC, which are markers of vehicular emissions (El Haddad et al., 2009; Schauer et al., 1999, 2002b). The last cluster (C4) gathers all the trace elements and the 4 PAH. Considering the environment of Marseille, this cluster is highly suspected to characterise inputs from industrial emissions.

From this preliminary PCA analysis, the assessment of the 3 primary sources represented by cluster C2, C3 and C4 appears to be of primary importance. If apportionment of non-industrial emissions using CMB is now relatively well constrained, great uncertainties are still associated with the assessment of industrial emissions which could impact heavily CMB results in environments such Marseille.

3.2 Focus on industrial emissions: how to select source profiles and specific markers?

Two major obstacles can be encountered when dealing with the estimation of industrial emissions using CMB modelling: (i) first, primary organic markers emitted from industrial sources remain among the least constrained, (ii) and second data at emission points are scarce (Agrawal et al., 2008; Rogge et al., 1997a; Tsai et al., 2007; Weitkamp et al., 2005), all the more since there are a great number of industrial processes whose variability can greatly affect the marker source profiles. As a result, comparing the available profiles reveals some very large variations in the marker relative abundances (a_{ij}) that can typically span more than two orders of magnitude, leading to similar variability in the model outputs. Such variability makes the selection of an industrial source profile representative of given industrial emission a major challenge. Such obstacles render the apportionment of these kinds of emissions a challenging issue.

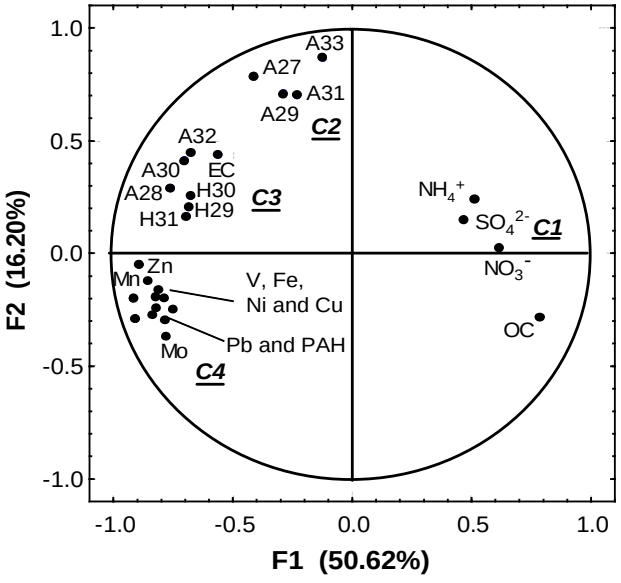


Fig. 2. Principal component analysis projections of 27 variables consisting of concentrations (ng m^{-3}) of 23 different markers including: a series of C27-C32 alkanes (A27-A32), 3 hopanes (17α(H),21β(H)-norhopane (H1), 17α(H),21β(H)-hopane (H2) and 22S,17α(H),21β(H)-homohopane (H4)), 4 PAH (benzo[b,k]fluoranthene, benzo[e]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene and benzo[ghi]perylene), a set of 8 elements (V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo and Pb), and EC, as well as OC and the 3 major ions (NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-}). F1 and F2 denote the first and the second principal components, respectively. C1, C2, C3 and C4 are the 4 clusters obtained by the PCA.

3.2.1 Evidence of the impact of industrial emissions and main markers

Industrial emissions are commonly investigated through the analysis of aerosol elemental composition (Viana et al., 2008, and reference therein). However, metals can also originate from various sources such as mineral dust, vehicular emissions or brake dust, for example (Chow et al., 2003, 2007; Schauer et al., 2006; Thorpe and Harrison, 2008). In order to

clearly reveal the influence of industrial emissions on these elements both Enrichment Factors and temporal trends have to be studied.

Enrichment Factors, EFs, relative to upper continental crust (UCC) for the main elements revealed as potential markers of industrial emissions by the preliminary PCA are reported in Table 1. EFs are computed by normalizing the concentration of each element to Aluminum (Al), an index for mineral dust, and dividing the result by the relative abundance of the same element over Al in UCC (Taylor and McLennan, 1985). EFs close to unity imply that the considered element is primarily derived from crustal dust. In contrast, EFs greater than 10 suggest that the abundance of the considered element in the aerosol is rather controlled by inputs from anthropogenic sources. V, Ni, Cu, Zn, Mo and Pb show high EFs ranging between 225 and 1600, highlighting their anthropogenic origins, whereas Fe and Mn present EFs smaller than 10, suggesting that mineral dust represents a predominant source for these elements (Table 1).

Time series of V, Ni, and Pb (Fig. 3a) show that the concentrations of these elements follow during the campaign remarkable variations characterised by several episodes with ten-fold enhancements. The analyses of air masses backward trajectories, MM5 wind fields and local wind observation straightforwardly relate the observed spikes to regional transport of air masses from the industrial area of Fos-Berre. A typical example is presented in Fig. 3b. This provides clear evidence that industrial emissions drives the concentrations of these trace metals in the Marseille area. Several studies indicate that V and Ni are typical products of heavy fuel oil (HFO) combustion in industrial boilers or ship engines (Agrawal et al., 2008; Ntziachristos et al., 2007; Suarez and Ondov, 2002; Viana et al., 2008). Meanwhile, Pb sources in urban are less constrained and recent measurements point towards a global increase of Pb concentrations even after the ban on leaded petrol, suggesting that nonautomotive-related sources of this element are becoming important worldwide (Osterberg et al., 2008). High concentrations and enrichment factors of Pb were often reported in urban environments in the vicinity of industrial areas (Pina et al., 2002; Querol et al., 2007; Viana et al., 2008), which is consistent with the high emission factors of this element in aerosol derived from metal smelting (Tsai et al., 2007). During the sampling period, the other anthropogenic-dominated heavy metals (Zn, Cu and Mo) that can be also emitted during metal manufacturing follow trends similar to that of V, Ni, and Pb. Furthermore, it is worth mentioning that Fe and Mn levels, together with their enrichment factors, also experience to some extent the increase during the episodes ascribed to industrial emissions, suggesting some anthropogenic emissions for these species.

Among the heavy metals of anthropogenic origins, Cu, Zn and Mo cannot be included in the CMB modelling since other primary non-industrial sources (e.g., brake lining, lube-oil combustion and tyre wear) that are not considered here may

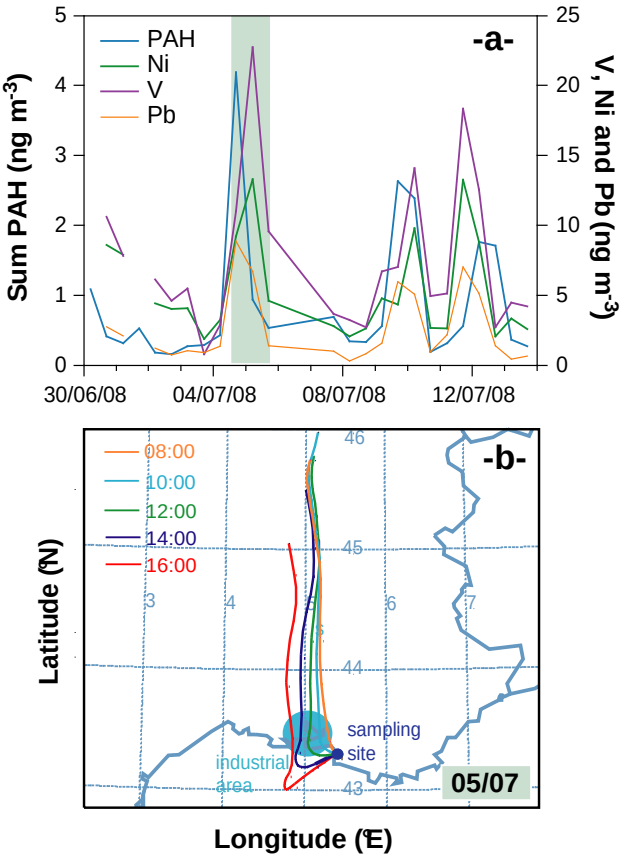


Fig. 3. (a) Time series of the industrial emission markers: V, Ni, Pb and sum of heavy PAH (benzo[b,k]fluoranthene, benzo[e]pyrene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene and Benzo-ghi-perylene). **(b)** HYSPLIT air mass backward trajectory (Rolph, 2010) illustrating the overall air masses circulation occurring during a typical industrial events (5 July 2008 08:00–16:00). Backward trajectories are confirmed by both MM5 modelling and local winds measurements.

contribute significantly to their concentrations in urban locations (Schauer et al., 2006; Thorpe and Harrison, 2008). While the presence of V, Ni and Pb cannot be excluded in traffic related emissions, dynamometer chassis experiments (Schauer et al., 1999, 2002b; Schauer et al., 2006) and tunnel studies (Geller et al., 2005; Grieshop et al., 2006) converge to the same conclusion that these elements are present only in trace amounts, with concentrations lower by one to two orders of magnitude compared to the amounts measured when the site was directly downwind of industrial area. Consequently, it can be considered that V, Ni and Pb are mainly resulting from industrial and shipping emissions in our case, and they can be included in the CMB model as quasi-exclusive markers of these emissions.

High molecular weight PAH (benzo[b,k]fluoranthene, benzo[e]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene and benzo[ghi]perylene), commonly used as molecular markers in CMB modelling, are emitted by numerous combustion

sources, including motor vehicles (mainly gasoline vehicles), biomass burning and industrial processes (Robinson et al., 2006d). In our case, the temporal variation of the sum of high molecular weight PAH displays a pattern similar to that of heavy metals (Fig. 3), implying an overwhelming contribution of the industrial processes to PAH concentrations in Marseille. In addition, a preliminary CMB analysis performed without taking into consideration any industrial source indicates that the other major combustion sources included in the model (vehicular emissions and biomass burning) account for less than 5% of the heavy PAH observed in Marseille. This test supports the fact that there are unaccounted sources of PAH (hence, of primary OC) that have to be taken into consideration in the CMB model and the omission of such sources would lead to substantial uncertainties in the estimation of non-industrial primary sources and secondary sources by the CMB. Amongst these influencing industrial sources, coke production, coke combustion and fuel combustion can generate PM emissions particularly rich in heavy molecular weight PAH (Agrawal et al., 2008; Weitkamp et al., 2005; Zhang et al., 2008). Consequently, PAH (benzo[b,k]fluoranthene, benzo[e]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene and benzo[ghi]perylene) can be used as effective markers of these emissions.

3.2.2 Source profiles for industrial emissions

The above results brought clear evidence that industrial emissions can potentially represent an important source of aerosol and some key markers for these emissions were identified. However, in order to select chemical profiles representative of industrial emissions, we have cautiously analysed the ambient ratios between the identified industrial markers and compared them to emission ratios from the literature. Regarding the Marseille area, the major industrial processes are: HFO combustion/shipping (Agrawal et al., 2008), coke production (Weitkamp et al., 2005) and steel manufacturing (Tsai et al., 2007). Ambient ratios between the industrial markers (PAH, V, Ni and Pb) are presented as a box-and-whisker diagram in Fig. 4. The spacing between the different parts of a box indicates the degree of dispersion in the ambient ratios and non-disperse ratios point to the predominance of a single source of markers with a constant profile.

Figure 4 shows that ambient ratios between the different PAH (IP-to-BeP and BP-to-BeP) are highly stable, which is not unexpected since these PAH displayed a constant profile during the sampling period. Furthermore, these ratios are consistent with the emission ratios of coke production (Weitkamp et al., 2005), a major source of PAH in industrial areas (Robinson et al., 2006d). It is worthwhile to note that the industrial area of Fos Berre includes one of the largest metallurgical coke production facilities in France. Likewise, Ni and V also show constant ambient ratios (1.3 ± 0.2), slightly lower than the characteristic ratio for HFO combustion within ship engines (2.3 ± 0.5) (Agrawal et al., 2008).

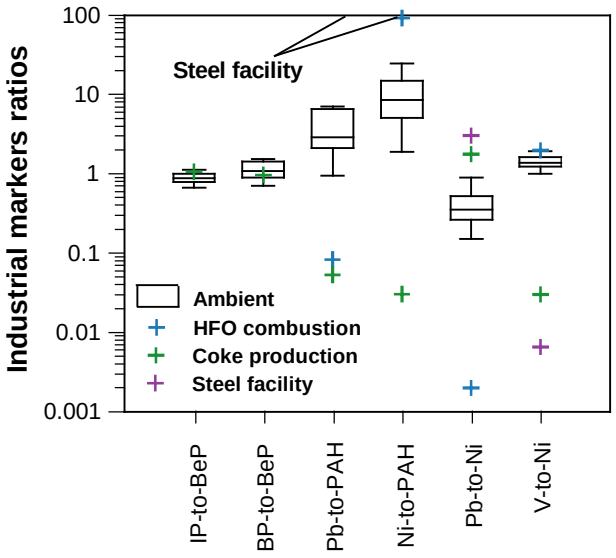


Fig. 4. Ambient ratios between industrial markers (PAH, V, Ni and Pb) represented as box-and-whisker diagram. The bottom and top of the box denote the lower and upper quartiles, respectively (the 25th and 75th percentile), and the band inside the box is the median (the 50th percentile). The ends of the whiskers refer to the 8th percentile and the 92nd percentile. For comparison, emission ratios are also shown for different industrial sources: HFO combustion/shipping (Agrawal et al., 2008; Rogge et al., 1997b), coke production (Weitkamp et al., 2005) and steel facility (Tsai et al., 2007). The spacing between the different parts of the box indicates the degree of dispersion and skewness in the data. Non-dispersed ratios point to the predominance of a single source of markers.

In contrast, widely varying ambient ratios between PAH, Ni and Pb (Pb-to-PAH, Ni-to-PAH, Pb-to-Ni) are observed. The variability in their ratios means that the composition and the aggregate source profiles of industrial emissions influencing the Marseille area change substantially from day to day, presumably because of the variable processes applied in the industrial area. For example, enrichment in elemental Pb relative to Ni and PAH is often observed and could be explained by increasing inputs from steel manufacturing emissions. In addition, ambient ratios of Ni-to-PAH fall between the characteristic ratios of HFO combustion and coke production, suggesting a mixing between these two sources. These observations serve to illustrate that the concentrations of the markers are governed by several and non-constant processes that cannot be represented by a single source class profile in the CMB model. As a result, along with non-industrial source profiles (see Sect. 2.3) three source profiles representative of the major regional industrial processes and of the emissions as detected at the receptor site (Fig. 4) are included simultaneously in the CMB model: metallurgical coke production (Weitkamp et al., 2005), HFO combustion/shipping (Agrawal et al., 2008), and steel manufacturing (Tsai et al., 2007). Thereby, CMB determines for each

sample a weighted average contribution of the three different profiles, which ultimately better constrains the amount of industrial OC compared to estimates based on a single source profile, the omission of metallurgical coke production, HFO combustion or steel manufacturing leads to an underestimation by the model for concentrations of PAH, V, Ni, and Pb, respectively. Therefore, the sum of contributions from these three sources will be considered as our best estimate for industrial emissions and will be referred to as "total industrial" in the following discussions.

3.3 Quality control

Statistical performance measures usually used in the CMB modelling as a quality control check of the CMB calculation generally includes the use of R-square (target 0.8–1.0), chi-square (target 0–4.0), t-test (target >2) and the absence of cluster sources (Watson et al., 1998). The CMB solutions presented here meet these 4 criteria for all of the samples. Another requirement for a good fit is the marker's calculated-to-measured ratios (C/M) with a target value that we fixed between 0.75 and 1.25 in order to provide reasonable bounds on CMB results. Marker C/M ratios are represented in Fig. 5. Concentrations of alkanes, PAH, levoglucosan, V, and Pb are well estimated by the model. In contrast, hopanes and EC concentrations are overestimated and underestimated, respectively, for roughly one-fifth of the samples. These discrepancies can probably be assigned to chemical degradation of hopanes (see Sect. 4.4.1). Finally, Ni concentrations are systematically underestimated by the model, with a median C/M ratio of 0.8. This underestimation can most likely be assigned either to the presence of unaccounted Ni sources or to the fact that the profile of HFO combustion from shipping emissions may not be representative of all heavy fuel combustion emissions such as those occurring at industrial boilers. However, on a general basis, all the markers are reasonably represented by the CMB model using this specific combination of source profiles and fitting species. Although the industrial source profiles tested here were not determined for French emissions, they seem to reflect satisfactorily the emissions in this area.

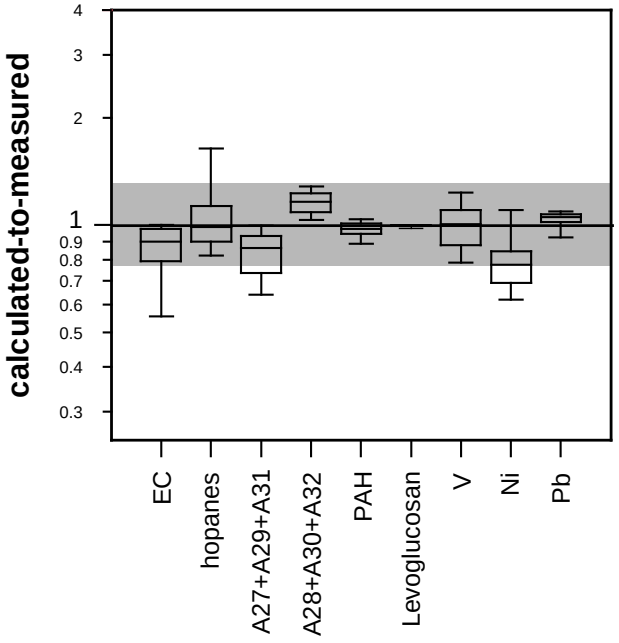


Fig. 5. Model output quality control: comparison between the measured and the calculated concentration of different markers included in CMB modelling: EC, hopanes (sum of 17α(H)-trisnorhopane, 17α(H),21β(H)-norhopane, 17α(H),21β(H)-hopane and 22S,17α(H), 21β(H)-homohopane), odd carbon number alkanes (A27+A29+A31), even carbon number alkanes (A28+A30+A32), PAH (sum of benzo[b,k]fluoranthene, benzo[e]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene and benzo[ghi]perylene), levoglucosan, V, Ni and Pb. Black line denotes the 1:1 line and grey area delimit the 0.75–1.25 range.

4 Results and discussions

4.1 $PM_{2.5}$ overall composition

Figure 6 presents the $PM_{2.5}$ average chemical mass balance over the entire sampling period. The dataset (average, min and max) that enabled the construction of this mass balance is provided in the supplementary information (Tables S1, S2 and S3). The Organic Matter fraction (OM) is calculated according to an OM-to-OC conversion factor of 1.67, inferred from the comparison between AMS (aerosol mass spectrometer) and LPI (Dekati 13-stage low pressure cascade impactor) measurements of OC in the PM_1 fraction on a daily basis (data not shown). This value suggests a relatively high contribution of oxygenated OM, as previous studies reported OM-to-OC conversion factor ranging from 1.3 for freshly emitted anthropogenic OM up to 2 for highly oxidized OM (Aiken et al., 2008). Independently on the air masses circulation, carbonaceous matter represents constantly the dominant fraction of PM mass, with OM and EC accounting on average for 54% and 9.5% of the total PM mass, respectively. Water soluble organic carbon (WSOC) contributes to 47% of OC on average, which is consistent with the relatively high OM-to-OC ratio (∼1.7).

Among inorganic components, ammonium sulphate largely dominates (by a ratio of 6) over ammonium nitrate. Ammonium nitrate exhibits a remarkable diurnal variation with higher contributions during nighttime (3.4% in daytime against 5% in nighttime). This diurnal pattern is most probably related to modifications in the partitioning conditions between the gas and particulate phases. Finally, it is worthwhile to note that the 108 quantified organic compounds account for only 4% of the total organic mass (Table S3, Supplement). Even though this identified fraction is on average dominated by carboxylic acids and phthalate esters, this

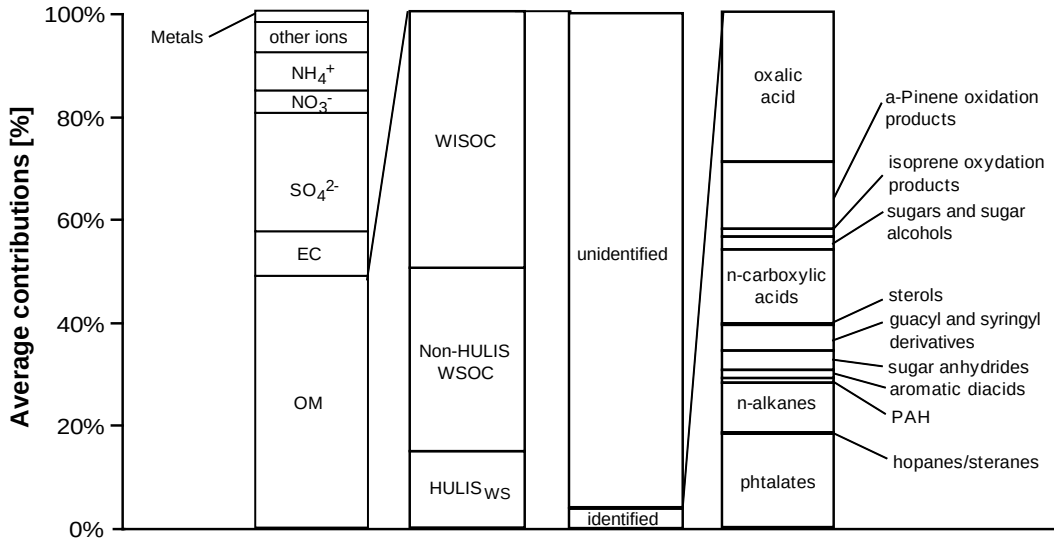


Fig. 6. $PM_{2.5}$ average chemical mass balance, over the entire period of study. For $HULIS_{WS}$ (Water Soluble Humic LIke Substances), a pinene and isoprene oxidation products see El Haddad et al. (2011).

average mass balance encompasses a high variability in the temporal trends of the different components.

4.2 Primary source contributions assessed by the CMB

Figure 7a represents the time series of source contribution estimates obtained by the CMB. Among the sources considered here, vehicular emission is the dominant source of primary OC during the whole sampling period, accounting on average for 17% of the total mass (Fig. 7a). Vegetative detritus and biomass burning are minor sources, contributing to 2.0% and 0.8% of the total OC, respectively. Even though profile representative of natural gas combustion emissions was included in the CMB analysis, the contributions from this source computed by CMB were not significantly different from 0.

Total industrial emissions contribute on average for 2.3% of the total OC mass. Their relative contribution does not exceed 7% even on events ascribed to industrial emissions. Assuming that emissions from heavy fuel oil combustion are entirely ascribed to shipping (very small contribution from industrial boilers), CMB estimates for this emission source contribute on average for 1.2% of the total OC. Although shipping contributions may appear low in an environment such as Marseille, our results are in good agreement with CMB source apportionments near the Los Angeles-Long Beach harbour (the busiest port in the US) reporting shipping contributions lower than 5% (Minguillon et al., 2008).

Albeit their relatively low contributions to OC, during industrial events, SMPS measurements show very sharp bursts of particles smaller than 80 nm associated with increases in SO_2 concentrations (Fig. 8). Even if the total concentration of submicron particles (11–1000 nm) can reach up to $10^5\,cm^{-3}$ over Marseille during industrial events, these particles do not contribute significantly to the total mass. In terms of total submicron particle number, the influence of industrial emissions over Marseille can be roughly assessed by isolating these specific industrial events from urban background particle number concentrations. Industrial particle events were defined according to SO_2, PAH and metals concentration levels, and local wind direction associated with MM5 wind field's forecasts. The submicron particle number average concentration is $19\,300\,cm^{-3}$ during the whole field campaign period. Excluding the industrial events periods, this average concentration decreases to $14\,100\,cm^{-3}$. Consequently the impact of industrial events on the total submicron particles number can be estimated to about 27%, almost 10 times higher than the impact on OC mass concentrations. Moreover, industrial emissions dominate the ambient concentrations of heavy metal and PAH (Fig. S1 in the Supplement), which is a noteworthy result as in urban areas PAH are usually attributed by CMB to vehicular emissions, in absence of biomass burning (Schauer and Cass, 2000) or coal combustion (Rutter et al., 2009).

A final key point highlighted in Fig. 7a is that the aggregate contributions from primary sources represents on average only $22 \pm 5\%$ of OC. As a result, the majority ($\sim$78%) of the OC remains un-apportioned (Fig. 7a). Under-apportionment of ambient OC by CMB modelling has often been reported for summertime measurements (Subramanian et al., 2007; Zheng et al., 2006) and the un-apportioned fraction is classically associated with SOA. This fraction will be subsequently referred to as "CMB SOC". The high contribution of the CMB SOC fraction observed here is consistent with the preliminary PCA analyses (see Sect. 3.1). However, because

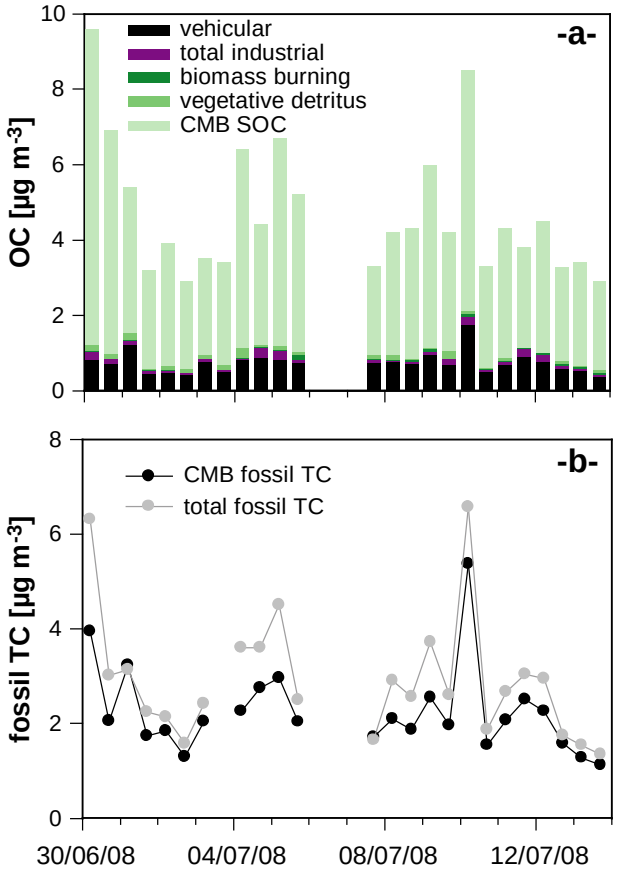


Fig. 7. (a) Source contributions to ambient organic carbon (OC) determined by the CMB modelling. **(b)** Comparison of TC fossil fractions resolved by ^{14}C and CMB modelling (sum of TC (OC+EC) emitted from mobile sources and industrial sources).

CMB SOC is an indirect apportionment, its contribution is likely to be impacted by a number of implicit parameters that underlie the CMB analysis, such as the choice of source profiles, missing sources, chemical degradation of organic markers or various artifacts. These different parameters are further investigated in Sects. 4.3 and 4.4.

4.3 Comparison with ^{14}C

In order to constrain the CMB model outputs, radiocarbon content of carbonaceous aerosol (^{14}C) can be used as a very valuable and interesting tool. ^{14}C measurements enable a direct and quantitative distinction between fossil and modern sources (Bench, 2004; Gustafsson et al., 2009; Szidat et al., 2004; Tanner et al., 2004). The central idea is that modern carbonaceous materials arising for example from biomass burning or biogenic emissions includes a constant level of ^{14}C in equilibrium with current $^{14}CO_2$ concentrations formed from interactions of cosmic rays with atmospheric nitrogen. In contrast, carbonaceous aerosol emitted from the combustion of fossil fuel, oil or coal feedstock whose age much exceeds the half life of ^{14}C, are radiocarbon free. This fraction is often referred to as fossil carbon. In practice, the modern signal determined by this technique is complicated by the atmospheric thermonuclear weapon tests in the late 1950s that have doubled the radiocarbon content of the atmosphere in the Northern Hemisphere (Levin et al., 1985). Since the cessation of these testing, atmospheric ^{14}C content has declined as this excess is mixed into the biosphere. Consequently, $^{14}C/^{12}C$ ratio relative to $(^{14}C/^{12}C)_{1950}$ ratio before nuclear tests (i.e., $(^{14}C/^{12}C)$-to-$(^{14}C/^{12}C)_{1950}$) is dependent on the age of the emitting plants, as biomass photosynthesized 30, 20, 10, and 0 yr before the FORMES study (in 2008) would have a ratio of 1.35, 1.18, 1.11, and 1.05, respectively (Levin et al., 2010). As a result, the present atmospheric modern fraction lies still slightly over the reference value of before 1950 (ratio of 1.05), but values characteristic of biomass burning aerosol are significantly higher (burned trees were harvested long before 2008), which complicates the choice of this ratio. However, as biomass burning constitute, in our case, a minor source, the isotopic signal of the collected organic aerosol is expected to have a ratio close to the current ratio. Here, we have chosen the low value of 1.1 for this ratio, a value that is usually used in source apportionment studies using ^{14}C data (Ding et al., 2008; Zheng et al., 2006). Consequently, in order to get the contemporary fraction (f_C), the modern fraction (f_m) is divided by the aforementioned ratio of 1.1; this corrected value is subsequently subtracted to 1 in order to obtain the fossil fraction (f_f).

The source increments assessed by the CMB are compared with ^{14}C results in Fig. 7b. The latter approach apportions the fossil and contemporary fractions of carbon that can be oxidized at 850 °C under oxygen, thus, denoting the total carbon (EC + OC). For comparison purposes, sources resolved by the CMB approach are further classified into two categories as having fossil or modern origins. Fossil sources consist of total carbon from vehicular emissions, industrial emissions and natural gas combustion, whereas modern sources include wood combustion and vegetative detritus. For each source type, the CMB apportioned EC is added to the apportioned OC to get the total carbon. Figure 7b illustrates the estimate of total fossil carbon obtained by the two independent methods (^{14}C and CMB). A strong correlation exists between the two approaches ($R^2 = 0.87$, $n = 23$), underscoring the proper choices in the selected sources and profiles. The quasi-systematic difference (∼28%) between the two methods can most likely be related to SOA from fossil origins but also with the other sources of uncertainties in the CMB (like chemical degradation of organic markers or missing primary sources). However, the very good agreement between the two methods highlights that the uncertainties related to assumptions underlying the CMB approach does not significantly affect the different primary sources contributions.

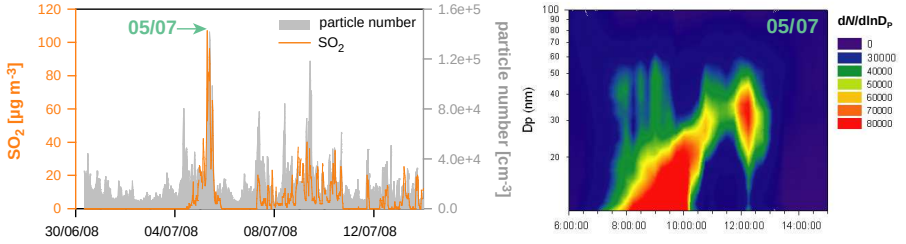


Fig. 8. Time series over the sampling period of SO_2 [µg m^{-3}] and particle total number [cm^{-3}] measured using a SMPS (11–1000 nm). The evolution of particle distribution is also illustrated in the case of 5 July, when the sampling site was downwind of the industrial area (see Fig. 3).

4.4 CMB un-apportioned OC and associated uncertainties

4.4.1 Evidence of chemical degradation of hopanes

Figure 9 presents time series of the concentrations for the main vehicular markers: EC and the sum of the three most predominant hopanes (17α(H),21β(H)-norhopane, 17α(H),21β(H)-hopane and 22S,17α(H), 21β(H)-homohopane). In urban locations, concentrations of these markers are dominated by mobile sources (Stone et al., 2008; Subramanian et al., 2007 and references therein). However, these markers can be emitted from other anthropogenic sources, mainly hot asphalt uses (Rogge et al., 1997b), coal combustion (Oros and Simoneit, 2000; Zhang et al., 2008), HFO combustion (Rogge et al., 1997a) and metallurgical coke production (Weitkamp et al., 2005). Biomass burning from residential heating in winter can also represent a substantial source of EC but not of hopanes (Favez et al., 2010). During the period of our study, the ambient concentrations of hopanes and EC vary by a factor of five, with no clear pattern. This variability reflects, once again, the strong influence that meteorological conditions and/or other factors have upon PM constituents in Marseille.

Hereafter, ambient ratios between vehicular emissions markers are investigated, in order to remove the influence from meteorological factors and try to reveal influences from photochemical aging or mixing of the vehicular emissions with other emissions. The central idea is that at the point of emission there are characteristic ratios between molecular markers. At a receptor site, the ambient concentration ratios between the markers can evolve with distance downwind due to the mixing of emissions from different sources and to photochemical processing as more reactive markers are preferentially oxidized. The first approach involves the construction of scatter plots between the concentrations of these markers (data not shown). Scatter plots that organize along a straight line point to the predominance of a single source. The slope corresponds to the marker ratio characteristic of the predominant source. For comparison between ambient and emission ratios, the marker ratios characteristic of vehicular emissions in France are drawn from a previous tunnel experiment conducted in Marseille (El Haddad et al., 2009). First, scatter plots between the different hopanes are considered. The result shows a good correlation between these markers ($R^2 > 0.9$, $n = 26$), with slopes corresponding to the ratios at the point of emission, supporting that ambient concentrations of hopanes are dominated by the emissions of mobile

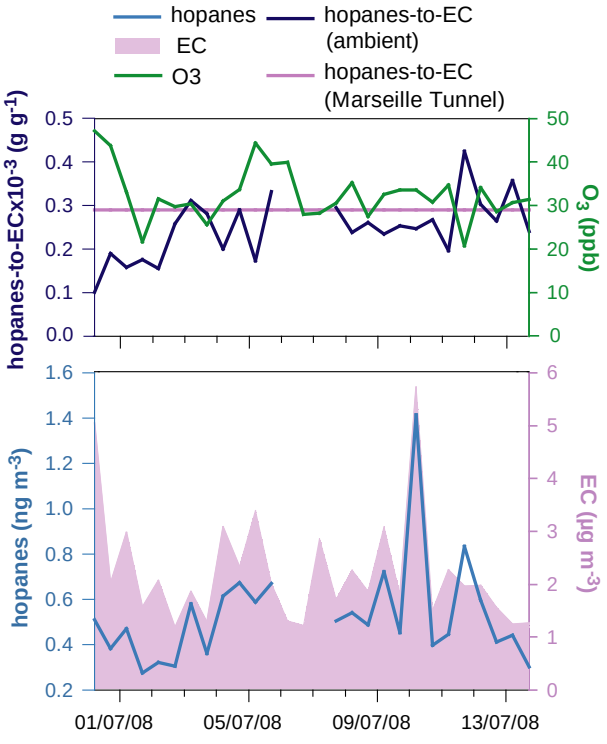


Fig. 9. Time series of EC and sum of hopane (17α(H)-21β(H)-norhopane, 17α(H)-21β(H)-hopane and 17α(H)-21β(H)-22S-homohopane). The Ambient concentration ratios of Hopanes-to-EC observed at Marseille (dark blue) are compared to the ratio specific of vehicular emissions in France (green) (El Haddad et al., 2009). Ozone mixing ratio is also plotted as a surrogate for photochemical activity. The hopane-to-EC ratios and O_3 show negative correlation consistent with hopane oxidation.

sources. In contrast, hopanes concentrations are poorly correlated to EC concentrations ($R^2 = 0.65$, $n = 26$), which can result from: (i) other unconsidered sources of EC, (ii) variability in the ratio of vehicular emissions or (iii) the photochemical degradation of the markers. In order to address this issue, the ambient ratios between the sum of hopanes and EC, which is supposed to be a non-reactive marker, are compared to the ratio at the emission (El Haddad et al., 2009) (Fig. 9). Also shown is the time series of ozone concentrations, used as a surrogate to photochemical activity. Some extent of decrease in the hopanes-to-EC ratios can be noticed during periods characterised by high ozone concentrations, pointing to hopane oxidation.

In order to rule out any potential influence from mixing of vehicular emissions with other EC sources which could also explain the observed depletion in hopanes-to-EC ratios, a ratio-ratio approach is used to provide a clearer picture (Fig. 10). This approach was previously used in conjunction with CMB modelling in order to visualize source mixing and photochemical aging (Robinson et al., 2006a, b, c, d). The core of this approach entails the construction of scatter plots of ratios between three markers: two target markers (17α(H),21β(H)-norhopane and 17α(H),21β(H)-hopane) whose concentrations are normalized by the same reference marker (EC). These ratios are displayed in Fig. 10 for ambient data and for the emission sources of EC and hopanes stated above. The source profile appears as a point on the ratio-ratio plot. Therefore, ambient data that cluster to a single point imply the predominance of a single source for the selected markers. In contrast, ambient data that fall on a line between two source profiles indicate the existence of two sources with varying source strengths (Robinson et al., 2006a). As shown in Fig. 10, ambient data spread along a line that emanates from the French vehicular emission point located in the upper right hand of the ambient data points. This observation can be interpreted by a mixing scenario between vehicular sources and sources with suspected smaller hopanes-to-EC ratios, such as HFO combustion and coke production. Nevertheless, Fig. 10 shows that, during days with large concentrations of PAH (hence, with large influences of emissions linked to HFO and coke production), the ratios still cluster around that of vehicular emissions, an indication that these former sources do not modify significantly the ratios between markers. Conversely, a significant depletion (factor-of-three) of hopanes-to-EC ratios is associated with high concentrations of sulphate and ozone (Fig. 10b and c), surrogates to photochemical activity. Such a scenario suggests that there is a relatively stable chemical profile for the emission of mobile sources consistent with the profile established by El Haddad et al. (2009) and that oxidation reduces the ratio to different levels along a roughly 1:1 line. The length of this line increases with photochemical aging. This is consistent with Robinson et al. (2006) findings, reporting a seasonal variation in hopanes-to-EC ratios by comparing monthly average data in Pittsburgh, US (Robinson et al.,

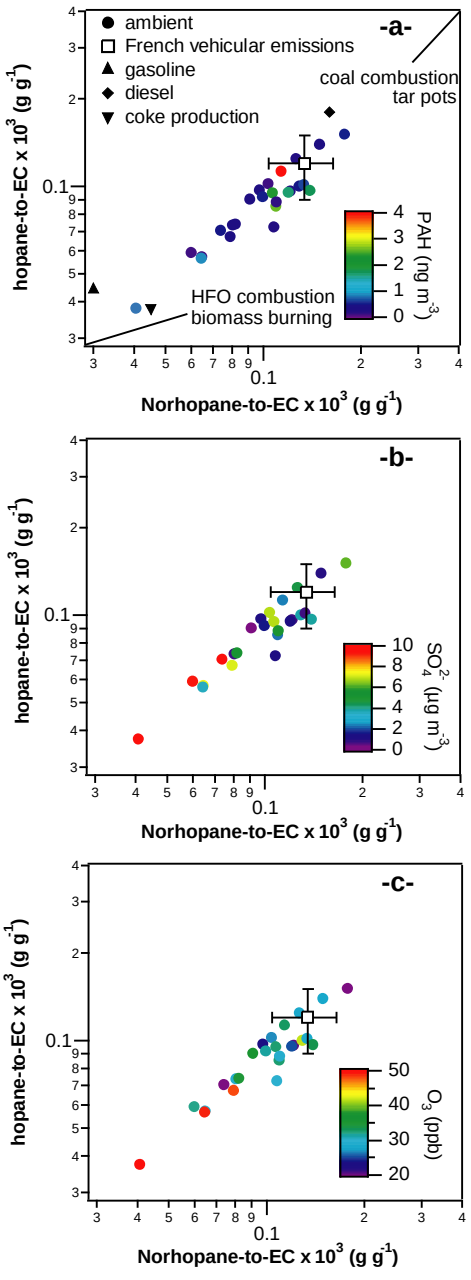


Fig. 10. Ratio-ratio plot of 17α(H)-21β(H)-norhopane and 17α(H)-21β(H)-hopane normalized by EC for the ambient data in Marseille. Colours of ambient data scatter plot denote the concentration levels of **(a)** PAH (sum of: benzo[b,k]fluoranthene, benzo[e]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene and benzo[ghi]perylene) (ng m^{-3}), **(b)** inorganic sulfate ($\mu g\, m^{-3}$) and **(c)** ozone (ppb). Also shown are emission ratios for different sources of hopanes and EC, including: French vehicular emissions (El Haddad et al., 2009), gasoline catalyst vehicles (Schauer et al., 2002), diesel vehicles (Schauer et al., 1999), coke production (Weitkamp et al., 2005), coal combustion (Oros and Simoneit, 2000; Zhang et al., 2008), tar pots (Rogge et al., 1997a), and HFO combustion (Rogge et al., 1997b). Arrows point to sources that do not fall within the bounds of the plot.

2006a). In Figs. 9 and 10, the clear anti-correlation between the hopanes-to-EC ratios and the ozone levels highlights a fast photochemical aging of these markers, also supporting the results from laboratory measurements of the oxidation of molecular markers from vehicular emissions (Weitkamp et al., 2008).

Decay of hopanes transgresses one of the underlying assumptions of CMB modelling, a consequence being an underestimation of the contribution from fresh vehicular emissions to ambient OC. This underestimation can be roughly evaluated with the magnitude of the depletion in the ambient hopanes-to-EC ratios relative to emission ratio; this depletion ranges between 1 and 2.5 with an average of 1.25 (i.e., 0 to 60% with an average of 20% for the oxidized hopanes). Based on this rough estimate, correcting the vehicular contributions to account for photochemical decay could only explain ∼4% of the un-apportioned OC.

4.4.2 Positive sampling artifacts

OC measurements are often subjected to positive sampling artifacts and previous studies have proposed artifacts as a potential explanation for unexpectedly high level of un-apportioned OC (Zheng et al., 2006). Positive artifacts are associated with the adsorption of semi-volatile organic compounds (SVOC) onto the filters, leading to an overestimation of OC. Therefore, correcting the ambient OC for a positive artifact reduces the amount of "CMB SOC". However, positive artifacts also appear to be dominant artifact in emission measurements (Fine et al., 2002; Hildemann et al., 1991; Robinson et al., 2006b). The correction of positive artifact in source profiles enhances marker-to-OC ratios, which decreases the amount of OC apportioned to primary sources, hence increases the un-apportioned OC. Accordingly, if the artifacts on both the source and the ambient measurements are equivalent, their effects on the un-apportioned OC will cancel out. Generally, artifacts on source samples are larger than that on ambient samples, since they are measured at higher concentrations than that prevailing in the real atmosphere (Favez et al., 2010; Subramanian et al., 2007). Consequently, correction of both source and ambient measurements for artifacts may somewhat add to the amount of the un-apportioned OC, instead of decreasing it.

Another strong piece of evidence that sampling artifacts have little influence on the un-apportioned OC is the excellent agreement between the measured (TEOM-FDMS) and the reconstructed PM mass (Fig. 12), since positive artifact would lead to an overestimation of the reconstructed PM mass. This argument clearly diminishes the probability that sampling artifacts can explain the high levels of un-apportioned OC.

4.4.3 Other primary sources

In this study, the CMB analysis accounts for the major primary sources, including motor vehicles, industries and biomass combustion. However, the fact that a major fraction of OC remains unaccounted for raises the possibility that other primary sources may be significant. The large dataset of ambient organic compounds quantified in this study provides the opportunity to evaluate the influence of other primary sources, albeit without being able to propose a reliable estimate of their contributions.

First, we can consider the concentrations and trends of phthalate esters (Fig. 11a). These compounds, commonly associated with adverse health effects, are widely used as plasticizers in several polymeric materials (Staples et al., 1997). They are frequently used in construction materials, paint pigments, caulk, adhesives and lubricants (Staples et al., 1997). Following their universal uses, these additives are now ubiquitous in the atmosphere, to which they are released via two possible pathways: (i) they are emitted by migration within the polymeric matrix and subsequent exudation and volatilization; in this case, their emission rate increases with ambient temperature (Staples et al., 1997). (ii) They are also emitted during the incineration of plastic materials (Simoneit et al., 2005). Four phthalate esters are detected in our study, with diisobutyl phthalate being the dominant constituent (concentration range 6.79–69.4 $ng\,m^{-3}$), followed by bis(2-ethylhexyl) and di-n-butyl phthalates (Table 1). Benzyl n-butyl phthalate was the less abundant constituent with concentrations ranging between 0.107 and 3.85 $ng\,m^{-3}$. Although phthalate esters are one of the most dominant chemical class in the aerosol during the period of study, their contribution to the overall OC mass balance (<1%) is substantially smaller than the amount of un-apportioned OC. In the same way as bis(2-ethylhexyl)phthalate represented in Fig. 11a, phthalate esters show a good correlation with OC, suggesting diffuse emission sources rather than a point source such as incineration emissions. In addition, the contribution of bis(2-ethylhexyl)phthalate to the OM mass increases with the ambient temperature (Fig. 11b), suggesting an increase of its emission rate with the temperature. These observations are in line with the first emission pathway mentioned above.

Second, we can consider the concentrations of sugars and their derivatives in the aerosol of Marseille (Table 1). Recent studies indicate that these compounds can contribute significantly to the water soluble fraction of OA and suggest that they are mainly emitted from primary biogenic sources including pollen, bacteria, fungal spores and the re-suspension of soil biota (Bauer et al., 2008; Ion et al., 2005; Kourtchev et al., 2008; Medeiros et al., 2006; Wang et al., 2008; Yttri et al., 2007). In Marseille, sugar contribution to OC is significantly lower than those reported in other studies, mostly conducted in forested environments (for comparison see supplement Table S4). Bauer et al. (2008) propose mannitol and arabitol as specific markers for the quantification of fungal

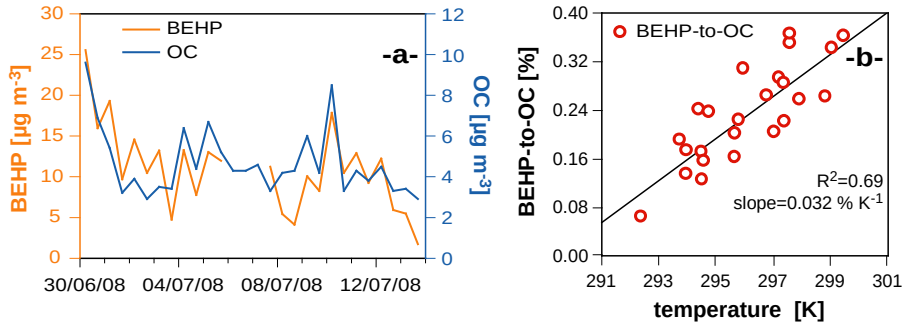


Fig. 11. BEHP (Bis(2-ethylhexyl) phthalate; plasticizer mostly in the particulate phase) trends during the period of study: **(a)** time series of BEHP and OC; good correlation between the two components is observed ($R^2 = 0.73$). **(b)** Scatter plot of BEHP contribution to the organic carbon (%) versus temperature (K). The contribution of BEHP increases with temperature which underscore that its emission proceeds via evaporation from the polymeric matrix.

Table 2. Pearson correlation coefficients (R^2, $N = 26$) between biogenic markers, vegetative detritus OC and CMB SOC. $0.5 < R^2 < 0.8$ and $R^2 > 0.8$ are displayed, respectively, in bold character and in bold character and underlined.

R^2	Glucose	fructose	arabitol	mannitol	sucrose	trehalose	veg. detritus	CMB SOC
glucose	1	**0.64**	0.24	0.15	**0.72**	0.34	0.01	0.02
fructose		1	**0.59**	**0.52**	**0.70**	**0.51**	0.01	0.01
arabitol			1	**0.92**	0.14	0.37	0.02	0.01
mannitol				1	0.10	0.44	0.02	0.01
sucrose					1	0.34	0.01	0.03
trehalose						1	0.01	0.02
veg. detritus							1	0.21
CMB SOC								1

spore contribution to organic carbon. Considering the ratio of OC-to-(mannitol + arabitol) of 4.5 reported in Bauer et al. (2008), the contribution of fungal spores can be estimated, in our case, at only 0.1% of OC on average. To date, there is a paucity of studies that provide a quantitative estimation of the overall contribution from primary biogenic emissions to OC. On the basis of the dataset obtained within the CARBOSOL project, Gelencser et al. (2007) estimate that these sources contribute on average to 3% of the TC, using the cellulose as a marker present in every biological aerosol (Gelencser et al., 2007). More recently, integrating the sugars and their derivatives into a PMF model, Jia et al. (2010) report a contribution of 4% and 9% from biological aerosol to the total $PM_{2.5}$ mass in a rural and an urban sites, respectively. In the present study, we used a multiple correlation approach in order to elucidate the sugar origins and their influence on OC concentrations in Marseille. The results are reported in Table 2. The low correlation coefficients ($R^2 < 0.72$, $n = 26$) between the different sugars imply that their emissions in the atmosphere most likely involve several sources. These sources seem to be, moreover, different from those involved in the emissions from leaf surface waxes and plant detritus, given the very low correlation coefficients between sugars and biogenic n-alkanes (Table 2). Finally, the very low correlations observed between these compounds and "CMB SOC" suggest that the primary biogenic materials do not contribute significantly to the un-apportioned fraction of OC, consistent with the findings reported in previous studies (Gelencser et al., 2007; Jia et al., 2010).

In this section, we showed that it is very unlikely that some of the other known primary sources of OC can contribute significantly to the OC pool in our measurements. Thus, we can hypothesize that the large amount of un-apportioned OC (78% of the overall OC mass) could mostly be attributed to secondary organic carbon (SOC). Therefore, CMB SOC represents a higher estimate of SOC in the OC mass balance. This secondary fraction of OC is discussed in detail in the companion paper (El Haddad et al., 2011).

4.5 Source contributions to fine-particle mass

In order to determine the contributions from primary sources to $PM_{2.5}$ mass, OM mass associated with each source is calculated applying an OM-to-OC conversion factor specific for each source; the result is then combined with the corresponding EC, sulphate, nitrate and ammonium concentrations, as given in the source profiles. Then, secondary sulphate, nitrate

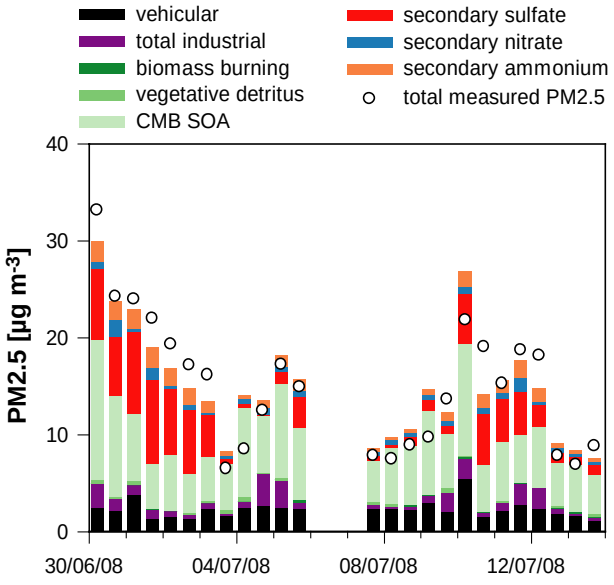


Fig. 12. Source contributions to fine particulate matter ($PM_{2.5}$) estimated by CMB modelling. Also shown are the concentrations of $PM_{2.5}$ measured by TEOM-FDMS (white circles).

and ammonium are deduced by subtracting from the measured ionic species the primary emissions of these species. The OM-to-OC conversion factors applied here are 1.2 for vehicular emissions, industrial emissions, and natural gas combustion (based on Aiken et al., 2008 and Mohr et al., 2009), 1.7 for biomass burning (based on Puxbaum et al., 2007 and references therein), and 2.0 for vegetative detritus (based on Kunit and Puxbaum, 1996). The difference between the total OM, determined by applying an OM-to-OC conversion factor of 1.67 to total OC (see Sect. 4.1), and the apportioned OM attributed to primary sources represents the "CMB SOA". When comparing CMB SOA to the CMB SOC, an OM-to-OC factor of 1.82 could be inferred, which is consistent with the secondary origin of the CMB SOA fraction (Aiken et al., 2008).

Figure 12 shows a time series of the ambient $PM_{2.5}$ mass apportioned by CMB. Primary sources considered by CMB contribute only to a small fraction of the ambient $PM_{2.5}$. For example, the average contributions to total PM mass from motor vehicles, industries, vegetative detritus and biomass burning are 17, 7.1, 1.6 and 0.52%, respectively. Such estimates for the aggregate contributions of primary sources of $PM_{2.5}$ (∼26% on average) fall towards the low end of the range of previous CMB modelling studies performed in urban areas (e.g., Ke et al., 2007; Stone et al., 2008; Zheng et al., 2006). Contribution of geological dust and sea salt are not represented in the Fig. 12. However, considering Al as a marker of urban dust and a PM-to-Al ratio of 10 (Chow et al., 2003), this contribution can be estimated on average at 2% of total $PM_{2.5}$ (0.35 µg m^{-3} of dust). Such contributions of dust are almost by one order of magnitude lower than contributions observed in other urban European site (Querol et al., 2008; Sillanpää et al., 2005) such as Barcelona or Athens (2–3 µg m^{-3} of dust). These large discrepancies might be assigned to the meteorological conditions encountered during the sampling period as no severe dust episodes were encountered in our case. Likewise, based on Na^+ concentrations (Virkkula et al., 2006), sea salt can be estimated to contribute between 0.08% and 6.4% (average 1.3%) of the total $PM_{2.5}$ mass, following the method reported in Virkkula et al. (2006). The most important conclusion is that ambient $PM_{2.5}$ concentrations are governed by secondary species in our case. Un-apportioned organic PM (CMB SOA), much of which is likely SOA, is the largest contributor (43%), followed by inorganic ions of secondary origins that account on average for 31% of the PM mass. The importance of the contribution from secondary components to the ambient PM is even more pronounced when high-concentration days are considered, especially at the beginning of the study (days associated with local wind motions).

5 Conclusions

This paper presents CMB analysis of organic molecular marker data to investigate the primary sources of organic aerosol in Marseille environment that is impacted by severe photochemical activity combined with a complex mixture of primary sources, including fugitive industrial emissions and shipping. This kind of emissions had been rarely considered before in CMB modelling studies and their impacts on the aerosol components still not constrained at all. We have demonstrated that PAH, Ni, V and Pb can be used as markers for industrial emissions and in order to fully represent the industrial processes we injected in the CMB three source profiles representative of the main processes in Marseille (HFO combustion, metal smelting and coke production).

Primary OC estimated by the CMB model used here contributes on average for only 22% and is dominated by the vehicular emissions (∼17%). The main conclusion highlighted by this CMB analysis is that industrial and shipping emissions contribute on average for only 2.3% of the total OC (7% of $PM_{2.5}$), but they dominate the concentrations of PAH and heavy metals, and are associated with bursts of submicron particles. This is a noteworthy result as, for instance, in urban areas PAH are usually attributed by CMB to vehicular emissions (gasoline ones), when industrial sources are not included. Consequently the omission of industrial emissions in areas heavily impacted by such sources would lead to substantial uncertainties in the CMB analysis, hindering accurate estimation of non-industrial primary sources and secondary sources. This result implies that CMB modelling should not be a straightforward exercise and one has to carefully investigate the marker behaviours and trends beforehand, especially in complex environments such as Marseille. From a health impact point of view, being associated

with bursts of submicron particles and carcinogenic and mutagenic components such as PAH, these emissions are most likely related to negative health outcomes and should be regulated despite their small contributions to OC. Finally, the good agreement between CMB source increments and those apportioned by ^{14}C suggest that the industrial source profiles used in this study reflect satisfactorily the emissions in Marseille although these were not determined for French emissions. Thus, the profiles tested here can be most likely used to apportion such sources in other urban areas heavily impacted by industrial and shipping emissions.

Another key point highlighted in this study is that 78% of OC mass cannot be attributed to the major primary sources and thus remains un-apportioned. While clear evidence of photochemical decay of molecular markers (mainly hopane homologues) have been revealed, this decay does not appear to significantly alter the CMB estimates of the total primary OC. Sampling artifacts and unaccounted primary sources also appear to marginally influence the amount of un-apportioned OC. Therefore, this significant amount of un-apportioned OC is mostly attributed to secondary organic carbon. This conclusion contributes to the growing body of evidence that the secondary fraction of the organic aerosol dominates the summertime ambient concentrations even in urban areas and fosters the importance of controlling strategies focusing on precursor emissions.

Supplementary material related to this article is available online at: http://www.atmos-chem-phys.net/11/2039/2011/acp-11-2039-2011-supplement.pdf.

Acknowledgements. This work was funded by the Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durable (MEDAD) and by l'Agence gouvernementale De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) under the PRIMEQUAL2 grant no. 0001135 (FORMES programme), and by the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the Institut National des Sciences de l'Univers (INSU). AMS dating was provided by UMS-ARTEMIS (Saclay, France) AMS Facilities, with a Grant from the ARTEMIS program (INSU-CNRS). I. El Haddad gratefully acknowledges Allen Robinson (Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA, USA) for sharing the source profile from coke production. The authors gratefully acknowledge the NOAA Air Resources Laboratory (ARL) for the provision of the HYSPLIT transport and dispersion model and/or READY website (http://www.arl.noaa.gov/ready.html) used in this publication.

Edited by: L. M. Russell

References

Agrawal, H., Welch, W. A., Miller, J. W., and Cocker, D. R.: Emission measurements from a crude oil tanker at sea, Environ. Sci. Technol., 42, 7098–7103, 2008.

Aiken, A. C., DeCarlo, P. F., Kroll, J. H., Worsnop, D. R., Huffman, J. A., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Mohr, C., Kimmel, J. R., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P. J., Canagaratna, M. R., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A., Baltensperger, U., and Jimenez, J. L.: O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry, Environ. Sci. Technol., 42, 4478–4485, doi:10.1021/es703009q, 2008.

Bauer, H., Claeys, M., Vermeylen, R., Schueller, E., Weinke, G., Berger, A., and Puxbaum, H.: Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores, Atmos. Environ., 42, 588–593, 2008.

Bench, G.: Measurement of contemporary and fossil carbon contents of $PM_{2.5}$ aerosols: Results from Turtleback Dome, Yosemite National Park, Environ. Sci. Technol., 38, 2424–2427, 2004.

Birch, M. E. and Cary, R. A.: Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, Aerosol Sci. Technol., 25, 221–241, 1996.

Cachier, H., Aulagnier, F., Sarda, R., Gautier, F., Masclet, P., Besombes, J. L., Marchand, N., Despiau, S., Croci, D., Mallet, M., Laj, P., Marinoni, A., Deveau, P. A., Roger, J. C., Putaud, J. P., Van Dingenen, R., Dell'Acqua, A., Viidanoja, J., Santos, S. M. D., Liousse, C., Cousin, F., Rosset, R., Gardrat, E., and Galy-Lacaux, C.: Aerosol studies during the ESCOMPTE experiment: an overview, Atmos. Res., 74, 547–563, 2005.

Chauvel, C., Bureau, S., and Poggi, C.: Comprehensive chemical and isotopic analyses of basalt and sediment reference materials, Geostand. Geoanalyt. Res., 35, 125–143, doi:10.1111/j.1751-908X.2010.00086., 2010.

Chow, J. C., Watson, J. G., Ashbaugh, L. L., and Magliano, K. L.: Similarities and differences in PM_{10} chemical source profiles for geological dust from the San Joaquin Valley, California, Atmos. Environ., 37, 1317–1340, 2003.

Chow, J. C., Watson, J. G., Lowenthal, D. H., Chen, L. W. A., Zielinska, B., Mazzoleni, L. R., and Magliano, K. L.: Evaluation of organic markers for chemical mass balance source apportionment at the Fresno Supersite, Atmos. Chem. Phys., 7, 1741–1754, doi:10.5194/acp-7-1741-2007, 2007.

Ding, X., Zheng, M., Edgerton, E. S., Jansen, J. J., and Wang, X. M.: Contemporary or Fossil Origin: Split of Estimated Secondary Organic Carbon in the Southeastern United States, Environ. Sci. Technol., 42, 9122–9128, 2008.

Docherty, K. S., Stone, E. A., Ulbrich, I. M., DeCarlo, P. F., Snyder, D. C., Schauer, J. J., Peltier, R. E., Weber, R. J., Murphy, S. M., Seinfeld, J. H., Grover, B. D., Eatough, D. J., and Jimenez, J. L.: Apportionment of Primary and Secondary Organic Aerosols in Southern California during the 2005 Study of Organic Aerosols in Riverside (SOAR-1), Environ. Sci. Technol., 42, 7655–7662, 2008.

Donahue, N. M., Robinson, A. L., Stanier, C. O., and Pandis, S. N.: Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics, Environ. Sci. Technol., 40, 2635–2643, doi:10.1021/esO52297c, 2006.

Drobinski, P., Said, F., 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., Guenard, V., Hasel, M., Kalthoff, N., Kottmeier, C.,

Lasry, F., Lemonsu, A., Lohou, F., Masson, V., Menut, L., Moppert, C., Peuch, V. H., Puygrenier, V., Reitebuch, O., and Vautard, R.: Regional transport and dilution during high-pollution episodes in southern France: Summary of findings from the Field Experiment to Constraint Models of Atmospheric Pollution and Emissions Transport (ESCOMPTE), J. Geophys. Res.-Atmos., 112, D13105, doi:10.1029/2006JD007494, 2007.

El Haddad, I., Marchand, N., Dron, J., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Wortham, H., Jaffrezo, J. L., Baduel, C., Voisin, D., Besombes, J. L., and Gille, G.: Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France, Atmos. Environ., 43, 6190–6198, 2009.

El Haddad, I., Marchand, N., Temime-Roussel, B., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J.-L., Baduel, C., Voisin, D., Armengaud, A., and Jaffrezo, J.-L.: Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille Atmos. Chem. Phys., 11, 2059–2079, doi:10.5194/acp-11-2059-2011, 2011.

Favez, O., El Haddad, I., Piot, C., Boréave, A., Abidi, E., Marchand, N., Jaffrezo, J.-L., Besombes, J.-L., Personnaz, M.-B., Sciare, J., Wortham, H., George, C., and D'Anna, B.: Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France), Atmos. Chem. Phys., 10, 5295–5314, doi:10.5194/acp-10-5295-2010, 2010.

Fine, P. M., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Woods Grown in the Southern United States, Environ. Sci. Technol., 36, 1442–1451, doi:10.1021/es0108988, 2002.

Flaounas, E., Coll, I., Armengaud, A., and Schmechtig, C.: The representation of dust transport and missing urban sources as major issues for the simulation of PM episodes in a Mediterranean area, Atmos. Chem. Phys., 9, 8091–8101, doi:10.5194/acp-9-8091-2009, 2009.

Gelencser, A., May, B., Simpson, D., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Caseiro, A., Pio, C., and Legrand, M.: Source apportionment of $PM_{2.5}$ organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin, J. Geophys. Res.-Atmos., 112, D23S04, doi:10.1029/2006JD008094, 2007.

Geller, M. D., Sardar, S. B., Phuleria, H., Fine, P. M., and Sioutas, C.: Measurements of particle number and mass concentrations and size distributions in a tunnel environment, Environ. Sci. Technol., 39, 8653–8663, 2005.

Grieshop, A. P., Lipsky, E. M., Pekney, N. J., Takahama, S., and Robinson, A. L.: Fine particle emission factors from vehicles in a highway tunnel: Effects of fleet composition and season, Atmos. Environ., 40, S287–S298, 2006.

Gustafsson, O., Krusa, M., Zencak, Z., Sheesley, R. J., Granat, L., Engstrom, E., Praveen, P. S., Rao, P. S. P., Leck, C., and Rodhe, H.: Brown Clouds over South Asia: Biomass or Fossil Fuel Combustion?, Science, 323, 495–498, 2009.

Hildemann, L. M., Markowski, G. R., and Cass, G. R.: Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol, Environ. Sci. Technol., 25, 744–759, doi:10.1021/es00016a021, 1991.

Ion, A. C., Vermeylen, R., Kourtchev, I., Cafmeyer, J., Chi, X., Gelencsér, A., Maenhaut, W., and Claeys, M.: Polar organic compounds in rural $PM_{2.5}$ aerosols from K-puszta, Hungary, during a 2003 summer field campaign: Sources and diel variations, Atmos. Chem. Phys., 5, 1805–1814, doi:10.5194/acp-5-1805-2005, 2005.

Jaffrezo, J.-L., Aymoz, G., Delaval, C., and Cozic, J.: Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps, Atmos. Chem. Phys., 5, 2809–2821, doi:10.5194/acp-5-2809-2005, 2005.

Jaffrezo, J. L., Calas, T., and Bouchet, M.: Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, Atmos. Environ., 32, 2705–2708, 1998.

Jia, Y., Bhat, S., and Fraser, M. P.: Characterization of saccharides and other organic compounds in fine particles and the use of saccharides to track primary biologically derived carbon sources, Atmos. Environ., 44, 724–732, 2010.

Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., Dunlea, E. J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U., and Worsnop, D. R.: Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere, Science, 326, 1525–1529, 2009.

Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., and Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: a review, Atmos. Chem. Phys., 5, 1053–1123, doi:10.5194/acp-5-1053-2005, 2005.

Ke, L., Ding, X., Tanner, R. L., Schauer, J. J., and Zheng, M.: Source contributions to carbonaceous aerosols in the Tennessee Valley Region, Atmos. Environ., 41, 8898–8923, 2007.

Kourtchev, I., Warnke, J., Maenhaut, W., Hoffmann, T., and Claeys, M.: Polar organic marker compounds in $PM_{2.5}$ aerosol from a mixed forest site in western Germany, Chemosphere, 73, 1308–1314, 2008.

Kunit, M. and Puxbaum, H.: Enzymatic determination of the cellulose content of atmospheric aerosols, Atmos. Environ., 30, 1233–1236, 1996.

Levin, I., Kromer, B., Schochfischer, H., Bruns, M., Munnich, M., Berdau, D., Vogel, J. C., and Munnich, K. O.: 25 Years of Tropospheric C-14 Observations in Central-Europe, Radiocarbon, 27, 1–19, 1985.

Levin, I., Naegler, T., Kromer, B., Diehl, M., Francey, R. J., Gomez-Pelaez, A. J., Steele, L. P., Wagenbach, D., Weller, R., and Worthy, D. E.: Observations and modelling of the global distribution and long-term trend of atmospheric 14CO(2), Tellus B, 62, 26–46, 2010.

Medeiros, P. M., Conte, M. H., Weber, J. C., and Simoneit, B. R. T.: Sugars as source indicators of biogenic organic carbon

in aerosols collected above the Howland Experimental Forest, Maine, Atmos. Environ., 40, 1694–1705, 2006.

Minguillon, M. C., Arhami, M., Schauer, J. J., and Sioutas, C.: Seasonal and spatial variations of sources of fine and quasi-ultrafine particulate matter in neighborhoods near the Los Angeles-Long Beach harbor, Atmos. Environ., 42, 7317–7328, 2008.

Mohr, C., Huffman, J. A., Cubison, M. J., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Kimmel, J. R., Ulbrich, I. M., Hannigan, M., and Jimenez, J. L.: Characterization of Primary Organic Aerosol Emissions from Meat Cooking, Trash Burning, and Motor Vehicles with High-Resolution Aerosol Mass Spectrometry and Comparison with Ambient and Chamber Observations, Environ. Sci. Technol., 43, 2443–2449, doi:10.1021/es8011518, 2009.

Ntziachristos, L., Ning, Z., Geller, M. D., Sheesley, R. J., Schauer, J. J., and Sioutas, C.: Fine, ultrafine and nanoparticle trace element compositions near a major freeway with a high heavy-duty diesel fraction, Atmos. Environ., 41, 5684–5696, 2007.

Oros, D. R. and Simoneit, B. R. T.: Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter, Fuel, 79, 515–536, 2000.

Osterberg, E., Mayewski, P., Kreutz, K., Fisher, D., Handley, M., Sneed, S., Zdanowicz, C., Zheng, J., Demuth, M., Waskiewicz, M., and Bourgeois, J.: Ice core record of rising lead pollution in the North Pacific atmosphere, Geophys. Res. Lett., 35, L05810, doi:10.1029/2007GL032680, 2008.

Petäjä, T., Kerminen, V.-M., Dal Maso, M., Junninen, H., Koponen, I. K., Hussein, T., Aalto, P. P., Andronopoulos, S., Robin, D., Hämeri, K., Bartzis, J. G., and Kulmala, M.: Submicron atmospheric aerosols in the surroundings of Marseille and Athens: physical characterization and new particle formation, Atmos. Chem. Phys., 7, 2705–2720, doi:10.5194/acp-7-2705-2007, 2007.

Pina, A. A., Villasenor, G. T., Jacinto, P. S., and Fernandez, M. M.: Scanning and transmission electron microscope of suspended lead-rich particles in the air of San Luis Potosi, Mexico, Atmos. Environ., 36, 5235–5243, 2002.

Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Ten Brink, H., Tørseth, K., and A., W.: A European aerosol phenomenology – 2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, Atmos. Environ., 38, 889–902, 2004.

Puxbaum, H., Caseiro, A., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencser, A., Legrand, M., Preunkert, S., and Pio, C.: Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, J. Geophys. Res., 112, D23S05, doi:10.1029/2006jd008114, 2007.

Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., de la Rosa, J., de la Campa, A. S., Artinano, B., Salvador, P., Dos Santos, S. G., Fernandez-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillon, M. C., Monfort, E., Gil, J. I., Inza, A., Ortega, L. A., Santamaria, J. M., and Zabalza, J.: Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain, Atmos. Environ., 41, 7219–7231, 2007.

Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M. M., Castillo, S., Pey, J., Rodriguez, S., Artinano, B., Salvador, P., Sanchez, M., Dos Santos, S. G., Garraleta, M. D. H., Fernandez-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillon, M. C., Monfort, E., Sanz, M. J., Palomo-Marin, R., Pinilla-Gil, E., Cuevas, E., de la Rosa, J., and de la Campa, A. S.: Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM_{10} and $PM_{2.5}$) across Spain 1999–2005, Atmos. Environ., 42, 3964–3979, 2008.

Robinson, A. L., Donahue, N. M., and Rogge, W. F.: Photochemical oxidation and changes in molecular composition of organic aerosol in the regional context, J. Geophys. Res.-Atmos., 111, D03302, doi:10.1029/2005jd006265, 2006a.

Robinson, A. L., Subramanian, R., Donahue, N. M., Bernardo-Bricker, A., and Rogge, W. F.: Source Apportionment of Molecular Markers and Organic Aerosol. 2. Biomass Smoke, Environ. Sci. Technol., 40, 7811–7819, doi:10.1021/es060782h, 2006b.

Robinson, A. L., Subramanian, R., Donahue, N. M., Bernardo-Bricker, A., and Rogge, W. F.: Source Apportionment of Molecular Markers and Organic Aerosol. 3. Food Cooking Emissions, Environ. Sci. Technol., 40, 7820–7827, doi:10.1021/es060781p, 2006c.

Robinson, A. L., Subramanian, R., Donahue, N. M., and Rogge, W. F.: Source Apportionment of Molecular Markers and Organic Aerosol1. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Methodology for Data Visualization, Environ. Sci. Technol., 40, 7803–7810, doi:10.1021/es0510414, 2006d.

Robinson, A. L., Donahue, N. M., Shrivastava, M. K., Weitkamp, E. A., Sage, A. M., Grieshop, A. P., Lane, T. E., Pierce, J. R., and Pandis, S. N.: Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging, Science, 315, 1259–1262, doi:10.1126/science.1133061, 2007.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Sources of Fine Organic Aerosol .4. Particulate Abrasion Products from Leaf Surfaces of Urban Plants, Environ. Sci. Technol., 27, 2700–2711, 1993a.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Sources of Fine Organic Aerosol.5. Natural-Gas Home Appliances, Environ. Sci. Technol., 27, 2736–2744, 1993b.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol .8. Boilers burning No. 2 distillate fuel oil, Environ. Sci. Technol., 31, 2731–2737, 1997a.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol.7. Hot asphalt roofing tar pot fumes, Environ. Sci. Technol., 31, 2726–2730, 1997b.

Rolph, G. D.: Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (http://ready.arl.noaa.gov). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2010.

Rutter, A. P., Snyder, D. G., Schauer, J. J., Deminter, J., and Shelton, B.: Sensitivity and Bias of Molecular Marker-Based Aerosol Source Apportionment Models to Small Contributions of Coal Combustion Soot, Environ. Sci. Technol., 43, 7770–7777, 2009.

Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers, Atmos. Environ. 30, 3837–3855, 1996.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution

Sources. 2. C1 through C30 Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks, Environ. Sci. Technol., 33, 1578–1587, doi:10.1021/es980081n, 1999.

Schauer, J. J. and Cass, G. R.: Source Apportionment of Wintertime Gas-Phase and Particle-Phase Air Pollutants Using Organic Compounds as Tracers, Environ. Sci. Technol., 34, 1821–1832, 2000.

Schauer, J. J., Fraser, M. P., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Source Reconciliation of Atmospheric Gas-Phase and Particle-Phase Pollutants during a Severe Photochemical Smog Episode, Environ. Sci. Technol., 36, 3806–3814, 2002a.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C1â˜C32 Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles, Environ. Sci. Technol., 36, 1169–1180, doi:10.1021/es0108077, 2002b.

Schauer, J. J., Lough, G. C., Shafer, M. M., Christensen, W. F., Arndt, M. F., DeMinter, J. T., and Park, J.-S.: Characterization of metals emitted from motor vehicles, Res Rep Health Eff Inst, 1–76; discussion 77–88, 2006.

Schmid, H., Laskus, L., Jürgen Abraham, H., Baltensperger, U., Lavanchy, V., Bizjak, M., Burba, P., Cachier, H., Crow, D., Chow, J., Gnauk, T., Even, A., ten Brink, H. M., Giesen, K.-P., Hitzenberger, R., Hueglin, C., Maenhaut, W., Pio, C., Carvalho, A., Putaud, J.-P., Toom-Sauntry, D., and Puxbaum, H.: Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I, Atmos. Environ., 35, 2111–2121, 2001.

Sheesley, R. J., Schauer, J. J., Zheng, M., and Wang, B.: Sensitivity of molecular marker-based CMB models to biomass burning source profiles, Atmos. Environ., 41, 9050–9063, 2007.

Sillanpää, M., Frey, A., Hillamo, R., Pennanen, A. S., and Salonen, R. O.: Organic, elemental and inorganic carbon in particulate matter of six urban environments in Europe, Atmos. Chem. Phys., 5, 2869–2879, doi:10.5194/acp-5-2869-2005, 2005.

Simoneit, B. R. T., Medeiros, P. M., and Didyk, B. M.: Combustion products of plastics as indicators for refuse burning in the atmosphere, Environ. Sci. Technol., 39, 6961–6970, 2005.

Staples, C. A., Peterson, D. R., Parkerton, T. F., and Adams, W. J.: The environmental fate of phthalate esters: a literature review, Chemosphere, 35, 667–749, 1997.

Stone, E. A., Snyder, D. C., Sheesley, R. J., Sullivan, A. P., Weber, R. J., and Schauer, J. J.: Source apportionment of fine organic aerosol in Mexico City during the MILAGRO experiment 2006, Atmos. Chem. Phys., 8, 1249–1259, doi:10.5194/acp-8-1249-2008, 2008.

Stuiver, M. and Polach, H. A.: Reporting of C-14 Data – Discussion, Radiocarbon, 19, 355–363, 1977.

Suarez, A. E. and Ondov, J. M.: Ambient aerosol concentrations of elements resolved by size and by source: Contributions of some cytokine-active metals from coal- and oil-fired power plants, Energy Fuels, 16, 562–568, 2002.

Subramanian, R., Donahue, N. M., Bernardo-Bricker, A., Rogge, W. F., and Robinson, A. L.: Insights into the primary-secondary and regional-local contributions to organic aerosol and $PM_{2.5}$ mass in Pittsburgh, Pennsylvania, Atmos. Environ., 41, 7414–7433, 2007.

Szidat, S., Jenk, T. M., Gaggeler, H. W., Synal, H. A., Fisseha, R., Baltensperger, U., Kalberer, M., Samburova, V., Wacker, L., Saurer, M., Schwikowski, M., and Hajdas, I.: Source apportionment of aerosols by C-14 measurements in different carbonaceous particle fractions, Radiocarbon, 46, 475–484, 2004.

Tanner, R. L., Parkhurst, W. J., and McNichol, A. P.: Fossil sources of ambient aerosol carbon based on C-14 measurements, Aerosol Sci. Technol., 38, 133–139, 2004.

Taylor, S. R. and McLennan, S. M.: The Continental Crust: Its Composition and Evolution. , edited by: Publications, B. S., Oxford, Boston, Palo Alto, Victoria, 1985.

Thorpe, A. and Harrison, R. M.: Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review, Sci. Total Environ., 400, 270–282, 2008.

Tsai, J.-H., Lin, K.-H., Chen, C.-Y., Ding, J.-Y., Choa, C.-G., and Chiang, H.-L.: Chemical constituents in particulate emissions from an integrated iron and steel facility, J. Hazard. Mater., 147, 111–119, 2007.

Viana, M., Kuhlbusch, T. A. J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R. M., Hopke, P. K., Winiwarter, W., Vallius, A., Szidat, S., Prevot, A. S. H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wahlin, P., Vecchi, R., Miranda, A. I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., and Hitzenberger, R.: Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results, J. Aerosol Sci., 39, 827–849, 2008.

Virkkula, A., Teinilä, K., Hillamo, R., Kerminen, V.-M., Saarikoski, S., Aurela, M., Viidanoja, J., Paatero, J., Koponen, I. K., and Kulmala, M.: Chemical composition of boundary layer aerosol over the Atlantic Ocean and at an Antarctic site, Atmos. Chem. Phys., 6, 3407–3421, doi:10.5194/acp-6-3407-2006, 2006.

Wang, W., Wu, M. H., Li, L., Zhang, T., Liu, X. D., Feng, J. L., Li, H. J., Wang, Y. J., Sheng, G. Y., Claeys, M., and Fu, J. M.: Polar organic tracers in $PM_{2.5}$ aerosols from forests in eastern China, Atmos. Chem. Phys., 8, 7507–7518, doi:10.5194/acp-8-7507-2008, 2008.

Watson, J. G., Robinson, N. F., Fujita, E. M., Chow, J. C., Pace, T. G., Lewis, C., and Coulter, T.: CMB8 Applications and Validation Protocol for $PM_{2.5}$ and VOCs, US EPA, USA, 1998.

Weitkamp, E. A., Lipsky, E. M., Pancras, P. J., Ondov, J. M., Polidori, A., Turpin, B. J., and Robinson, A. L.: Fine particle emission profile for a large coke production facility based on highly time-resolved fence line measurements, Atmos. Environ., 39, 6719–6733, 2005.

Weitkamp, E. A., Lambe, A. T., Donahue, N. M., and Robinson, A. L.: Laboratory Measurements of the Heterogeneous Oxidation of Condensed-Phase Organic Molecular Makers for Motor Vehicle Exhaust, Environ. Sci. Technol., 42, 7950–7956, 2008.

Yttri, K. E., Dye, C., and Kiss, G.: Ambient aerosol concentrations of sugars and sugar-alcohols at four different sites in Norway, Atmos. Chem. Phys., 7, 4267–4279, doi:10.5194/acp-7-4267-2007, 2007.

Zhang, Y. X., Schauer, J. J., Zhang, Y. H., Zeng, L. M., Wei, Y. J., Liu, Y., and Shao, M.: Characteristics of particulate carbon emissions from real-world Chinese coal combustion, Environ. Sci. Technol., 42, 5068–5073, 2008.

Zheng, M., Ke, L., Edgerton, E. S., Schauer, J. J., Dong, M. Y., and Russell, A. G.: Spatial distribution of carbonaceous aerosol in the southeastern United States using molecular markers and carbon isotope data, J. Geophys. Res.-Atmos., 111, D10S06, doi:10.1029/2005JD006777, 2006.

4. Inter-comparaison avec l'approche AMS-PMF

Conjointement aux approches CMB et ^{14}C, l'estimation des sources a été effectuée par la deconvolution PMF des mesures AMS (AMS-PMF) mise en œuvre par IRCELyon. Cette analyse aboutit à une description des spectres de masses de la matière organique enregistrés par l'AMS en quatre facteurs distincts. Ces facteurs incluent trois fractions habituellement résolues par l'approche AMS-PMF : HOA, SV-OOA et LV-OOA. La fraction HOA (Hydrocabon like Organic Aerosol) est primaire et issue du trafic routier, elle est parfaitement corrélée à la teneur en NO_X. Les deux fractions SV-OOA (SemiVolatil Oxygenated Organic Aerosol) et LV-OOA (LowVolatil Oxygenated Organic Aerosol) sont liées à la fraction oxygénée de l'aérosol organique et sont fortement secondaires de nature (Jimenez et al., 2009). Leur somme sera considérée par la suite comme représentative de l'aérosol organique secondaire total. Le quatrième facteur (noté F4) apparaît comme étroitement corrélé aux HAP, observés principalement pendant les épisodes industriels. La présence de ce quatrième facteur confirme la signature chimique singulière des apports industriels préalablement mis en évidence par l'analyse des traceurs organiques et les mesures SMPS. Ce facteur (F4) a donc naturellement été associé aux émissions industrielles.

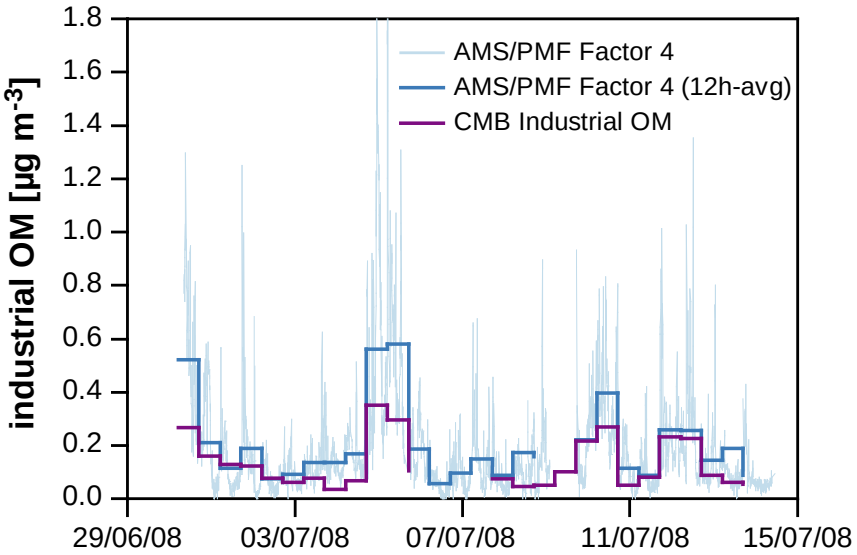


Figure III-28 : Evolutions temporelles du facteur F4 estimé par AMS-PMF (mise en œuvre par IRCELyon) et de la contribution à OM de la source industrielle quantifiée par CMB.

Afin de pouvoir comparer les sorties CMB avec les déconvolutions AMS-PMF se référant à la masse de la matière organique (OM), l'OC relatif à chaque fraction estimée par le CMB est converti en OM en le multipliant par un facteur OM-to-OC spécifique de la source considérée. Ainsi, pour les sources véhiculaires, la combustion de bois et les débris d'origines végétales les facteurs OM-to-OC utilisés sont respectivement égales à 1.2, 1.7 et 2.0 (Kunit

and Puxbaum, 1996;Puxbaum et al., 2007;Aiken et al., 2008;Mohr et al., 2009). Pour les sources industrielles un facteur OM-to-OC caractéristique des sources de combustion d'hydrocarbures de 1.2 est utilisé. L'OM associé à la classe « CMB SOC » est calculé, quant à lui, par différence entre l'OM total, calculé à partir de l'OC multiplié par un facteur OM/OC de 1.67 (cf. section 2.4), et l'OM attribué aux différentes sources primaires. En comparant l'OM et le CMB SOC, un facteur OM/OC égal à 1.8 est déduit pour cette classe. Ce facteur est cohérent avec un état plus oxydé de la matière carbonée et donc une origine secondaire pour ce carbone.

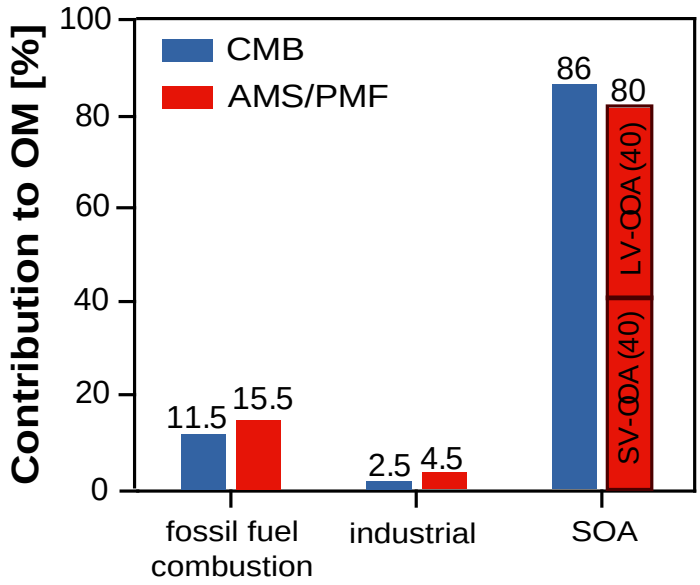


Figure III-29 : Comparaison des estimations CMB mise en œuvre dans cette étude et AMS/PMF mise en œuvre par IRCELyon.

La Figure III-28 présente les évolutions comparées du facteur F4 et de la contribution de la source industrielle (totale) quantifiée par CMB, sur l'ensemble de la période de mesure. Une excellente co-variation est observée entre ces deux approches totalement indépendantes. Toutefois, quantitativement, un facteur entre 1.2 et 2 est mis en évidence entre les deux approches, avec de plus fortes concentrations pour l'approche AMS-PMF en dépit d'un diamètre de coupure des aérosols échantillonnés plus faible (Figure III-29). Bien qu'il soit impossible de trancher entre ces deux estimations, un travail spécifique sur les profils à l'émission apparaît nécessaire pour mieux contraindre ces sources sur Marseille. Il est également important de garder à l'esprit que les sources industrielles comptent parmi les plus complexes à appréhender compte tenu de leur variabilité et qu'une telle différence entre les deux approches peut être considérée comme acceptable, ne changeant pas, au final, les principales conclusions de cette étude.

Pour les autres sources, un très bon accord entre les deux approches est observé (Figure III-30). Conformément aux arguments développés précédemment et les enseignements apportés par l'approche ratio-ratio (cf Article **B** et Annexe III-6), il est probable que la source véhiculaire soit légèrement sous-estimée par l'approche CMB. Toutefois, ces deux approches confirment le caractère majoritairement secondaire de la fraction organique rencontrée dans un environnement tel que celui de Marseille en été, contribuant à plus que 80% de la masse total de la matière organique.

Dès lors, une des principales questions est : quelles sont les précurseurs et les processus impliqués dans la formation de la fraction secondaire ?

5. Etude de la fraction secondaire de l'aérosol organique

Résumé étendu de l'article C

5.1. Origine de la fraction secondaire : biogénique vs anthropique

Les mesures de ^{14}C permettent de distinguer quantitativement le carbone contemporain du carbone fossile. En partant de l'hypothèse que l'ensemble de la fraction non attribuée par le CMB correspond au SOA, et en associant cette hypothèse aux mesures ^{14}C, il est possible d'estimer l'origine (fossile ou contemporaine) du SOA (figure III-30).

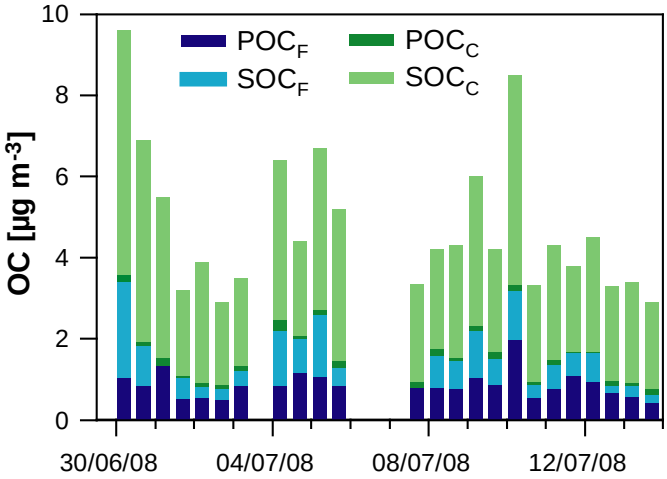


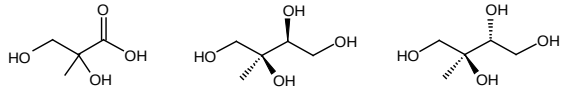
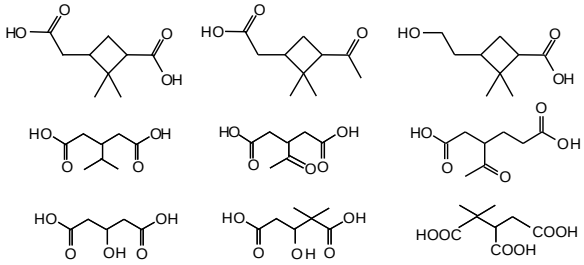
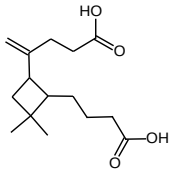
Figure III-30: fraction fossile (F) et contemporaine (C) du carbone organique primaire (POC) et secondaire (SOC)

Ainsi, par cette approche, il est possible d'estimer que 66 % du carbone organique total (en moyenne sur la période) est de type biogénique secondaire (SOC_C, figure III-31) et seulement 12 % est de type anthropique secondaire (SOC_F, figure III-30). Le reste du carbone organique est d'origine primaire et dominé par du carbone fossile (~19% de l'OC total). Les estimations des fractions secondaires biogénique et anthropique doivent, évidemment, être prises avec les précautions nécessaires et constituent, là encore, des estimations hautes. Toutefois, la cohérence de l'ensemble du jeu de données empêche de remettre en question les ordres de grandeur. Ainsi, même dans un milieu impacté significativement par les activités anthropiques tel Marseille, la source biogénique secondaire apparaît, en été, comme une source prépondérante.

5.2. Aérosol organique secondaire biogénique

La prépondérance de la source secondaire biogénique (désignée par BSOA ou BSOC pour l'OC secondaire d'origine biogénique) au cours de la période d'étude nous a incité à étudier, à l'échelle moléculaire le SOA issu de trois VOC biogéniques précurseurs : l'isoprène, l'α-pinène et le β-caryophyllene. La fraction du carbone organique issue de chaque VOC a été quantifiée en utilisant l'approche développée par Kleindienst et al. (2007), notée « *marker-based approach* ».

Tableau III-3 : Contributions à l'OC (%OC) de l'aérosol secondaire issu de 3 précurseurs biogéniques estimées à partir des concentrations ambiantes de leurs principaux produits d'oxydation et des rendements de formation (f_{SOC}) déterminés en chambre de simulation (Kleindienst et al., 2007).

	"Traditional biogenic" SOC markers	f_{SOC}	%OC
isoprene SOC		0.16	**0.6**
α-pinene SOC		0.23	**3.4**
β-caryophyllene SOC		0.023	**0.3**

Cette approche consiste à estimer la contribution de l'aérosol secondaire ($[SOC]_{HC}$) issu d'un précurseur donné selon l'équation III-1, à partir de la somme des concentrations de ses principaux produits d'oxydation quantifiés sur un site récepteur ($[M]_i$) et de rendements de formation ($f_{SOC,HC}$) déterminés en chambre de simulation (Kleindienst et al., 2007;Kourtchev et al., 2008;Lewandowski et al., 2008;Kourtchev et al., 2009). Les marqueurs du SOA issu des précurseurs biogéniques considérés ici sont représentés dans le tableau III-3.

$$[SOC]_{HC} = \frac{\sum_{i}^{J} [M]_i}{f_{SOC,HC}} \qquad \text{Eq III-1}$$

Par cette approche, la contribution du SOA issu de l'isoprène, de l'α-pinène et du β-caryophyllene est estimée, en moyenne, à 0.6%, 3.4% et 0.3% de l'OC, respectivement. Ces estimations sont très faibles par rapport à la masse totale du SOC biogénique observée, contribuant au total à 7.2% du BSOC. Cette valeur est également significativement plus faible que celles rapportées, selon le même mode de calcul, à Pittsburgh (Juillet, Lewandowski et al., 2008) mais en total accord avec celles déterminées à Los Angeles (Juillet, Stone et al., 2009). Ainsi une large variabilité, couvrant plus d'un ordre de grandeur pour l'isoprène, est observée entre les différents milieux urbains étudiés.

Face à ce constat (faible taux d'élucidation du BSOC et variabilité entre milieux urbains), les incertitudes associées à cette approche ont été étudiées.

5.3. Etude de sensibilité : Cas de l'isoprène

L'approche utilisée pour estimer les contributions du SOA issu des précurseurs biogéniques repose fortement sur les rendements de formation ($f_{SOC,HC}$) déterminés en chambres de simulation. Il est cependant difficile de considérer ces rendements comme constants et uniques. Il dépendent principalement de la concentration en NO_X agissant sur les rapports de branchement (Kroll and Seinfeld, 2008), de la nature de l'oxydant (OH, O_3, NO_3 …), de l'âge des masses d'air (temps de vieillissement) altérant très significativement la composition chimique de l'aérosol. Ainsi, un seul facteur de conversion ne peut que difficilement faire la synthèse de l'ensemble de ces conditions. Cependant, la principale question qui se pose est : « quelle est la variabilité engendrée par ces différentes conditions atmosphériques sur le facteur de conversion ($f_{SOC,HC}$) ? ». Autrement dit, l'utilisation d'un facteur unique est elle une simplification acceptable du système? Pour répondre à cette question, considérons le cas de la chimie de l'isoprène.

Tableau III-4 : facteurs de conversion $f_{SOC,HC}$ tirés des différentes expériences de photo-oxydation de l'isoprène et utilisés pour l'étude de sensibilité des estimations de l'isoprene SOC (Figure III-32).

Profils de source†	**2MGA-to-OC**	**2MT-to-OC**	**SUM-to-OC**‡	**2MT-to-2MGA**§
Keindienst et al. (2007)	-	-	0.15	-
Keindienst et al. (2009)	0.012	0.14	0.16	12
stage 1 Surratt et al. (2007)	0.015	0.05	0.06	3.3
stage 2 Surratt et al. (2007)	9.2×10^{-3}	0.12	0.13	13
stage 4 Surratt et al. (2007)	6.7×10^{-3}	0.18	0.19	27

†Les profils de source se réfèrent aux expériences de photo-oxydation conduits sous différentes conditions :
Keindienst et al. (2007) → photo-oxydation isoprène/NO_X/SO_2 (considérée classiquement pour les calculs de l'isoprene SOC dans la *marker-based approach*.)
Keindienst et al. (2009) → photo-oxydation isoprène en l'absence NO_X
Surratt et al. (2007) → photo-oxydation isoprène menée en présence de particules de sulfate d'ammonium à différente acidité (stage 1 : aérosol neutre et stage 4 : aérosol très acide).

‡SUM-to-OC représente la somme des trois marqueurs (2MGA+2MT1+2MT2) normalisée par la masse de l'OC.

§le rapport 2MT-to-2MGA observée dans l'aérosol à Marseille est compris entre 0.2 et 3.7.

L'aérosol issu de la photo-oxydation de l'isoprène (isoprene-SOC) est classiquement estimé en se basant sur la somme de concentrations de trois marqueurs : l'acide 2-methylglycérique (**2-MGA**) et les deux 2-methyltétrols (**2-MT**) diastéréoisomères, le 2-methylthreitol (**2-MT1**) et le 2-methylerythritol (**2-MT2**) (tableau III-3). Cette étude de sensibilité a été menée sur la série de données obtenues à Marseille, en considérant à la fois

plusieurs valeurs de $f_{SOC,HC}$ issus de la littérature et obtenus dans différentes conditions (concentration en NOx, présence initiale d'aérosol, acidité de cet aérosol initial) (Kleindienst et al., 2007; Surratt et al., 2007; Kleindienst et al., 2009) et en modifiant les marqueurs sélectionnés pour l'estimation (2MGA-to-OC, 2MT-to-OC et SUM-to-OC). Les différentes conditions initiales utilisées sont synthétisées dans le tableau III-4 et les résultats obtenus sont présentés sur la figure III-31.

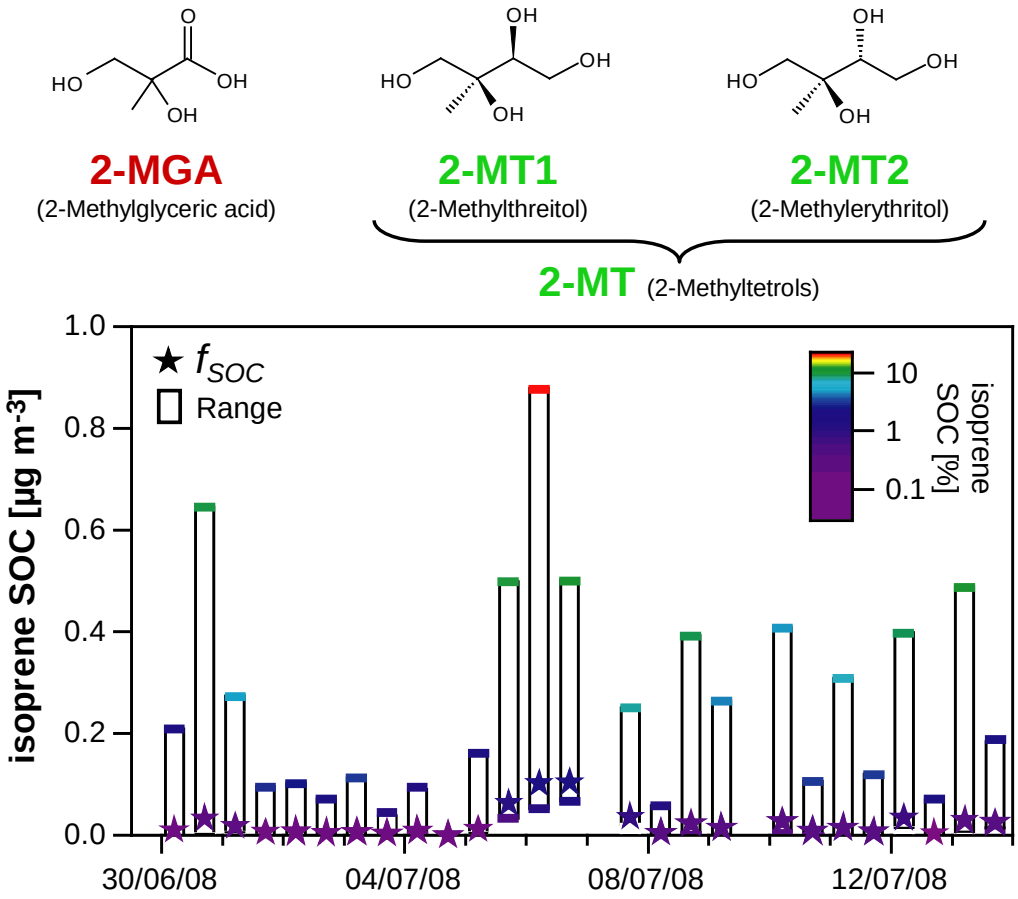


Figure III-31 : Sensibilité des estimations de l'isoprene SOC sur le choix des marqueurs et des profils de source (Kleindienst et al., 2007;Surratt et al., 2007;Kleindienst et al., 2009). Les étoiles se réfèrent aux estimations obtenues en utilisant l'approche Kleindienst et al. (2007) classique et les boites représentent l'intervalle d'estimations obtenu en variant les paramètres susmentionnés.

De cette étude de sensibilité, il ressort une très grande variabilité des estimations de la contribution de l'isoprène au SOC. En effet, les plus basses estimations de l'isoprene-SOC représentent en moyenne 0.1% de la masse totale de l'OC, alors que les plus hautes représentent en moyenne près de 6%. Cette large différence (facteur 60) met en évidence les incertitudes associées à ce type d'approche. L'étude approfondie de ces résultats révèle que cette différence est principalement liée au choix du marqueur de l'isoprene-SOC. En effet, les plus basses estimations sont obtenues en utilisant les 2-MT en tant que marqueurs, alors que les plus hautes sont obtenues en utilisant le 2-MGA. Cette observation implique que les

profils des marqueurs déterminés en chambre de simulation ne reflètent pas ceux observés en milieu ambiant. Ces profils peuvent être appréhendés en étudiant les rapports entre les marqueurs 2MT-to-2MGA (tableau III-4). Ce rapport est compris entre 3.3 et 27 g g^{-1} dans les expériences menées en chambres de simulations, alors qu'il est significativement plus faible dans l'aérosol ambiant à Marseille ; compris entre 0.2 et 3.7 g g^{-1}. Il faut noter, par ailleurs, que ces rapports sont très variables sur la période de prélèvement, ce qui explique que les différences entre les estimations ne sont pas constantes (facteur entre les estimations basses et hautes variant de 7 à 200).

La différence et la variabilité observées au niveau des profils dans l'aérosol ambiant suggèrent l'existence d'un ou de plusieurs paramètres influençant la signature chimique de l'isoprene-SOA en terme d'abondance relative des principaux marqueurs (i.e. 2-MT et 2-MGA). Bien que ces marqueurs soient issus de la photo-oxydation de l'isoprène, différents processus sont impliqués dans leur formation. A cet égard, les études en chambres (compilées figure III-32) démontrent que les processus impliqués dans la chimie de l'isoprène dépendent fortement du devenir des radicaux peroxy (RO_2) qui sont eux mêmes très influencés par la concentration de NO_X (Surratt et al., 2006). A fortes concentrations de NO_X, les produits d'oxydation de l'isoprène sont dominés par les aldéhydes, dont majoritairement le methylvinylcétone (MVK) et la methacroleine (MACR) ; la transformation de ce dernier forme l'acide 2-methylglycérique (**2-MGA**). En revanche, les methyltetrols (**2-MT**) sont préférentiellement formés à faibles concentrations de NO_X suite à l'oxydation supplémentaire des hydroxyperoxydes (ROOH) par les radicaux OH (figure III-32). Il faut noter, par ailleurs, que la concentration en NO_X n'a pas simplement une influence sur les rapports de branchement, mais elle influe également sur les rendements de formation de SOA (Carlton et al., 2009), où les rendements les plus forts sont observés à faibles concentrations en NO_X (figure III-32).

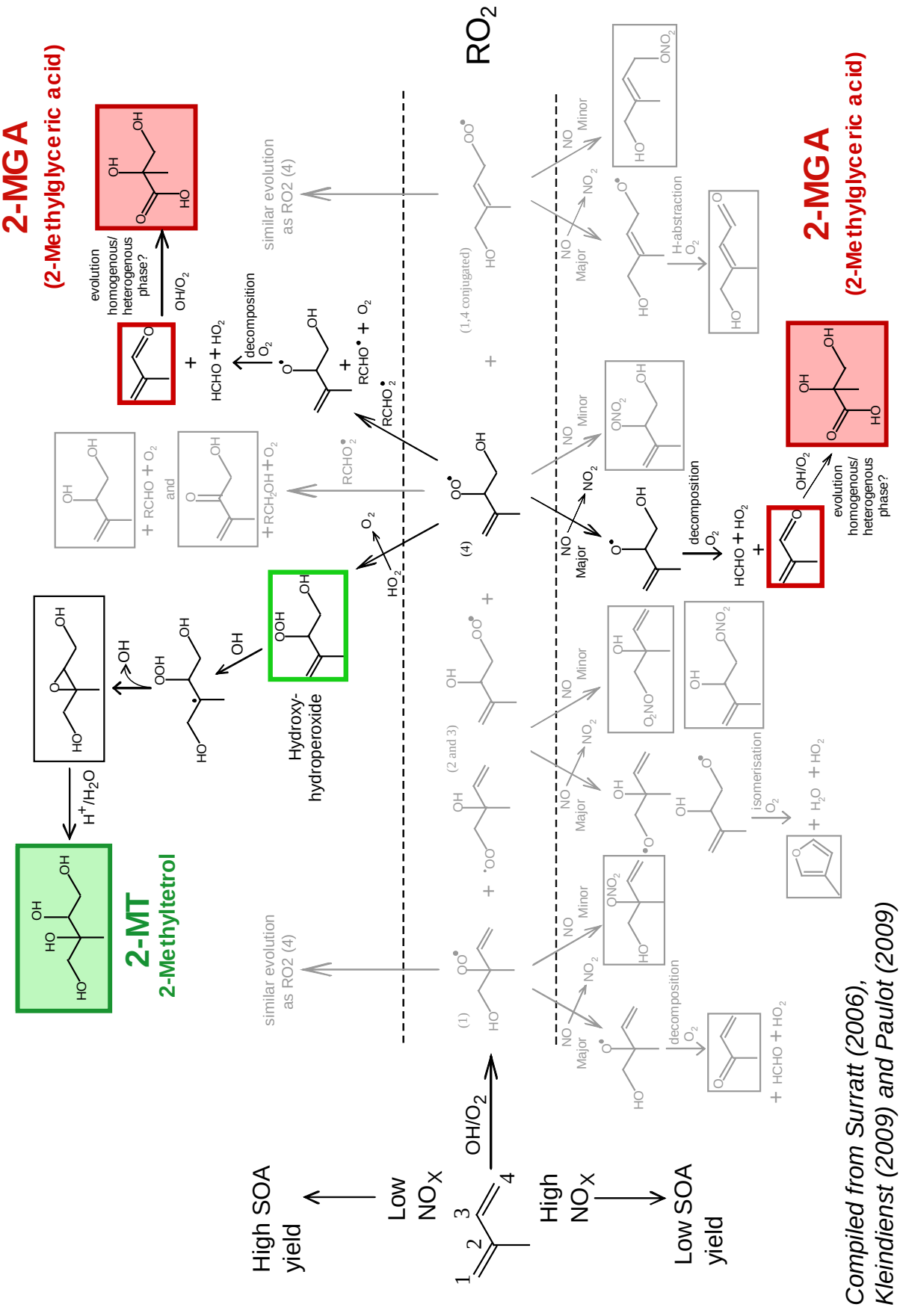


Figure III-32 : mécanisme d'oxydation de l'isoprène par les radicaux OH en présence et en absence de NO_X compilé à partir de plusieurs études en chambre de simulation (Surratt et al., 2006;Kleindienst et al., 2007;Kleindienst, 2009;Kleindienst et al., 2009;Paulot et al., 2009).

Dans l'atmosphère ambiante, l'influence des NO_X sur la chimie de l'isoprène et sur la formation des marqueurs est très clairement mise en évidence par la figure III-33, montrant une décroissance significative du rapport 2MT-to-2MGA avec l'augmentation des concentrations de NO_X. De plus, les concentrations les plus élevées en isoprene SOC sont observées à faibles concentrations de NO_X. Ces observations confirment les résultats obtenus en chambre de simulation et expliquent en partie la variabilité des différentes estimations (figure III-31). D'autres facteurs peuvent également influencer la chimie de l'isoprène dont notamment l'acidité des particules.

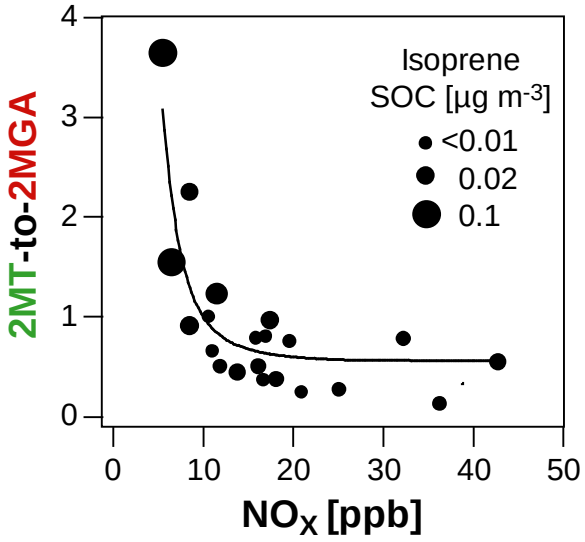


Figure III-33 : Influence de la concentration de NO_X sur le rapport 2MT-to-2MGA et sur la quantité totale de l'isoprene SOC estimée par l'approche proposée par Kleindienst et al. (2007).

Au même titre que pour l'isoprene-SOC, l'estimation de la concentration du SOA issue des autres précurseurs (i.e. α-pinene et β-caryophyllene), est soumise à incertitudes. De telles incertitudes préviennent une détermination fiable de la contribution réelle du SOC biogénique traditionnel et explique en partie qu'une fraction majeure de la quantité de carbone secondaire demeure inexpliquée.

5.4. Contributions d'autres précurseurs

Au-delà des incertitudes, cette approche ne considère que trois précurseurs parmi tous les terpènes et les sesquiterpènes présents dans le biotope ; elle ne reflète donc pas la totalité du BSOA, même si les précurseurs sélectionnés comptent parmi les plus abondants et les plus efficaces pourvoyeurs de SOA. Il est possible que d'autres précurseurs biogéniques participent également significativement à la formation du SOA. Un argument en faveur de cette hypothèse est la présence dans nos échantillons de produits hautement oxygénés ayant des structures semblables aux produits d'oxydation des terpènes et qui n'ont jamais été reportés dans des études de photo-oxydation des précurseurs considérées dans l'étude de Kleindienst et al. (2007). Il est impossible, à présent, de fournir les structures exactes de ces composés uniquement sur la base de leur réponses en GC/MS. Néanmoins, le schéma de

fragmentation de ces composés les relie à des composés du type acides tricarboxyliques (C7) ou acides hydroxydicarboxyliques (C8) ayant une masse molaire égale à 190 g mol^{-1}.

5.5. Vieillissement de l'aérosol secondaire fraichement formé

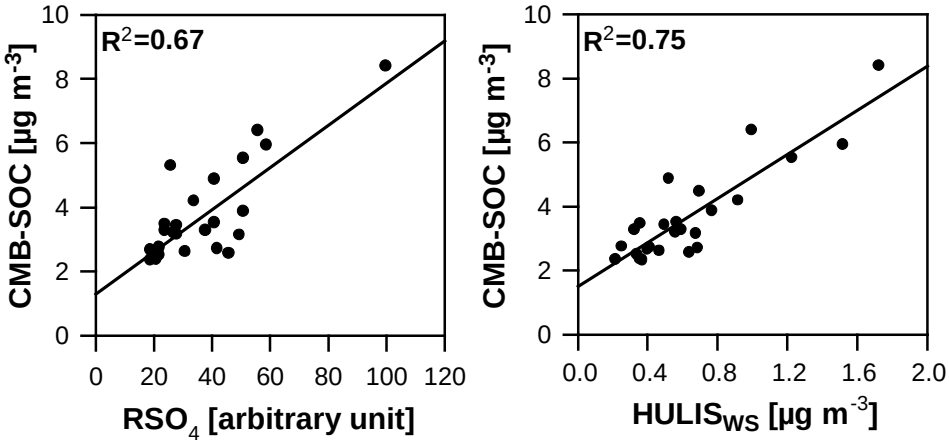


Figure III-34 : La fraction CMB SOC en fonction du signal total correspondant aux RSO_4H et de la concentration en HULIS hydrosolubles ($HULIS_{WS}$) mesurée au LGGE (voir Baduel et al., 2009, 2010).

Conceptuellement, l'approche proposée par Kleindienst et al. (2007) ne considère que les produits d'oxydation de première génération. Elle ne tient donc compte ni de la réactivité des marqueurs organiques secondaires considérés ni du vieillissement général de la fraction organique. Les études se rapportant au vieillissement étudient communément la réactivité de l'aérosol primaire émis à partir de la combustion de bois (Grieshop et al., 2009a;Grieshop et al., 2009b) ou du trafic (Robinson et al., 2007;Sage et al., 2008;Weitkamp et al., 2008;Lambe et al., 2009) ou de composés modèles (notamment les acides gras insaturés, de la matière fulvique …) dans des réacteurs à écoulements (Rudich et al., 2007). Ces études montrent que ce type de réactions constitue un apport important de matière particulaire (suite à la photo-oxydation de composés semi-volatils (SVOC) et la partition de leurs produits d'oxydation en phase particulaire (Robinson et al., 2007) et modifie significativement la nature physico-chimique de l'aérosol carboné (Sage et al., 2008;Grieshop et al., 2009a;Grieshop et al., 2009b) le rendant plus oxygéné et moins volatil (Jimenez et al., 2009).

Il a également été montré que les composés secondaires fraichement formés subissent des réactions d'oxydation en phase gazeuse homogène et sont impliqués dans des réactions hétérogènes ou en phase homogène des particules déliquescentes pour former des composés plus oxygénés (Kroll and Seinfeld, 2008;Carlton et al., 2009;Hallquist et al., 2009;Jimenez et al., 2009). Ces processus apparaissent également plus rapides que ce que proposent les mécanismes chimiques traditionnellement considérés et expliqueraient les divergences entre

le degré d'oxygénation retrouvé dans l'aérosol ambiant (O:C = 0.9) et celui déterminé dans des chambres de simulation (O:C = 0.3) par photo-oxydation des précurseurs hydrocarbonés traditionnels (Aiken et al., 2008;Jimenez et al., 2009)

Les processus de vieillissement peuvent être appréhendés à travers l'étude des organosulfates (RSO_4H) et des HULIS (Feczko et al., 2007;Surratt et al., 2008;Hallquist et al., 2009). La figure III-34 présente le signal total correspondant aux RSO_4H et à la concentration en HULIS hydrosolubles ($HULIS_{WS}$) en fonction de la fraction de l'OC non attribuée par le CMB, CMB SOC. La forte covariation observée semble confirmer l'importance des processus de vieillissement et leur implication dans la formation de la fraction CMB SOC. Ainsi, les HULIS, par exemple, peuvent contribuer jusqu'à 40% de la masse totale de la fraction CMB SOC.

Atmos. Chem. Phys., 11, 2059–2079, 2011
www.atmos-chem-phys.net/11/2059/2011/
doi:10.5194/acp-11-2059-2011
© Author(s) 2011. CC Attribution 3.0 License.

Atmospheric Chemistry and Physics

Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille

I. El Haddad[1], N. Marchand[1], B. Temime-Roussel[1], H. Wortham[1], C. Piot[2,3], J.-L. Besombes[2], C. Baduel[3], D. Voisin[3], A. Armengaud[4], and J.-L. Jaffrezo[3]

[1]Universités d'Aix-Marseille-CNRS, UMR 6264: Laboratoire Chimie Provence, Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, 13331 Marseille, France
[2]Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université Savoie-Polytech'Savoie, Chambéry, France
[3]Université Joseph Fourier-Grenoble 1-CNRS, UMR 5183, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, 38402 Saint Martin d'Hères, France
[4]Regional Network for Air Quality Monitoring (ATMO-PACA), 146 rue Paradis, 13006 Marseille, France

Received: 11 June 2010 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 1 November 2010
Revised: 24 February 2011 – Accepted: 28 February 2011 – Published: 7 March 2011

Abstract. A comprehensive aerosol characterization was conducted at Marseille during summer, including organic (OC) and elemental carbon (EC), major ionic species, radiocarbon (^{14}C), water-soluble OC and HULIS (HUmic LIke Substances), elemental composition and primary and secondary organic markers. This paper is the second paper of a two-part series that uses this dataset to investigate the sources of Organic Aerosol (OA). While the first paper investigates the primary sources (El Haddad et al., 2011), this second paper focuses on the secondary fraction of the organic aerosol.

In the context of overall OC mass balance, primary OC (POC) contributes on average for only 22% and was dominated by vehicular emissions accounting on average for 17% of OC. As a result, 78% of OC mass cannot be attributed to the major primary sources and remains un-apportioned. Radiocarbon measurements suggest that more than 70% of this fraction is of non-fossil origin, assigned predominantly to biogenic secondary organic carbon (BSOC). Therefore, contributions from three traditional BSOC precursors, isoprene, α-pinene and β-caryophyllene, were considered. These were estimated using the ambient concentrations of Secondary Organic Aerosol (SOA) markers from each precursor and laboratory-derived marker mass fraction factors.

Secondary organic markers derived from isoprene photooxidation (ie: 2-methylglyceric acid and 2-methyltetrols) do not exhibit the same temporal trends. This variability was assigned to the influence of NO_x concentration on their formation pathways and to their potential decay by further processing in the atmosphere. The influence of changes in isoprene chemistry on assessment of isoprene SOC contribution was evaluated explicitly. The results suggest a 60-fold variation between the different estimates computed using different isoprene SOC markers, implying that the available profiles do not reflect the actual isoprene SOC composition observed in Marseille.

Using the marker-based approach, the aggregate contribution from traditional BSOC was estimated at only 4.2% of total OC and was dominated by α-pinene SOC accounting on average for 3.4% of OC. As a result, these estimates underpredict the inexplicably high loadings of OC. This underestimation can be associated with (1) uncertainties underlying the marker-based approach, (2) presence of other SOC precursors and (3) further processing of fresh SOC, as indicated by organosulfates (RSO_4H) and HUmic LIke Substances (HULIS) measurements.



Correspondence to: I. El Haddad
(imad.el-haddad@etu.univ-provence.fr)

1 Introduction

It has been firmly established that organic aerosol (OA or organic carbon – OC) makes up for a major fraction of fine particulate matter ($PM_{2.5}$) in all region of the atmosphere. This fraction accounts roughly for half of the total $PM_{2.5}$ dry mass (Kanakidou et al., 2005). Primary OA (POA) is directly emitted in the troposphere from anthropogenic sources (fossil fuel combustion or biomass burning) and natural sources

(e.g. vegetative detritus). Conversely, secondary OA (SOA) is formed in-situ in the atmosphere from the oxidation of biogenic or anthropogenic gas-phase precursors and subsequent partitioning of the less volatile products into the particle phase. The current number is that, on a global scale, SOA would represent around 60% of the overall OA (Kanakidou et al., 2005). However, a recent global mass-balance estimation for the removal of volatile organic compounds (VOC) suggests that this number could under-predict SOA production rates by as much as an order of magnitude (Goldstein and Galbally, 2007). Recent field measurements in urban locations are also in support of a larger share, indicating that SOA is the dominant fraction of OA, with amounts considerably greater than model predictions (Heald et al., 2005; Volkamer et al., 2006). These observations point towards serious deficits in our current comprehension of the chemical nature of SOA and its formation mechanisms. The reasons for our insufficient understanding of SOA may result from a number of potential causes including missing SOA precursors, unconsidered SOA formation pathways (e.g. cloud processing or heterogeneous reactions) and inaccurate representation of OA evolution (e.g. volatilisation of POA and multigenerational chemistry) (Carlton et al., 2009 and references therein). Without an accurate knowledge of organic aerosol sources, development of effective air quality control strategies intended to mitigate PM adverse health, visibility and climate outcomes is hampered.

In response, research has currently targeted various approaches enabling the identification of both primary and secondary sources, together with the quantification of their relative strengths. One approach to investigate primary sources of OA is the chemical mass balance (CMB) modeling used in conjunction with measurements of organic molecular markers (Schauer and Cass, 2000; Schauer et al., 1996, 2002; Watson et al., 1998). This approach draws upon highly specific organic species to estimate the contribution of identified emissions from major primary sources, such as biomass burning or vehicular emissions. On this basis, an overall SOA mass can be derived, defined as the residual amount of organic carbon remaining after apportionment of primary sources. One shortcoming of this technique is that it is unable to determine the precursors contributing to the measured SOA. For policy purposes, the knowledge of SOA precursors is of the utmost importance, allowing reduction of SOA concentrations through the decrease of its main precursors.

Some recent work has led to an approach to estimate the contribution of SOA derived from traditional individual biogenic and anthropogenic sources (Kleindienst et al., 2007). Kleindienst and co-workers conducted smog chamber experiments in which individual Volatile Organic Compounds (VOC), including isoprene, α-pinene, β-caryophyllene and toluene were irradiated in the presence of NO_x. These experiments enabled the determination of a set of organic markers specific to the aforementioned SOA precursors and provided the mass fraction of these markers (markers-to-SOA ratios). Assuming that these mass fractions are relevant to typical atmospheric conditions, they were used to compute SOA contributions to ambient aerosol. This approach was applied in studies in several locations including urban areas in the US (Kleindienst et al., 2007; Lewandowski et al., 2008; Stone et al., 2009) and forested sites in Europe (Kourtchev et al., 2009; Kourtchev et al., 2008). The results provide evidence that SOA derived from some individual VOC can account for a significant fraction of the ambient OA (e.g. 20-70% of OA – Kleindienst et al., 2007). However, this approach was typically applied on composite samples representative of extended periods of one week to one month (Lewandowski et al., 2008; Stone et al., 2009), preventing assessment of the impact of ambient conditions on SOA contributions. In addition, uncertainties associated with this method had never been considered explicitly.

This traditional split between SOA originating from light VOC and a non-reactive and non-volatile POA is currently becoming almost obsolete. Primary Organic Aerosol (POA) from biomass burning or motor vehicles includes a large fraction of semi-volatile species that may undergo photo-oxidation giving rise to low-volatility species that readily partition into particle phase, accounting for the majority of SOA (Donahue et al., 2006; Robinson et al., 2007). This process is supported by recent ambient measurements with Aerosol Mass Spectrometers (AMS) reporting high mass loadings of oxygenated organic aerosol (OOA) in young air masses downwind of anthropogenic sources (Volkamer et al., 2006). The oxidation chemistry of the main anthropogenic VOC that are traditionally incorporated in models as SOA precursors (i.e. light aromatics) cannot explain these observations, pointing to the contribution of SOA that originates from "untraditional" precursors. Laboratory experiments also support these observations, showing that photochemical aging of diluted emissions from diesel exhaust or biomass burning produces large amounts of SOA with physico-chemical properties (i.e. MS spectra and volatility) comparable with those of ambient SOA (Grieshop et al., 2009a, b; Robinson et al., 2007; Sage et al., 2008). Moreover, POA may also undergo further photo-oxidation reactions during atmospheric transport, which alter their original physico-chemical properties and give rise to a new fraction referred to as "oxidized primary organic aerosol" (OPOA). Such aging processes can equally affect the freshly formed secondary fraction of the OA, forming more oxidized and less volatile products (Alfarra et al., 2006; Camredon et al., 2010; Jimenez et al., 2009; Ng et al., 2006; Szmigielski et al., 2007). These processes transgress the traditional classification of the OA origins that considers a net split between primary and secondary fractions.

Investigations of the chemical nature of OA resulting from aging using molecular-level approaches are challenged by the lack of appropriate molecular markers and by the complexity of the OA composition containing tens of thousands of compounds (Hamilton et al., 2004; Hallquist et al., 2009).

Still, considerable progress has been made in the determination of the chemical nature of bulk OA. For example, laboratory studies have provided clear evidence of the formation of organosulfate compounds and of high-molecular weight multifunctional products (HUmic LIke Substances, HULIS) upon the photo-oxidation of isoprene or monoterpene precursors (Surratt et al., 2008; Surratt et al., 2007). Such entities were actually measured in the ambient aerosol in several studies conducted in forested and remote areas (Feczko et al., 2007; Hallquist et al., 2009 and references therein). Investigations of the chemical mechanisms leading to the formation of these compounds are underway. Yet, current hypotheses are that these mechanisms occur in the particle phase or in aqueous phase (i.e. cloud water or deliquescent aerosol) (Hallquist et al., 2009 and references therein). The formation of such species can result in chemically complex mixtures that account for a significant fraction of ambient OA. For example, the aggregate contributions from organosulfates and HULIS represent up to 47% of the organic matter in the K-puszta forested site (Kourtchev et al., 2009). Taken together, the results from the studies mentioned above reflect the complexity that faces accurate assessment of SOA, originating from a wide variety of precursors and resulting from several chemical formation pathways.

This paper is the second paper of a two-part series investigating the sources of organic aerosol during summertime in Marseille, a major French Mediterranean city. Results were obtained as part of the FORMES project during a 15-day intensive field campaign. These two papers capitalize on off-line measurements including determination of organic molecular markers, metals, ^{14}C, WSOC (water-soluble organic carbon), HULIS, OC/EC and major ions. This dataset offers the opportunity to provide a global insight into the organic aerosol characteristics and main sources. In the first paper entitled "Primary sources of $PM_{2.5}$ particles in an industrial Mediterranean city, Marseille", a CMB analysis is used to investigate the primary sources of the OA. It shows that 78% of the OC mass cannot be attributed to the main primary sources, pointing out a critical need for the characterization of this large fraction mainly attributed to SOA. This second paper addresses thereby three specific objectives: (1) Characterizing the overall properties of SOA through the investigation of its intrinsic isotopic fingerprint inferred from radiocarbon measurements (^{14}C), the latter providing a direct separation between fossil and non-fossil sources. (2) Assessing, using the marker-based approach developed by Kleindienst et al. (2007), the contribution of traditional SOA derived from the main hydrocarbon precursors to the overall OC budget. The time-resolved dataset of molecular markers obtained in this study offers a unique opportunity to evaluate the dependence of such SOA contributions upon ambient conditions, and to critically address the uncertainties associated with these estimations. (3) Highlighting the potential contributions from other secondary sources to OA, including SOA derived from unconsidered precursors and from untraditional processes. The paper closes with a refined source apportionment of the $PM_{2.5}$ mass including both primary and secondary fractions.

2 Methods

2.1 Site description, sample collection and general conditions

Sampling site description and general conditions are detailed in the companion paper and will only be briefly outlined here. Field measurement was conducted from 30 June to 14 July 2008, at an urban background site located in a downtown park "Cinq Avenues" (43° 18′20″ N, 5° 23′40″ E, 64 m a.s.l.) in Marseille. $PM_{2.5}$ collection was performed using high volume samplers (HiVol, Digitel DA80) operating at a flow rate of 30 $m^3\,h^{-1}$. The samples were collected onto 150 mm-diameter quartz fiber filters (Whatman QMA), pre-heated at 500 °C during 3 h. These samples were collected on a 12-h basis (5:30 to 17:30 UT, and 17:30 to 05:30 UT, total number of 30 samples), enabling a relatively well time-resolved characterization of the particulate matter. Six field blank samples were also prepared following the same procedure. Ancillary data including O_3, SO_2, NO_x and $PM_{2.5}$ 15min-averaged concentrations were furthermore measured with the standard equipment of the Air Quality Monitoring Network (ATMO-PACA), including a Tapered Element Oscillating Microbalance equipped with a Filter Dynamic Measurement System (TEOM-FDMS, Thermo Scientific) for $PM_{2.5}$.

During this sampling period, several meteorological conditions were encountered, representative of those prevailing during summertime in Marseille. They can be classified as follows: (1) land and sea breeze cycles associated with intense photochemical and aging conditions were mainly encountered in the first days of the study, (2) southern winds associated with relatively clean air masses from the Mediterranean Sea (NO_x free conditions), and (3) a composition of land/sea breeze with light Mistral. Wind speeds in these cases were generally below 5 $m\,s^{-1}$, except during some low pressure system episodes (with duration on the order of 24 h) accompanied with Mistral. The overall period was characterized by moderate $PM_{2.5}$ and PM_{10} levels (campaign average of 16 and 25 $\mu g\,m^{-3}$, respectively). Ozone, NO_x and SO_2 average concentrations were 35, 19, and 2.5 ppb.

2.2 OC/EC, WSOC, HULIS and major ion analysis

The carbonaceous content of HiVol samples were analyzed for EC and OC using a Thermo-Optical Transmission method on a Sunset Lab analyzer (Jaffrezo et al., 2005; Birch and Cary, 1996), following the NIOSH protocol (Schmid et al., 2001). This method includes 4 temperature steps up to 870 °C for the analysis of OC in 100% He, and 4 temperature steps up to 910 °C for the analysis of EC in 98% He +

2% O_2. At the end of each analysis an automatic internal calibration is performed by using a known volume and a fixed concentration of methane (5% CH_4; 95% He). Further, an external calibration is conducted 3 times per analyzing day with a sucrose standard (42.07 µg C cm^{-2}).

Sample fractions of 11.34 cm^2 were extracted into 15 mL of ultrapure water by 30 min short vortex agitation, in order to analyze major ionic species (NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-}, and oxalate), water-soluble organic carbon (WSOC) and Water-Soluble HUmic LIke Substances ($HULIS_{WS}$). Sample analysis of major ionic species was performed using ion chromatography, as described in Jaffrezo et al. (1998). The WSOC was quantified with an OI Analytical 700 TOC (total organic carbon) analyzer using persulphate oxidation at 100 °C of the organic matter, followed by CO_2 quantification with a non-dispersive infrared spectrophotometer (Jaffrezo et al., 1998).

Water-soluble HULIS ($HULIS_{WS}$) analysis was performed on the water extracts following the method described in Baduel et al. (2009, 2010). The $HULIS_{WS}$ fraction is extracted from the other WSOC by adsorption onto DEAE resin, and its quantification is performed with a TOC analyser. The samples are loaded on a DEAE column (GE Healthcare®, HiTrapTM DEAE FF, 0.7 cm ID×2.5 cm length) without any preacidification. After this concentration step, neutral compounds, mono- and di-carboxylic acids are eluted with 12 mL of a solution of NaOH 0.04 M. Finally, the fraction including polycharged compounds ($HULIS_{WS}$) is eluted using a high ionic strength solution of NaCl 1 M. This poly-carboxylic acid fraction is collected and measured for its carbon content is quantified as mentioned above. Computation of $HULIS_{WS}$ concentrations in the atmosphere takes into account the extraction efficiencies of the DEAE resin, as well as field blank concentrations (Baduel, 2010; Baduel et al., 2009, 2010). $HULIS_{WS}$ concentrations determined in field blanks never accounted for more than 3% of $HULIS_{WS}$ in real samples of this series.

2.3 ^{14}C analysis

Radiocarbon measurements were conducted on HiVol quartz filter fractions (∼40 cm^2) using ARTEMIS Accelerator Mass Spectrometry, at Saclay (CNRS-CEA-IRD-IRSN, France). Each sample is first packed into a prefired quartz tube containing CuO and Ag powder. The tube is combusted at 850 °C in a muffle furnace for 4 h. Carbon dioxide (CO_2) is collected and purified before its conversion into graphite by hydrogen reduction at 600 °C using Fe catalyst. The modern fraction (f_m) is determined as the ratio of $^{14}C/^{12}C$ in aerosol sample to $^{14}C/^{12}C$ in the NBS Oxalic Acid standard (NIST-SRM-4990B). In order to account for the thermonuclear weapon tests of the late 1950s and early 1960s that increased the radiocarbon content of the atmosphere (Levin et al., 1985), the modern fraction (f_m) is divided by a ratio of 1.1 to obtain the real contemporary fraction (f_C) (Levin and Hesshaimer, 2000). This corrected value is subsequently subtracted from one to obtain the fossil fraction (f_f).

2.4 Characterization of SOA markers

Quantitative analysis of SOA markers was performed by an Electron Ionisation GC/MS (EI-GC/MS) approach adapted from the technique employed by El Haddad et al. (2009, 2011) to analyse primary organic markers. Prior to extraction, filters are spiked with known amounts of two isotope-labelled standards: tetracosane-d50 and cholesterol-d6. Organic species are extracted from the filters with a dichloromethane/acetone mixture (1/1 v:v) using an accelerated pressurized solvent extraction device at 100 °C and 100 bar (ASE, Dionex 300). Extracts are then reduced to a volume of 500 µL using a Turbo Vap II concentrator. During the concentration process, 1 mL of acetonitrile is added to the extracts in order to obtain a 500 µL extract in acetonitrile, acetonitrile being less volatile than the mixture dichloromethane/acetone (1:1). A 100 µL fraction of the extract is subjected to silylation derivatization for 2 h at 70 °C using 100 µL of N,O-bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide (BSTFA) with 10% trimethyl-chlorosilane which convert hydroxyl groups to trimethylsilyl groups (TMS). Aliquots of 2 µL are then immediately analysed by GC/MS using the same conditions as detailed in El Haddad et al. (2009). The GC/MS system consists in a Thermo Trace GC chromatograph interfaced to a Polaris Q ion trap mass spectrometer fitted with an external ionisation source (70 eV). The chromatographic separation is accomplished on a TR-5MS capillary column (Thermo Electron, 30 m×0.25 mm i.d.×0.25 µm film thickness). Data is recorded in the full scan mode in the mass range m/z 50–500. Field blank filters are also treated with the same procedure (El Haddad et al, 2011). None of the target compounds are detected in these field blanks.

In the absence of native standards for most SOA markers, their identification is based on the interpretation of their EI mass spectrum and comparison with previously reported MS data for these compounds (Claeys et al., 2004a, b, 2007; Jaoui et al., 2005; Kleindienst et al., 2007; Kourtchev et al., 2009). Table 1 summarizes the interpretation of EI mass spectra of SOA markers resulting from isoprene, α-pinene and β-caryophyllene photo-oxidation. EI mass spectra are also presented in Figs. 1 and S1 in the Supplement, for α-pinene and isoprene oxidation products, respectively.

The analysis of EI spectra of TMS derivatives involves recognition of characteristic ions resulting from particular fragmentation mechanisms. For example, the molecular ions of TMS derivatives often lose a methyl radical which yields an abundant fragment at $[M\text{-}15]^+$. This fragment generally allows to infer the derivative molecular weight (MD), which corresponds to MD = MW+72n(OH), where MW is the compound molecular weight and n(OH) is the total number of derivatised (–OH) and (–COOH). Characteristic fragments of silylated mono-carboxylic acids include m/z 117

Table 1. EI MS response of SOA markers TMS derivatives. Between brackets are the relative intensities of the fragments. In bold character are the ions selected for the identification and the quantification of the organic compounds.

				Derivatives major ions										
products	Ret. time (min)	Comps. MW ($g\,mol^{-1}$)	TMS Deriv. MW ($g\,mol^{-1}$)	M-CH_3•	M-CO -CH_3•	M -TMSOH -CH_3•	M-$COOSiMe_3$•	M-$CH_2COOSiMe_3$•	M-TMSOH-CO -CH_3•	M -TMSOH -2CO -CH_3•	M-TMSOH -$(CH_3)_2SiO$ -CH_3•	m/z 117†	m/z 129†	m/z 147†	m/z 149†
2-MGA[b‡]	14.20	120	336	m/z 321 (4)	m/z 293 (11)	–	m/z 219 (81)	–	m/z 203 (52)	–		16	48	100	38
2-MT1[c‡]	18.55	136	424	–	–	–	–	–	–	–	–	40	58	48	–
2-MT2[c‡]	18.92	136	424	–	–	–	–	–	–	–	–	40	58	48	-
A1[d∗‡]	19.68	148	364	m/z 349 (16)	–	**m/z 259** (23)	–	–	m/z 231 (31)	-	**m/z 185** (73)	–	–	100	32
A2[d§]	20.28	172	316	m/z 301 (4)	–	–	–	–	–	–	–	–	22	28	–
A3∗[d]	20.36	176	392	**m/z 377** (19)	–	m/z 287 (19)	–	–	m/z 259 (13)	–	**m/z 213** (55)	–	–	100	35
A4[d§‡]	20.58	174	318	**m/z 303** (14)	–	–	–	m/z 187 (28)	**m/z 185** (46)	**m/z 157** (82)	–	–	28	38	18
A5[d§‡]	22.63	188	332	**m/z 317** (16)	–	–	–	m/z 201 (12)	**m/z 199** (23)	–	–	–	–	49	21
A6[d§‡]	22.72	174	318	**m/z 303** (20)	**m/z 275** (18)	m/z 213 (34)	m/z 201 (9)	–	m/z 185 (74)	–	–	–	–	28	16
A7[d+‡]	22.99	204	420	**m/z 405** (30)	–	–	–	–	**m/z 287** (46)	–	–	–	–	100	34
PNA[a]	19.05	184	256	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
PA[a‡]	21.58	182	330	**m/z 315** (13)	–	–	–	–	–	–	–	–	64	–	–
C[e‡]	26.95	254	398	**m/z 383** (31)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100	–

Isoprene oxidation products: 2-MGA=2-methylglyceric acid; 2-MT1=2-Methylthreitol; 2-MT2=2-Methylerythritol. **α-Pinene oxidation products:** A1=3-hydroxyglutaric acid; A2=3-(2-hydroxyethyl)-2,2-dimethylcyclobutane carboxylic acid; A3=3-hydroxy-4,4-dimethylglutaric acid; A4=3-acetylglutaric acid; A5=3-acetyladipic acid; A6=3-isopropylglutaric acid; A7=3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic; PNA=pinonic acid; PA=pinic acid. **β-Caryophyllene oxidation product:** C=β-caryophyllenic acid.
Identification notes: [a] Characterized by analysis of authentic standards. [§] Structures proposed by Jaoui et al. (2005) upon chemical ionisation-GC/MS analysis. * Identified by Claeys et al. (2007) by EI-GC/MS analysis of synthesized authentic standards. [+] Identified by Szmigielski et al. (2007). Quantification notes: [a] Quantified by analysis of authentic standards. [b], [c], [d] and [e]: quantification of the organic compounds is based on the response factors of surrogate standards: [b] glyceric acid (major ions: 307 (5), 217 (7) 189 (61)), [c] threitol (major ions: m/z 320 (9), m/z 307 (14), m/z 293 (10), m/z 217 (98), m/z 205 (20), m/z 189 (17), m/z 147 (100), m/z 117 (18)), [d] malic acid (major ions: m/z 335 (6), m/z 307 (26), m/z 245 (19), m/z 223 (30), m/z 217 (10), m/z 189 (16)) and [e] pinic acid. Response factors [arbitrary units] of glyceric acid, threitol, malic acid, pinonic acid and pinic acid are 0.95, 1.6, 1.3, 0.81 and 0.71, respectively.
MS spectra notes: [†] m/z 117 $[OCO\text{-}Si(CH_3)_3]^+$; m/z 129 $[CH_2{=}CH\text{-}CO\text{-}O{=}Si(CH_3)_2]^+$; m/z 147 $[(CH_3)_3Si\text{-}O{=}Si(CH_3)_2]^+$; m/z 149 $[(CH_3)_2Si{=}O\text{-}Si(CH_3)_2\text{-}OH]^+$; m/z 217 $[CH2{=}CH\text{-}COO\text{-}(Si(CH_3)_3)_2]^+$ [‡] present other major ions:
I – 2-MGA: m/z 189 $[M\text{-}CH_4\text{-}CO\text{-}CH_2OSi(CH_3)_3^\bullet]^+$ (18) II – 2-MT: m/z 277 $[M\text{-}CH_4\text{-}CO\text{-}CH_2OSi(CH_3)_3^\bullet]^+$ (18); **m/z 219** $[(CH_3)_3Si\text{-}OCH_2C(CH_3){=}O\text{-}Si(CH_3)_3]^+$
III – A1: m/z 333 $[M\text{-}CH_4\text{-}CH_3^\bullet]^+$ (9); 169 $[M\text{-}2((CH_3)_2SiO)\text{-}CH_4\text{-}CH_3^\bullet]^+$ (31); m/z 95 $[M\text{-}3((CH_3)_2SiO)\text{-}CH_4\text{-}CH_3^\bullet]^+$ (49)
IV – A4: **m/z 111** $[M\text{-TMSOH-}(CH_3)_2SiO\text{-CO-}CH_3^\bullet]^+$ (100)
V – A5: **m/z 125** $[M\text{-TMSOH-}(CH_3)_2SiO\text{-CO-}CH_3^\bullet]^+$ (51)

VI – A6: m/z 259 $[M\text{-}CH_4\text{-CO-}CH_3^\bullet]^+$ (18); **m/z 229** $[M\text{-}(CH_3)_2SiO\text{-}CH_3^\bullet]^+$ (54); **m/z 173** $[M\text{-CO-COOSi}(CH_3)_3^\bullet]^+$ (51); **m/z 173** $[M\text{-}C_3H_6\text{-COOSi}(CH_3)_3^\bullet]^+$ (51); **m/z 111** $[M\text{-TMSOH-}(CH_3)_2SiO\text{-CO-}CH_3^\bullet]^+$ (100)

VII – A7: m/z 333 $[M\text{-}C_3H_8\text{-CO-}CH_3^\bullet]^+$ (9); m/z 245 $[M\text{-}C_3H_6\text{-TMSOH-CO-}CH_3^\bullet]^+$ (24); m/z 243 $[M\text{-}C_3H_8\text{-TMSOH-CO-}CH_3^\bullet]^+$ (18); **m/z 213** $[M\text{-TMSOH-}(CH_3)_2SiO\text{-CO-}CH_3^\bullet]^+$ (64); m/z 204 $[CH_2\text{-COO-}(Si(CH_3)_3)_2]^{\bullet+}$ (26); m/z 169 $[M\text{-TMSOH-}(CH_3)_2SiO\text{-}C_3H_8\text{-CO-}CH_3^\bullet]^+$ (26); m/z 83 $[C_6H_{11}]^+$ (58); m/z 69 $[C_5H_9]^+$ (36)

VIII – PNA: **m/z 171** $[M\text{-}CH_2CHCOCH_3\text{-}CH_3^\bullet]^+$ (32); m/z 97 $[M\text{-}CH_2CHCOCH_3\text{-}(CH_3)_2SiO\text{-}CH_3^\bullet]^+$ (13)

IX – PA: m/z 240 $[M\text{-TMSOH}]^{\bullet+}$ (20); **m/z 196** $[M\text{-TMSOH-CO-}CH_4]^{\bullet+}$ (11); m/z 171 $[M\text{-}CH_2CHCOOSi(CH_3)_3\text{-}CH_3^\bullet]^+$ (58);); m/z 157 $[M\text{-}CH_2CHCH_2COOSi(CH_3)_3\text{-}CH_3^\bullet]^+$ (34); m/z 83 $[M\text{-}CH_2CHCH_2COOSi(CH_3)_3\text{-}(CH_3)_2SiO\text{-}CH_3^\bullet]^+$ (26)

X – C: **m/z 398** $[M^\bullet]^+$ (7); **m/z 309** $[M\text{-}(CH_3)_2SiO\text{-}CH_3^\bullet]^+$ (10)

that arises from α-cleavage and m/z 129 resulting from γ-cleavage and subsequent methane loss. In contrast, derivatives of compounds bearing alcoholic moieties generally exhibit a fragment ion at m/z 103 ($[CH_2{=}O\text{-}SiMe_3]^+$) (Rontani and Aubert, 2004). However, the TMS-derivatisation technique does not allow to distinguish between alcoholic and carboxylic hydroxyl groups in the same molecule (Jaoui et al., 2005), which are present in some of the multifunctional molecular markers under study. The presence of several TMS groups in the same compound can undergo uncharacteristic EI fragmentations involving the interaction between the groups. These interactions primarily occur through five- to eight-membered ring transition (Rontani and Aubert, 2004). Thus, they are influenced by the compound chain length and enhanced in the case of organic compounds with four to eight carbon numbers. Fragment ions resulting from these interactions include, among others, m/z 147, m/z 149, $[M\text{-}31]^+$, $[M\text{-}105]^+$ and $[M\text{-}131]^+$. Nevertheless, a constant fragmentation pattern characteristic of the functional groups within the target molecules cannot be established. This complicates the EI-MS data interpretation and special care has to be taken when assigning the molecular structures in such cases.

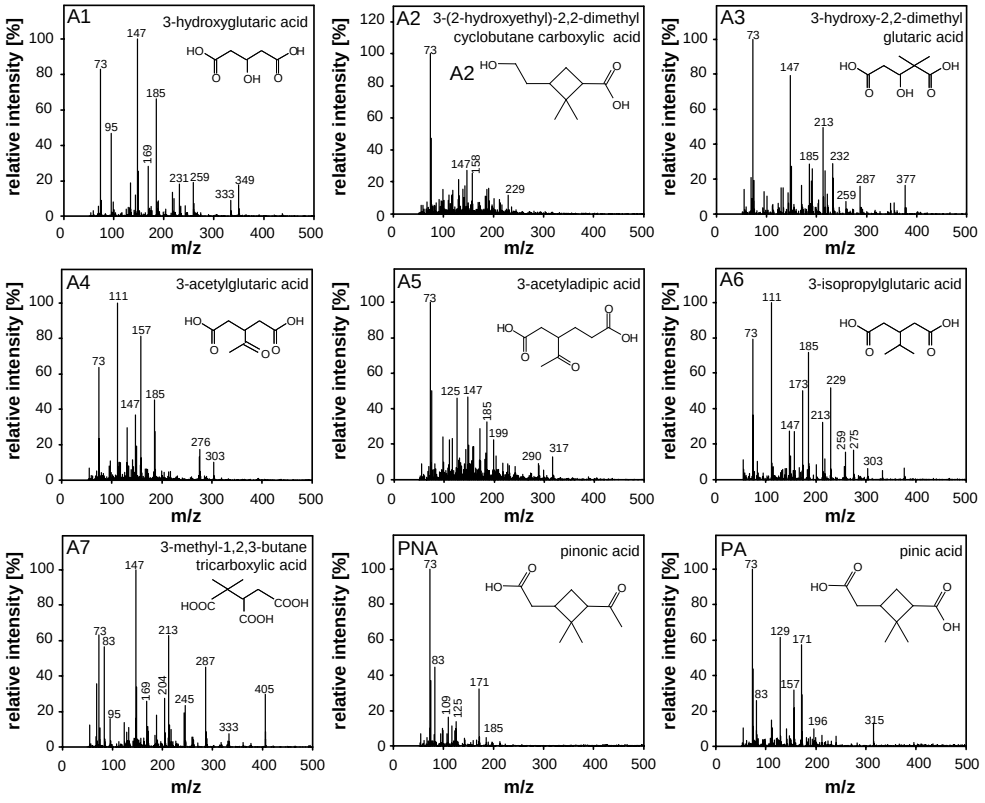


Fig. 1. EI mass spectra for TMS derivatives of α-pinene SOC markers, for which the chemical structures are also shown. Mass spectra analysis are reported in Table 1 and discussed in the text.

On the basis of the MS spectra interpretation, 13 SOA markers have been identified (Table 1): three compounds previously identified as isoprene SOA markers are detected, including 2-methylglyceric acid (2-MGA) and the two 2-methyltetrols diastereoisomers: 2-methylthreitol (2-MT1) and 2-methylerythritol (2-MT2). These markers were initially detected in ambient $PM_{2.5}$ collected from the Amazonian rainforest (Claeys et al., 2004a) and subsequently used to trace the photo-oxidation of isoprene in the atmosphere (Kourtchev et al., 2009; Kourtchev et al., 2008; Stone et al., 2009 and references therein).

In addition to pinic (PA) and pinonic (PNA) acid for which authentic standards are available, seven multifunctional markers of α-pinene SOA are identified (A1–A7) in our samples. 3-hydroxyglutaric acid (A1) and 3-hydroxy-4,4-dimethylglutaric acid (A3) are identified by comparing their spectra with those reported in Claeys et al. (2007). The latter study identified these two compounds using EI-MS analysis of synthesised standards. The C_8-tricarboxilic acid (A7) is identified by comparing its spectra with that reported in Szmigielski et al. (2007). This compound was at first erroneously assigned to 3-carboxyheptanoic acid (Jaoui et al., 2005) and to 2-hydroxy-4-isopropyladipic acid, based on EI mass spectra of synthesised isomeric compound (Claeys et al., 2007). However Szmigielski et al. (2007) confirmed its structure as 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic by comparing its gas and liquid chromatographic behaviors and MS characteristics with those of a synthesized reference (Szmigielski et al., 2007). 3-(2-hydroxyethyl)-2,2-dimethylcyclobutane carboxylic acid (A2), 3-acetylglutaric acid (A4), 3-acetyladipic acid (A5), and 3-isopropylglutaric acid (A6) were tentatively identified by examining their EI-MS spectra fragmentation pattern (Table 1). The structures of these compounds were reported in Jaoui et al. (2005), in a study that used a multiple derivatisation method in conjunction with Chemical Ionisation MS (CI-MS) and EI-MS analysis for the identification of monoterpene SOA markers. It should be noted that compounds A1 to A7 were also observed in laboratory irradiation experiments of other terpenes (β-pinene and d-limonene) in presence of NO_x (Jaoui et al., 2005) and are therefore not fully specific of α-pinene reaction products. Finally, β-caryophyllinic (C) acid is observed in our samples and identified as a marker for β-caryophyllene SOA (Jaoui et al., 2007).

Quantification of SOA markers is based on the responses of their predominant MS fragments (in bold character, Table 1). The quantification of PA and PNA is achieved using their authentic standards (Table 1). The other SOA markers, for which no authentic standard are available, are quantified using the response factor of compounds with analogous

chemical structures, specified in the footnotes to Table 1. Glyceric acid and threitol were used for the quantification of 2-methylglyceric acid and 2-methyltetrols, respectively. Compounds A1–A7 derived from α-pinene oxidation were quantified using the response factor of malic acid. Finally, pinic acid was used as a surrogate standard for the quantification of β-caryophyllinic acid. The quantification approach applied here is equivalent to those applied in previous molecular markers/SOA apportionment studies (Fu et al., 2009; Stone et al., 2009) but different from that applied in the study by Kliendienst et al. (2007) where marker-to-SOC ratios were determined. Consequently, special care has to be considered when comparing concentration results derived from studies that use different surrogate standards. Systematic biases associated with the use of surrogate calibration is estimated to be within a factor of 2, based on the differences observed among the response factors of the authentic standards (Table 1). Relative standard deviation of the concentrations based on duplicate analysis is between 5 and 15%.

2.5 Measurements of isoprene and its gas phase oxidation products

In addition to aerosol sampling, HS-PTRMS (High Sensitivity Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer, Ionicon Analytic, (Lindinger et al., 1998)) was deployed during our field study in order to quantify VOC and oxygenated VOC with a special focus on isoprene and its gas-phase oxidation products. Briefly, HS-PTRMS consists of a discharge ion source that produces H_3O^+ ions, a drift-tube reactor, in which the proton-transfer reactions between H_3O^+ and VOC take place, and a quadrupole mass spectrometer that detects the resulting product ions. In general, the product ion of a given VOC having a molecular mass M will be detected by the HS-PTRMS at M+1 amu, corresponding to $VOCH^+$. Because of the quadrupole resolution, VOC isomers cannot be distinguished. The quantification of these VOC is based on proton-transfer rate coefficients that were computed by Zhao and Zhang using quantum chemical methods (Zhao and Zhang, 2004).

HS-PTRMS measurements of isoprene detected at m/z 69 have been inter-compared in a great number of studies (de Gouw and Warneke, 2007 and references therein). Regardless of the presence of multiple interferences (i.e. methylbutanals, pentenols and furans), HS-PTRMS measurements of isoprene have compared well against alternative techniques (agreement within 20%) in a variety of conditions, including those impacted by industrial emissions (Kuster et al., 2004), fresh and aged urban emissions (de Gouw et al., 2003), and aged forest fire emissions (de Gouw and Warneke, 2007). Methylvinylketone (MVK) and methacrolein (MACR) are derived from the atmospheric oxidation of isoprene, and both are detected at m/z 71. They cannot be separated by HS-PTRMS, but inter-comparisons have shown that the HS-PTRMS measurement can be regarded as a sum measurement (de Gouw and Warneke, 2007 and references therein). As in the case of isoprene, HS-PTRMS measurements of MVK and MACR have compared well versus alternative techniques (de Gouw and Warneke, 2007 and references therein).

Temporal variation of isoprene (m/z 69) and its oxidation products, MACR+MVK (m/z 71) during our study are reported in Fig. S2, in the supporting information. Isoprene concentrations show strong diurnal variations that correlate well with ambient temperature (see Fig. S2, first panel). Such observation implies that biogenic sources of isoprene that predominate during daytime largely govern those of its potential interfering compounds. Concentrations of MACR+MVK follow a trend similar to that of isoprene, with higher concentrations during daytime (Fig. S2, second panel). Consequently, HS-PTRMS m/z 69 and m/z 71 attributions to isoprene and MVK+MACR, respectively, can be inferred with a good level of confidence.

3 Contemporary Secondary Organic Carbon (SOC)

In the companion paper (El Haddad et al., 2011), a CMB analysis is performed to estimate the contribution from primary sources. The model considers the major anthropogenic and biogenic sources including vehicular emissions, industrial emissions, biomass burning, natural gas combustion, and vegetative detritus. The aggregate contributions from these sources account for 22% on average of the overall OC mass balance. From this CMB source apportionment exercise, an upper limit of secondary OC can be inferred by equating it to the difference between the total OC ambient concentration and the sum of the modeled primary source contributions. This secondary OC can thus be estimated to contribute to 78% of the total OC. It shall be noted that CMB approach implicitly considers the conservation of primary organic markers-to-OC ratios from the sources to the receptor site. From a conceptual point of view, CMB approach apportions the whole mass of carbon emitted by primary sources regardless of its chemical state (reacted or un-reacted). Consequently, SOC is treated by the CMB approach as an increase of the carbon mass caused by the oxidation processes of volatile and semi-volatile organic compounds.

In the companion paper, we discuss the photochemical decay of molecular markers such as hopane homologues, showing that such decay does not significantly alter the CMB estimates of the total primary OC (El Haddad et al., 2011). It is also shown that sampling artifacts and unaccounted primary sources only appear to marginally influence the amount of un-apportioned OC. Therefore, this significant amount of un-apportioned OC (i.e. 78% of the total OC on average) is mostly attributed to secondary organic carbon. This assumption is supported by the good correlation between un-apportioned OC and the water soluble OC (WSOC) ($R^2 = 0.87$, $n = 25$), the latter being commonly associated with

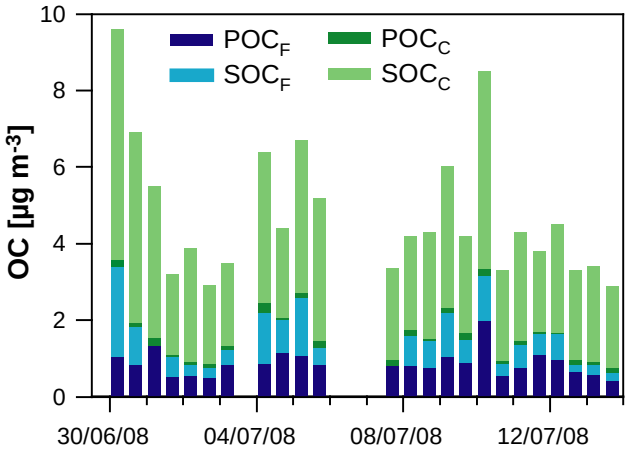


Fig. 2. Time series of ambient organic carbon source estimates. Sources are classified according to the OC origins: primary vs. secondary and fossil vs. contemporary, using CMB modelling and radiocarbon data. In the context of the overall OC mass balance, POC_F, SOC_F, POC_C and SOC_C contribute on average for 19.4%, 17.6%, 2.5% and 60.5%, respectively.

SOC. For convenience reasons and because it is not possible to assess quantitatively the biases induced by implicit uncertainties underlying CMB analyses, the CMB un-apportioned OC will be considered in the following sections as a surrogate of SOC and will be referred to as CMB-SOC fraction.

Another approach for addressing source attribution is through measurements of the radiocarbon content of carbonaceous aerosol (^{14}C) that enable a direct and quantitative distinction between fossil and non-fossil (contemporary) sources (Bench, 2004; Tanner et al., 2004). Combining radiocarbon data and CMB results enables to gain additional insights into the origins of the particulate carbon, including primarily its secondary fraction. The radiocarbon measurement apportions the fossil (TC_F) and contemporary (TC_C) fractions of carbon (EC+OC) that can be oxidized at 850 °C under oxygen. With this in mind, primary carbon (OC and EC) apportioned by the CMB is classified into two categories, as having contemporary or fossil origins. The primary contemporary carbon (PC_C) originates from biomass burning and vegetative detritus whereas the primary fossil carbon (PC_F) originates from vehicular emissions, industrial emissions, and natural gas combustion.

EC, contributing on average to 22% of the total carbon, can be explained almost entirely by primary fossil sources, mainly vehicular emissions. This is in agreement with results from previous source apportionment studies conducted in European remote sites and in urban areas in the US, which suggest a summertime share of fossil-derived EC well above 90% (Gelencser et al., 2007; Ke et al., 2007). OC can also be divided into the following basic classes: fossil CMB-primary OC (POC_F), contemporary CMB-primary OC (POC_C), and the CMB un-apportioned OC considered as a surrogate of SOC. The latter fraction is subdivided into two subcategories: contemporary secondary OC (SOC_C) and fossil secondary OC (SOC_F), following Eqs. (1) and (2):

$$SOC_C = TC_C - PC_C \quad (1)$$

$$SOC_F = TC_F - PC_F \quad (2)$$

It is worthwhile to note that these two fractions are conceptually equivalent to the CMB-SOC fraction. Subsequently, they are subjected to the same type of uncertainties resulting from the CMB analysis. On the one hand, since the major primary sources considered by the CMB model are essentially of fossil origin (vehicular emissions and industrial emissions) during the period of our study, uncertainties associated with the CMB model (i.e. profile selection and photochemical decay of primary markers) will majorly affect the SOC_F fraction. On the other hand, the SOC_C fraction could comprise small contributions from unconsidered primary biogenic OC, including contributions from primary marine OA (PMOA) whose estimation remains among the least constrained. Based on the Na^+ concentrations and the Na^+-to-OC ratios provided by Russell et al. (2010) for emissions from ocean bubble bursting, the contribution of PMOA can be roughly estimated at less 0.1 µg C m^{-3} or 2.3% of the total OC mass (or 3.8% of the SOC_C fraction – see discussion below). Overall, SOC_C and SOC_F fractions can be regarded, consequently, as upper limits for the mass concentrations of the SOC from contemporary and fossil origin, respectively.

Figure 2 presents the temporal series of OC mass balance resulting from the integrated source apportionment approach described above. From there, it is possible to evaluate the relative importance of primary versus secondary and anthropogenic versus biogenic sources to the total OC mass. The total fossil OC contributes on average to 37% of OC mass (1.7 µg C m^{-3}), of which 53% (0.9 µg C m^{-3}) is of primary origin and 47% (0.8 μg C m^{-3}) is of secondary origin. This last fraction can most probably be attributed to SOA formation from anthropogenic sources. Such apportionment agrees with previous ambient data indicating substantial new OA formation downwind of main anthropogenic sources (Heald et al., 2005; Volkamer et al., 2006). Unlike EC, organic carbon is dominated by contemporary sources that account for 63% on average of the OC mass (2.7 µg C m^{-3}), consistent with previous ^{14}C summertime measurements conducted in European remote sites and urban areas in the U.S. (Hodzic et al., 2010). Not unexpectedly, the relative share of the summertime contemporary POC is virtually negligible, contributing on average to 3% of the total OC (0.13 µg C m^{-3}). The most striking feature is that contemporary SOC establishes the major contribution during the entire period of study, ranging between 48 and 71% of the total OC (average of 60% or 2.5 µg C m^{-3}). As a comparison, this fraction accounts on average for 77% of the secondary carbon (CMB-SOC). Since SOC_c is mainly formed from processing of biogenic precursors, this represents a very large share for PM

collected at a site located in a dense urban area. Such a result supports other summertime source apportionment studies that evidenced the high proportion of SOA and pointed towards the predominance of biogenic SOA (Gelencser et al., 2007). In view of these observations, the SOA of biogenic origin in our samples is further explored in the next sections through the markers of some of the key biogenic precursors.

4 Traditional biogenic SOC

Contributions of SOC from biogenic precursors (isoprene, α-pinene, and β-caryophyllene; referred to as "traditional biogenic SOC") to the ambient OC mass can be estimated using the marker-based approach developed by Kleindienst et al. (2007). This approach consists of converting the measured concentrations of marker compounds derived from a given precursor hydrocarbon (HC) into a SOC concentration ($[\mathrm{SOC}]_{\mathrm{HC}}$), using the laboratory-generated mass fractions of the same markers ($f_{\mathrm{SOC,HC}}$) determined by Kleindienst et al. (2007). $[\mathrm{SOC}]_{\mathrm{HC}}$ can be subsequently calculated as follows:

$$[\mathrm{SOC}]_{\mathrm{HC}} = \frac{\sum_{i}^{J}[M]_i}{f_{\mathrm{SOC,HC}}} \quad (3)$$

where $[M]_i$ is the concentration of the marker i and J is the total number of markers derived from the hydrocarbon HC. The set of markers used for the apportionment is reported in Table 1. These include: 2-methylglyceric acid (2-MGA), 2-methylthreitol (2-MT1) and 2-methylerythritol (2-MT2) as isoprene SOC markers; pinonic acid, pinic acid and A1-A7 compounds as α-pinene SOC markers; and β-caryophyllinic acid as β-caryophyllene SOC marker. The $f_{\mathrm{SOC,HC}}$ factors are 0.155±0.039 for isoprene, 0.231±0.111 for α-pinene and 0.0230±0.0046 for β-caryophyllene (Kleindienst et al., 2007).

The contributions assessed using this approach (Table 2) must be regarded as estimates since they are based on the use of a single value for $f_{\mathrm{SOC,HC}}$ that clearly cannot fully capture the complexity of tropospheric radical-driven chemical mechanisms, the wide range of compounds introduced in the troposphere, and the myriad of potential meteorological conditions (RH, T, $J_{\mathrm{NO_2}}$ ...). Furthermore, the concept of the source apportionment approach used here is retrospective in the sense that the SOC mass is reconstructed from the concentration of supposedly-conservative specific markers, while any of their further reactions would yield an underestimation of the SOC mass. At present, there is a real paucity of data regarding the chemical stability of the markers used here (Kessler et al., 2010). Nevertheless, because clearly better techniques are currently lacking, we will base our discussion on estimates computed using this approach. In addition, this will allow a direct comparison of our results with published data.

4.1 Isoprene SOC

4.1.1 Average contributions

The contribution from isoprene SOC is estimated by the mean of three markers: 2-methylglyceric acid (2-MGA) and the two diastereoisomers, 2-methylthreitol (2-MT1) and 2-methylerythritol (2-MT2), collectively known as 2-methyltetrols (2-MT). 2-methyltetrols are generated in the atmosphere upon isoprene photo-oxidation, while 2-methylglyceric acid is formed by further oxidation of methacrolein, a major gas phase oxidation product of isoprene (Carlton et al., 2009 and references therein). The presence of these markers has been confirmed in a number of studies spanning a wide range of biogenically-influenced environments (Carlton et al., 2009). Atmospheric concentrations of 2-methyltetrols reported in these studies are in the range of 0.02–365 ng m^{-3}, with the highest concentrations measured during summer in Research Triangle Park (NC, USA), a suburban site in the Southeastern USA. In Marseille, 2-methyltetrol concentrations range between 0.02 and 13 ng m^{-3} with an average of 1.9 ng m^{-3} (Table 2), falling towards the low end of concentration ranges previously reported (Carlton et al., 2009 and references therein). The excellent correlation ($R^2 = 0.98$, $n = 26$) observed between the concentrations of the two diastereoisomers is consistent with their formation through the same process (Fig. 4). The mass concentration ratio 2-MT2-to-2-MT1, inferred from the slope of the linear regression between the two diastereoisomers, is 2.8, in agreement with data from Ion et al. (2005). With regards to 2-methylglyceric acid, its ambient concentrations range in our case between 0.027 and 5.9 ng m^{-3}, falling within the range of concentrations reported for other European sites (Ion et al., 2005; Kourtchev et al., 2009; Kourtchev et al., 2008). Using the sum of marker concentrations and the laboratory-derived $f$soc value, contribution of isoprene SOC is estimated at 0.024 µg m^{-3}. Expressed as percentage contribution to the $PM_{2.5}$ OC, isoprene SOC represents, on average, 0.58% (Table 2), which is one to two order of magnitude lower than contributions found in urban background sites in the Midwestern US (Lewandowski et al., 2008; Stone et al., 2009). In contrast, our results compare well with those reported in a study conducted in the Los Angeles Air Basin (Stone et al., 2009; Table 2).

4.1.2 Insights into isoprene chemistry

Figure 3 presents the temporal trends of concentrations for isoprene (12h average) and isoprene SOC markers (i.e. 2-methylglyceric acid and 2-methyltetrols). Unlike previous findings reported in biogenic OA studies in forested sites (Ion et al., 2005; Kourtchev et al., 2008), isoprene SOC markers do not display a diurnal variation during the period of study. It seems that the regional transport and the variability of the sources and the air mass origins overwhelm the local

Table 2. Average concentrations and concentration range (min-max) of particulate biogenic major oxidation products measured in $PM_{2.5}$ from Marseille during 2008 summer period compared to other studies from contrasted areas. Also reported are the contributions [%] to OC mass from primary sources, isoprene SOC, α-pinene SOC, β-caryophyllene SOC and the OC fraction that is not attributed to these sources (other-SOC).

	This study (July)	Urban Midwestern US 1 (July)[a]	Urban Midwestern US 2 (July)[b]	Urban Los Angeles US (July)[b]	Forested site Germany (July)[c]	High arctic (winter-summer)[d]
			Main SOC markers [ng m^{-3}]			
2-MGA	1.8 (0.03–5.9)	21.5	nd	nd	2.4	0.194
2-MT	1.9 (0.02–13)	86	35.1	6.35	16.1	0.032
A1	3.5 (0.26–14)	45.3	17	19	4.8	0.471
A7	5.1 (0.33–18)	24	1.9	3.4	5.2	0.647
PNA	15 (1.6–34)	3.6	6.7	10.4	nd	0.069
PA	4.5 (0.82–12)	2.6	3.4	6.7	3.0	0.514
C	0.27 (0.01–1.1)	3.5	1.2	1.8	nd	0.120
			Contribution to OC [%]			
Total primary OC	22 (13–31)	36	40	21	3.6	nd
Isoprene SOC	0.58 (0.10–2.5)	25	7	0.7	2.5	0.78
$\alpha-$pinene SOC	3.4 (0.6–8.5)	19	5.9	2.8	2.4	2.54
β-caryophyllene SOC	0.25 (0.05–0.89)	5.5	1.7	1.2	nd	1.73
other-SOC[†]	74 (65–85)	14	45	74	91.5	95

nd: not determined
Isoprene oxidation products: 2-MGA=2-methylglyceric acid and 2-MT=2-Methylthreitol + 2-Methylerythritol.
α-Pinene oxidation products: A1=3-hydroxyglutaric acid, A7=3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid, PNA=pinonic acid and PA=pinic acid. 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (A7) may be under another notation in the cited studies owing to the revision of its chemical structure (Szmigielski et al. 2007).
β-Caryophyllene oxidation products: C=β-caryophyllenic acid.
[†] Other-SOC is the OC fraction that is not attributed to primary sources or to traditional secondary sources (Sect. 5).
[a] Lewandowski et al. (2008): Primary sources were assessed using CMB modelling
[b] Stone et al. (2009): Primary sources were assessed using CMB modelling
[c] Kourtchev et al. (2008): Primary sources denote only biomass burning apportioned using levoglucosan concentrations
[d] Fu et al. (2009).

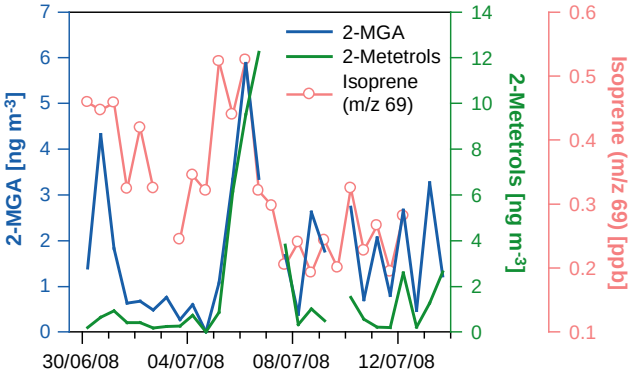


Fig. 3. Temporal trends of isoprene [ppb] and isoprene particulate phase oxidation products [ng m^{-3}]: 2-methylglyceric acid (2-MGA) and 2-methyltetrols (the sum of 2-methylthreitol and 2-methylerythritol).

photochemistry. This regional impact is especially clear in the case of industrial emissions (see companion paper), but can also be noticed from the isoprene gas-phase concentrations (Fig. 3) as a substantial enhancement in isoprene concentrations and its oxidation products seems to be observed when the site was subjected to clean air masses from the Mediterranean. These periods are most likely related to air masses highly impacted by biogenic emissions. Indeed, a larger dataset would be most useful to confirm these trends.

More importantly, Figs. 3 and 4 reveal that 2-methylglyceric (2-MGA) acid and 2-methyltetrols (2-MT) display different temporal trends. Although both 2-MT and 2-MGA originate from the photo-oxidation of isoprene, NO_x concentrations and aerosol acidity (Surratt et al., 2007; Surratt et al., 2006) may affect their formation processes and, as a result, their relative abundances. Moreover, relative abundances of these organic compounds can evolve as they can undergo further photochemical processing or heterogeneous reactions upon their formation (Robinson et al., 2007).

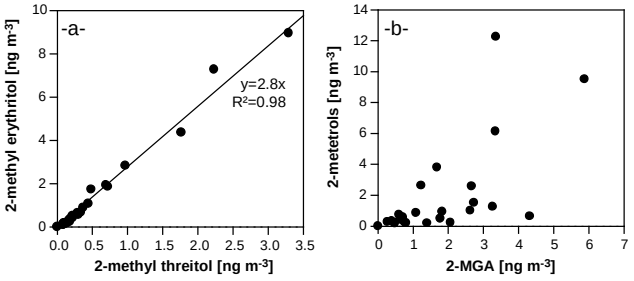


Fig. 4. Scatter plots between isoprene particulate phase oxidation products: **(a)**2-Methylerythritol vs. 2-Methylthreitol. **(b)** 2-methyltetrols vs. 2-methylglyceric acid (2-MGA). Excellent correlation found between the two diastereoisomers (2-methylthreitol and 2-methylerythritol) is consistent with their formation through the same photo-oxidation process. The mass concentration ratio 2-methylerythritol-to-2-methylthreitol determined from the linear relationship is 2.8. In contrast, the 2-methyltetrols does not show a clear correlation with 2-methylglyceric acid suggesting that their formation through the photo-oxidation of isoprene is influenced by ambient conditions.

Impact of NO_x concentrations

In order to gain additional insights into isoprene SOC marker formation, 12 h-average concentrations of isoprene are plotted versus its major gas-phase oxidation products, methylvinylketone (MVK) and methacrolein (MACR) (Fig. 5a). Under some idealized assumptions, concentration ratios of precursor hydrocarbons and their photochemical oxidation products can be used as a surrogate of the air mass photochemical age. An average ratio of (MVK+MACR)-to-isoprene of 0.4 (0.2–0.7; Fig. S2, second pannel) is observed, implying a large contribution of oxygenated compounds in air masses sampled during the field campaign (Montzka et al., 1993). The relatively weak correlation ($R^2 = 0.6$ $n = 22$; Fig. 5a) between isoprene and its oxidation products implies some remaining variability in the relationship between the two variables. As evoked beforehand, this variability can be assigned, in part, to a variation of the photochemical activity of the atmosphere, as more processed air masses would be characterized by higher (MVK+MACR)-to-isoprene ratios.

However, another factor altering (MVK+MACR)-to-isoprene ratios is the influence of NO_x concentrations on isoprene chemistry. As demonstrated by Surratt et al. (2006) the distribution of isoprene photo-oxidation products depends heavily on the fate of isoprene peroxy radicals (iRO_2): In polluted atmospheres (high-NO_x regime), iRO_2 undergo preferentially reaction with nitric oxide (NO) producing carbonyls (MVK+MACR) and hydroxynitrates. In contrast, in pristine conditions (low-NO_x regime) reaction of iRO_2 with hydroperoxy radicals (HO_2) tend to prevail, giving rise to hydroxyhydroperoxides (iROOH) with a concomitant formation of (MVK+MACR) in much smaller yields (Carlton et al., 2009; Paulot et al., 2009). Consequently, in low-NO_x regime, the production of high amounts of iROOH with respect to (MVK+MACR) is expected to translate into lower (MVK+MACR)-to-isoprene ratios. As shown in Fig. 5a, such behavior is observed, highlighted by the data points that spread beneath the 0.4:1 line.

It seems that the branching described above has a significant impact on the formation of isoprene SOC markers (2-MT and 2-MGA). Low (MVK+MACR)-to-isoprene ratios are associated with high 2-MT-to-2-MGA ratios and high isoprene SOC contributions, implying that NO_x plays a major role in the formation of isoprene SOC markers. This is highlighted quite readily in Fig. 5b, as a noteworthy decrease in the 2-MT-to-2-MGA ratios is observed during high levels of NO_x. Further, it can be noticed that there is a trend towards higher isoprene SOC concentrations under low-NO_x conditions.

These results are consistent with the established formation pathways of isoprene SOC markers, since 2-MGA is a major product under high-NO_x conditions arising from further reaction of methacrolein (low 2-MT-to-2-MGA), whereas 2-MT are mainly detected under low-NO_x conditions (high 2-MT-to-2-MGA) where higher SOA yields are observed (Kroll et al., 2005, 2006; Surratt et al., 2006). With respect to 2-MT, their formation proceeds through the reaction of iROOH with OH radicals that produces isoprene dihydroxyepoxides (iEPOX), followed by the hydrolysis of the latter upon its uptake onto aerosol surfaces (Paulot et al., 2009). This is consistent with their high relative abundance during low (MVK+MACR)-to-isoprene ratios. These results underline the complex nature of radical-driven mechanisms leading to isoprene SOC formation and their sensitivity to ambient concentrations of NO_x.

Aerosol acidity and marker decay

Another critical parameter deeply affecting isoprene SOC formation is aerosol acidity, as recent laboratory studies suggest an enhancement of SOA mass under acidic conditions (Surratt et al., 2007). Such a trend is not straightforward in our results, showing some extent of decrease of isoprene SOC contributions with aerosol acidity, the latter being assessed by the deficit of ammonium over nitrate and sulfate ions (see Fig. 6). A possible explanation for this discrepancy is that acidic aerosol is associated, in Marseille, with anthropogenic air masses characterized by high concentrations of NO, which would severely depress the formation of isoprene SOC.

At this point of discussion, decay of isoprene markers enhanced by aerosol acidity cannot be ruled out as another possible explanation, all the more since low isoprene SOC contributions seem to be associated with processed air masses (high MACR+MVK-to-isoprene ratios, Fig. 5a). It has been suggested that acidic surface of ambient aerosol gives rise to organosulfate compounds (RSO_4H) or oligomers that would

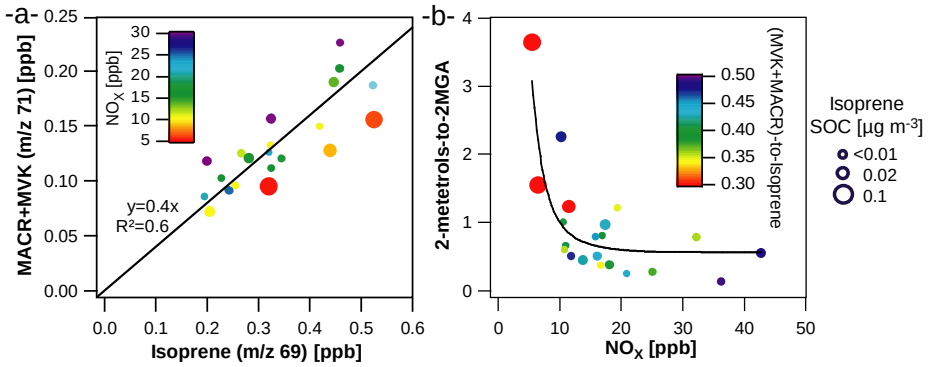


Fig. 5. Insights into the formation pathways of isoprene SOA: **(a)**Isoprene major gas phase oxidation products (Sum of methacrolein (MACR) and methyl vinyl ketone (MVK)) vs. isoprene. **(b)** 2-methyltetrols-to-2-MGA ratios vs. NO_x concentrations. Point colours are mapped by NO_x concentrations in **(a)** and by (MACR+MVK)-to-isoprene ratios in **(b)**. Red colour indicates lower NO_x concentrations and (MACR+MVK)-to-isoprene ratios that are associated with higher isoprene SOC mass loadings. Sizes of points are weighted by the isoprene SOC mass estimated using conversion factor reported by Kleindienst et al. (2007).

originate from the further reactivity of particulate phase organic compounds including, specifically, 2-methyltetrols (Surratt et al., 2008). The formation of such compounds upon the transformation of isoprene markers would explain the decrease of isoprene SOC contributions with the increase of aerosol acidity observed in Fig. 6 and lead to an underestimation of isoprene SOC contributions estimated using this approach. Although, there is a paucity of data regarding the stability of isoprene SOC markers several laboratory studies and field measurements point towards a further reactivity of these compounds (Carlton et al., 2009). In this regard, recent laboratory investigations of the photochemistry of isoprene have brought strong evidence for continuing chemistry even after aerosol formation (Surratt et al., 2006) and the fast heterogeneous oxidation of erythritol (a surrogate of 2-MT) was recently demonstrated (Kessler et al., 2010). In ambient atmospheres, seasonal trends in biogenic SOA markers over the southeastern United States (Ding et al., 2008) suggest that formation of 2-methyltetrols is mainly influenced by local emissions rather than large scale atmospheric transport, a fact that can possibly be assigned to the reactivity of these markers during atmospheric transport. In photochemically very active environments (high ozone, often acidic seed) such as Marseille's, the marker stability might be even lower. In the eastern Mediterranean, it was shown that in cases of around 1-day aging of an urban plume, there was basically no sign of any primary contributions, indicating a fast transformation of primary organics (Hildebrandt et al., 2010). This might indicate that any molecular marker, including isoprene photooxidation products, potentially undergo further reactions efficiently, at least in this region. Indeed, it would be worthwhile to confirm in further long-term measurements the occurrence of compounds originating from the aging of marker compounds used here. In parallel, further laboratory work is required to provide additional insights into the stability of SOC organic markers.

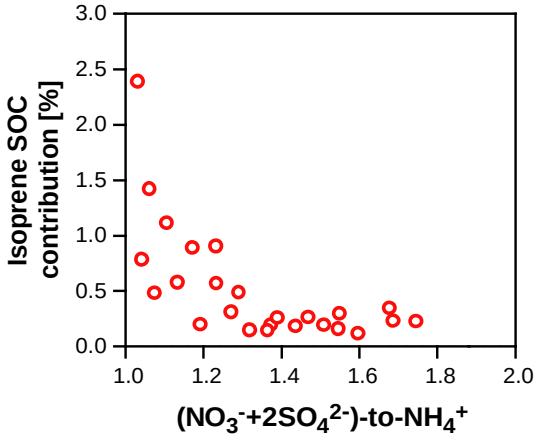


Fig. 6. Scatter plot of isoprene SOC contributions vs. aerosol acidity assessed by the deficit of ammonium against sulphates and nitrates.

4.1.3 Sensitivity of isoprene SOC estimates

The discussion above naturally prompts the question about the consequences of such changes in the isoprene chemistry on the assessment of isoprene SOC. In order to try to address this question, the approach discussed above (referred to as f_{SOC} approach) is slightly revised. Calculations based on f_{SOC} approach (Eq. 3) imply two implicit sources of uncertainties. First, the estimation of source contributions relies heavily on a single marker-to-SOC ratio determined in the presence of NO_x (Kleindienst et al., 2007) and assumed to be stable and representative of an average isoprene SOC. This assumption is challenged by potentially multigenerational chemistry occurring in the atmosphere and the highly variable nature of radical-driven chemical mechanisms. Second, simply considering the sum of markers as a

macro-tracer to infer SOC mass may overlook the variability within the profile of molecular markers highlighted notably above by the variation in 2-MT-to-2-MGA ratios. To assess these uncertainties, the approach adopted here considers more than a single solution (or estimation), by using different marker-to-SOC ratios as conversion factors. These factors consist of 2-MGA-to-SOC, 2-MT-to-SOC and (2-MGA+2-MT)-to-SOC, determined in distinct experimental conditions: isoprene/NO_x/SO_2 (f_{SOC} factor, (Kleindienst et al., 2007)), isoprene in absence of NO_x (Kleindienst et al., 2009) and isoprene/NO_x in presence of inorganic aerosol seeds ($(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$) of varying acidity: stage1 is related to neutral seeds and stage 4 to acidic seeds (Surratt et al., 2007). Comparison between estimates derived from different marker-to-SOC drawn from different chamber experiments provides insights into the sensitivity of the apportionment results to the selection of the source profiles and markers.

Figure 7 displays estimates of isoprene SOC computed using the approach described above. Comparing these estimates reveal a striking variability, as an average factor of 60 (10–200) is observed between the upper and lower ends of the estimate range. This wide range encompasses 3 different sources of biases:

1. A part of the biases in the estimates can be assigned to the use of two different surrogates for the quantification of 2-MT and for 2-MGA (Table 1) rather than a single compound as it was used in chamber experiments (Kleindienst et al., 2007; Kleindienst et al., 2009; Surratt et al., 2007). Taking into account the difference between response factors of 2-MT and 2-MGA surrogates (Table 1), this bias could at most be reduced by a factor of 1.7, if a single compound was used for these quantifications.

2. Another critical parameter underlying a part of these biases is the use of marker-to-SOC ratios drawn from chamber experiments conducted for different conditions. These biases are systematic and can be inferred by simply comparing source profiles as more OC will be apportioned using profiles with smaller marker-to-SOC ratio. For a given marker (represented in Fig. 7b by the same symbol), differences within this ratio across published profiles does not exceed a factor of three creating similar variability in the estimates (Kleindienst et al., 2007; Kleindienst et al., 2009; Surratt et al., 2007).

3. The variability in the estimates is essentially related to the choice of isoprene SOC marker used for the estimation, which is interpreted as the significant differences between chemical profiles obtained in ambient and chamber conditions (Fig. S3) and the lower 2-MT-to-2-MGA in our case. In the supporting information, the profiles of ambient isoprene SOA markers found in this study are compared in terms of 2-MT-to-2-MGA

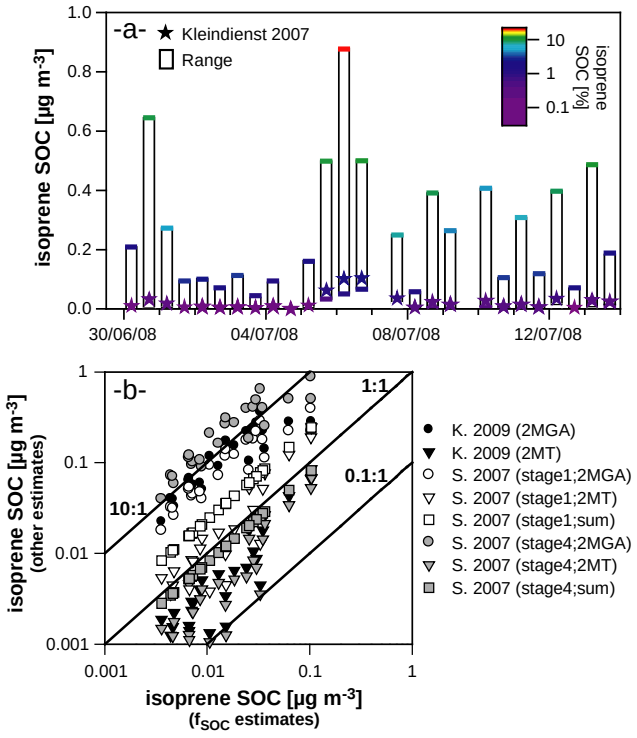


Fig. 7. Isoprene SOC estimates determined using the mass fraction of isoprene markers (marker-to-SOC) as conversion factor. The sensitivity of the estimates was evaluated by considering different markers-to-SOC ratios: 2MGA-to-SOC, 2MT-to-SOC and Sum(2MGA and 2MT)-to-SOC determined in different chamber experimental conditions. Photo-oxidation experiment conditions include: isoprene/NO_x/SO_2 (Kleindienst et al. 2007), isoprene in absence of NO_x (Kleindienst et al. 2009, here abbreviated with K. 2009) and isoprene/NO_x in presence of inorganic aerosol seeds ($(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$) of varying acidity: stage1 denotes neutral seeds and stage 4 denotes acidic seeds (Surratt et al., 2007; here abbreviated with S. 2007). Panel **(a)** presents the time series of isoprene SOC contribution: Boxes show the range of contribution estimates for all of the different conversion factors (9 factors) and stars represents contributions estimated using Sum (2MGA and 2MT)-to-SOC reported in Kleindienst et al., 2007. The latter conversion factor, referred to as f_{SOC}, is used as a reference factor applied in several studies to apportion isoprene SOA. Point colours are mapped by the contribution of isoprene SOC to total OC that ranges between 0.03% and 20%, depending on the selected marker-to-SOC factor. Panel **(b)** presents the correlation of isoprene SOC estimated using different conversion factors vs. f_{SOC} contribution results. Black lines indicate 10:1, 1:1 and 0.1:1 ratios between the different estimates and f_{SOC} estimates.

with those reported in other ambient atmospheres and in chamber experiments (Fig. S3). The comparison between ambient data with chamber experiments reveals a noteworthy deficit in 2-MT ambient levels compared to those of 2-MGA, in urban environments. For instance, ambient 2-MT-to-2-MGA ratios range between 0.3 and

3.7 in this study, whereas the same ratio reported in chamber experiments ranges between 12 and 30 (Kleindienst et al., 2007; Kleindienst et al., 2009; Surratt et al., 2007). Accordingly, greater biases can be noticed between solutions derived from high 2-MT-to-SOC ratios (triangles down; Fig. 7b) and those derived from low 2-MGA-to-SOC ratios (circles; Fig. 7b). In particular, the lowest amount of ambient OC apportioned to isoprene SOC is estimated at 0.01 µg C m^{-3} or 0.24% [0.005–1.5%] of OC, using 2-MT-to-SOC as a conversion factor drawn from Surratt et al (2007)-stage 4 experiment. In contrast, at the upper limit, isoprene SOC is estimated to contribute 0.25 µg C m^{-3} or 5.7% [0.68–20%] of the ambient OC, using 2-MGA-to-SOC as a conversion factor drawn from Surratt et al. (2007)-stage 4 experiment. As mentioned earlier, these noteworthy differences observed between ambient data and chamber experiments can presumably be assigned to different formation pathways of markers (i.e. NO_x chemistry) or to decay of markers (i.e. Lower ambient 2-MT-to-2-MGA ratios might indicate that 2-MT are more reactive than 2-MGA and they are consumed preferentially by photochemistry or by heterogeneous reactions). Finally, it is worth mentioning that since isoprene markers does not show constant ambient profiles (Figs. 4 and 5), these biases are not systematic and greater differences arise when 2-MT is severely depleted against 2-MGA (Fig. 5b).

These sensitivity tests highlight the uncertainties underlying SOC assessment using a marker-based approach. The main conclusions from this analysis is that even if there are little differences in available source profiles conducted in different experimental conditions, the main biases and variability arise from the choice of isoprene SOC markers. It follows that the available profiles do not reflect the actual isoprene SOC composition observed in Marseille, pointing out the need for more source characterization and a better understanding of the stability of molecular markers. In addition, given the variability in ambient profiles of marker compounds, assessment of isoprene SOC must be addressed using more than an individual source profile, allowing a better capture of varying conditions influencing SOC formation. These concerns hinder accurate estimation of isoprene SOC contribution in our case and may explain a significant part of the variability in the reported isoprene SOA concentrations in different locations, ranging from practically negligible to potentially dramatic (Table 2).

4.2 α-pinene and β-caryophyllene SOC

Markers derived from photo-oxidation of α-pinene include pinic (PA) and pinonic (PNA) acid, as well as a set of seven higher-generation oxidation products (A1–A7). Figure 8 represents the time series of α-pinene SOC markers.

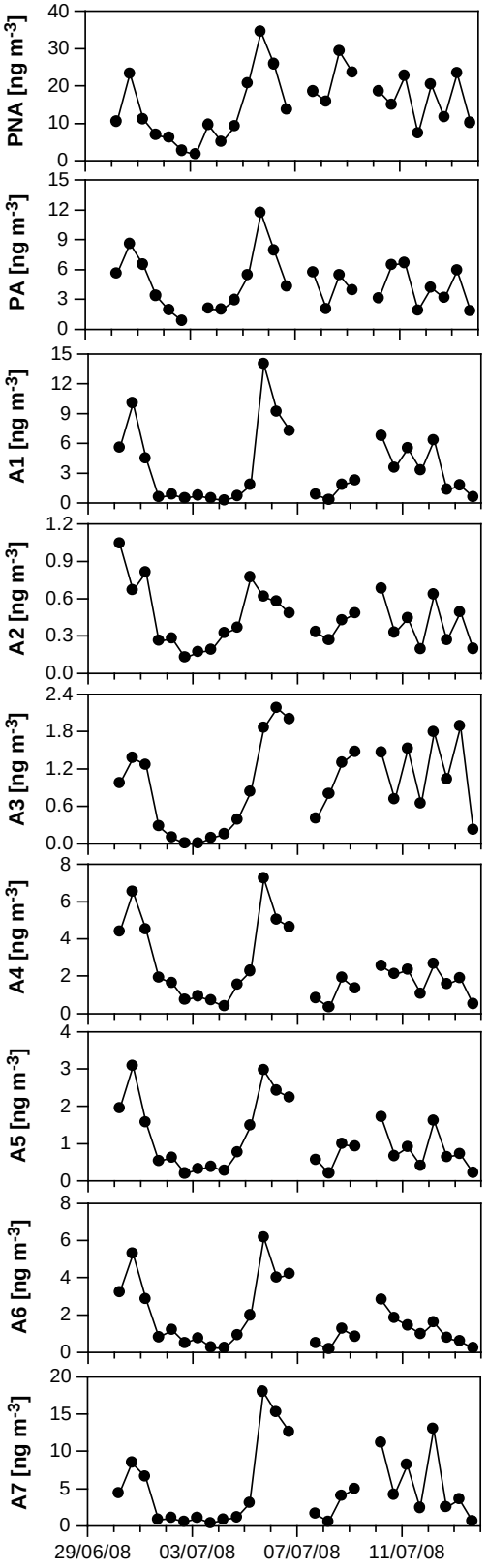


Fig. 8. Time series of α-pinene oxidation products.

Unlike isoprene SOC markers, the concentrations of these markers display common temporal patterns. In particular, higher-generation products such as A1 and A4–A7 are highly correlated ($R^2 = 0.71$–0.94, n=26), consistent with a similar formation process at a similar time scale. Conversely, these products present lower correlations ($R^2 = 0.41$–0.64) with lower-generation oxidation products (i.e. PNA and PA), which is most probably related to the variability in the extent of α-pinene photo-oxidation.

Pinic acid is detected with average concentrations of 4.5 ng m^{-3} (range 0.8–12.0), fairly comparable with concentrations measured in preceding studies conducted in urban areas and forested sites (Table 2). Pinonic acid concentrations range between 1.6 and 34 ng m^{-3}, with an average concentration of 15 ng m^{-3}, which is slightly higher than concentrations previously reported (Table 2). Among the higher generation oxidation products, it is believed that both 3-hydroxyglutaric acid (A1) and 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (A7) arise from further oxidation of pinonic acid in the presence of OH radicals and NO_x (Kourtchev et al., 2009; Szmigielski et al., 2007). Average concentrations of A1 and A7 are 3.5 and 5.1 ng m^{-3} in our study, respectively (Table 2), which is lower than concentrations typically detected in $PM_{2.5}$ samples collected in urban areas (Kleindienst et al., 2007; Lewandowski et al., 2008). Throughout the campaign, α-pinene SOC provides a significant contribution to total SOC, ranging between 0.03 and 0.47 µg C m^{-3} (Table 2). This represents between 0.6 and 8.5% (average 3.4%) of total OC, which falls within the range of contributions reported in previous studies conducted in European forested sites (Kourtchev et al., 2009; Kourtchev et al., 2008). The β-caryophyllene SOC is assessed using β-caryophyllinic acid as molecular marker; it is estimated to contribute 0.012 µg m^{-3} or 0.25% [0.05–0.89%] of the ambient OC, a much smaller contribution that those of isoprene and α-pinene. Overall, the estimations of contribution of α-pinene SOC and β-caryophyllene SOC are obviously subjected to the same uncertainties as those developed for isoprene SOC, and have therefore to be considered with the same caution.

5 Unconsidered secondary sources and processes

In section 4, we have assessed the contributions from traditional biogenic SOC derived from three key precursor VOC (isoprene, α-pinene, β-caryophyllene) using a marker-based approach. We have demonstrated, furthermore, that these estimates suffer from significant uncertainties associated with our partial understanding of SOC formation and transformation. Based on this approach, the aggregate contribution from traditional BSOC falls in the range between 0.8 and 11% (average of 4.2%). As a result, after considering the combined contribution from primary sources and traditional biogenic secondary sources, 74% of the total OC, of which 72% are from contemporary origins, remains unaccounted for (Table 2). The high amounts of this "residual" SOC, subsequently referred to as "other-SOC", are in agreement with results reported in other source apportionment studies conducted in urban (Los Angeles; Stone et al., 2009) or forested areas (Kourtchev et al., 2009; Kourtchev et al., 2008) (Table 2). Regardless of the uncertainties associated with the approaches used for the source apportionment, the observations above clearly suggest contributions of unconsidered sources or processes to the high amounts of SOC that remains unapportioned. This is further supported by the concentrations of traditional biogenic SOC and CMB-SOC following different temporal trends (Fig. 9).

First, we can consider SOC derived from other biogenic precursor hydrocarbons. It has been clearly shown that VOC emissions from Mediterranean (Parra et al., 2004; Simon et al., 2006) or European (Steinbrecher et al., 2009) vegetation are dominated by monoterpenes accounting on average between 40 and 60% of the total emitted VOC. The remaining fraction is dominated by isoprene and oxygenated VOC. Among monoterpenes, α-pinene accounts in general for less than 20% of the total monoterpene, suggesting significant contributions from other compounds, mainly myrcene, d-limonene, ocimene and sabinene (Lang-Yona et al., 2010; Owen et al., 2002). In this respect, we have investigated specific SOC marker derived from d-limonene (Jaoui et al., 2006), 3-carboxyheptanedioic acid (L) whose structure was proposed for the first time by Jaoui et al. (2006). Information regarding the analytical determination of this compound is provided in the supporting information (Fig. S3). This compound is clearly present in the $PM_{2.5}$ OC and its average concentration is estimated at 0.83 ng m^{-3} (using malic acid as standard surrogate), which is in the same order of magnitude as concentrations reported in European forested environments (Kourtchev et al., 2009). Using laboratory-generated mass fraction of this marker determined by Jaoui et al. (2006) (L-to-SOA = 0.0024) and assuming SOA-to-SOC ratio of ∼1.4 similar to that reported for α-pinene SOC (Kleindienst et al., 2007), the SOC derived from d-limonene can be roughly estimated to contribute 0.25 µg m^{-3} or 1.9% of ambient OC. This contribution is quite low but suggests that the aggregate contribution from SOC derived from the myriad of precursors present in the troposphere could potentially account for a significant fraction of the ambient OC.

A strong piece of evidence supporting this assumption is the presence of an additional set of multifunctional compounds that, to the best of our knowledge, have never been reported in previous hydrocarbon irradiation experiments (Fig. 10). The four unidentified compounds (U1–U4) display a $[M\text{-}CH_3]^+$ fragment at m/z 391, which relates them to trimethylsilyl derivatives of C_7-tricarboxylic acids or C_8-hydroxydicarboxylic acids. It is impossible to provide the precise chemical structures of these compounds on the basis of EI-MS data alone. However, these four isomers exhibit an EI-MS fragmentation pattern similar to that of the

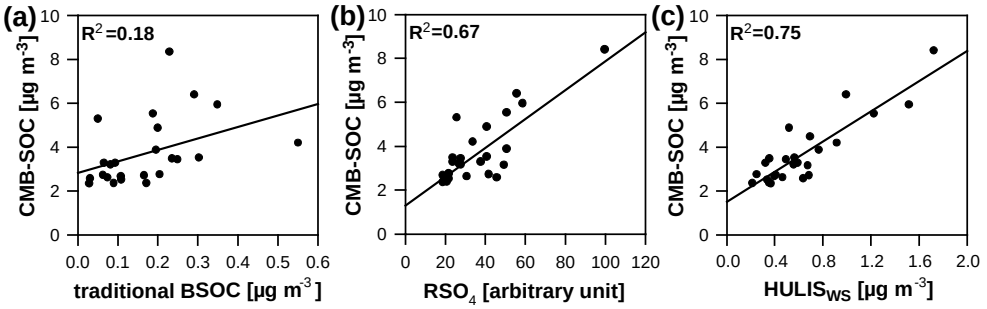


Fig. 9. Scatter plot of CMB-SOC vs. **(a)** traditional biogenic SOC (SUM of isoprene SOC, α-pinene SOC and β-caryophyllene SOC), **(b)** organosulfates (RSO_4H) and **(c)** water-soluble HUmic LIke Substances ($HULIS_{WS}$).

multifunctional compounds reported in Table 1 and they elute between 22 and 25 min, within the range of retention times of terpene SOC multifunctional markers. Although we cannot associate at present these unidentified markers to specific sources, their presence in the aerosol imply the contribution from other precursors and formation pathways.

Second, we can consider further processing of the organic matter occurring throughout gas-phase photo-oxidation reactions, together with particle-phase polymerization. As discussed in the case of isoprene oxidation products, multigenerational chemistry can significantly alter the freshly-emitted biogenic SOA, which could explain the high proportions of contemporary SOC observed in the present study. An example supporting this assumption is aging of α-pinene SOA occurring in chamber experiments through multigenerational photo-oxidation (Szmigielski et al., 2007) or polymerization reactions that forms high molecular weight compounds (Camredon et al., 2010). Accordingly, the contribution of aging processes to other-SOC fraction can be addressed through the study of products potentially originating from these processes, i.e. HULIS and organosulfates (RSO_4H) (Fig. 9).

The formation of RSO_4H could represent up to 20% of OC in forested sites (Kourtchev et al., 2009). This process takes place on the surfaces of acidic aerosol comprising high amount of inorganic sulphates, as it is the case of the aerosol in Marseille. In our case, RSO_4H signal was recorded using an APCI-MS/MS approach following the method reported by Dron and co-workers (Dron et al., 2008b; Dron et al., 2007; Dron et al., 2008a). RSO_4H were analysed under negative mode by MS/MS scans of precursor ions to bisulfate fragment (m/z 97:HSO_4^-). Figure 9 indicates that RSO_4H present some extent of correlation with the CMB-SOC fraction ($R^2 = 0.67$, $n = 24$), implying that the formation of such compounds could contribute significantly to this fraction. At present, we are unable to provide quantitative assessment for RSO_4H and it would be worthwhile to quantify such compounds in further work to confirm this assumption.

Additionally, concentrations of $HULIS_{WS}$ are even more tightly correlated with the CMB-SOC fraction ($R^2 = 0.75$

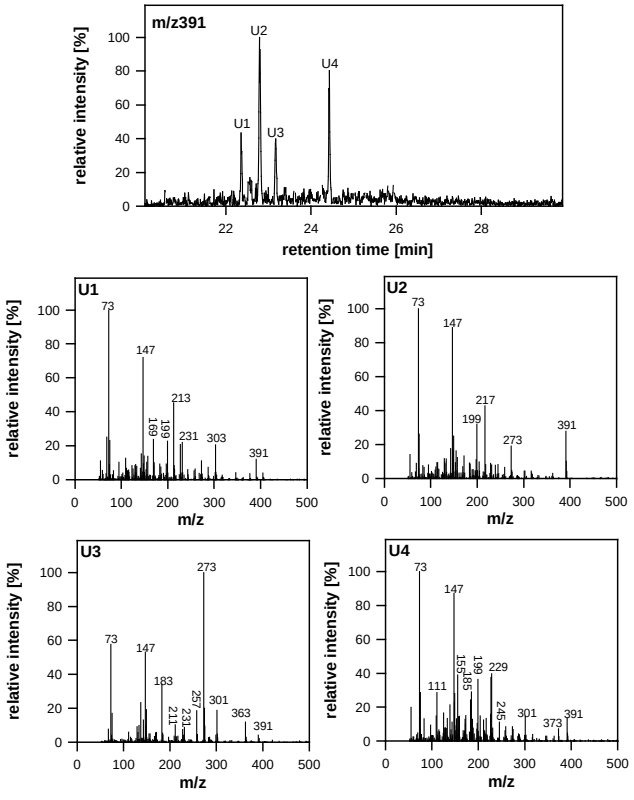


Fig. 10. GC-MS chromatogram of selected ion m/z 391 denoting trimeethylsilyl derivatives of C_7-tricarboxylic acid or C_8-hydroxydicarboxylic acid unidentified compounds (U1, U2, U3 and U4) in ambient $PM_{2.5}$. The four unidentified isomers elute between 22 and 25 min, within the retention time range of terpene SOC multifunctional markers. The ion at m/z 391 corresponds to the $[M\text{-}CH_3]^+$ fragment, indicating a molecular weight of 406 g mol^{-1} for trimethylsilylated compounds and a molecular weight of 190 g mol^{-1} for underivatized compounds bearing three hydroxylic groups. The 4 isomers exhibit an EI/MS fragmentation pattern similar to the multifunctional compounds reported in Table 1.

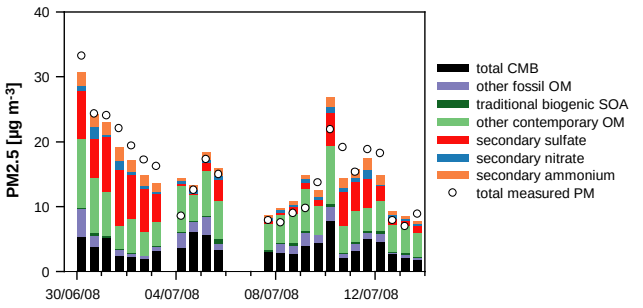


Fig. 11. Source contributions to fine particulate matter ($PM_{2.5}$) as estimated by CMB modelling, SOA marker approach and radiocarbon measurements. Also shown are the concentrations of $PM_{2.5}$ measured by TEOM-FDMS (white circles).

$n = 24$, Fig. 9), indicating that processes leading to these compounds are deeply involved in the formation of this fraction, thus confirming the tentative attribution of Baduel (2010). In the latter study, $HULIS_{ws}$ showed very good correlations with oxalic and glutaric acids in various French cities (Marseille, Toulous and Grenoble) in summertime (Baduel, 2010). Sources of glutaric and oxalic acids are not very well established in urban environments, nevertheless it is thought to be mainly secondary (Legrand et al., 2007).

The average concentration of $HULIS_{WS}$ is $0.65\,\mu g\,m^{-3}$, accounting on average for 14.4% of the total OC or 19.5% of other-SOC. It should be noted that $HULIS_{WS}$ measured here denotes the water-soluble HULIS only while organic aerosol generally comprises equal amounts of water insoluble (or alkaline soluble) HULIS (Baduel et al., 2009; Feczko et al., 2007). Under this assumption, total HULIS ($HULIS_T$) would account for ∼30% of total OC, explaining ∼40% of the other-SOC fraction.

6 Source contributions to fine-particle mass

Figure 11 displays the temporal trend for the source estimates of $PM_{2.5}$ resulting from the integrated source apportionment approach used in this study. $PM_{2.5}$ mass is attributed to basic source classes that include primary emissions assessed by the CMB model (El Haddad et al., 2011), secondary inorganic ions (nitrate, sulphate and ammonium) and SOA (apportioned by the CMB). The latter fraction is further subdivided into three subcategories that include traditional biogenic SOA, other contemporary OM (i.e., other contemporary/biogenic SOA) and other fossil OM (i.e., fossil SOA). Traditional biogenic SOA represents the aggregate contribution from SOA derived from isoprene, α-pinene and β-caryophylene. These are computed by multiplying SOC mass derived from a given precursor by SOA-to-SOC ratio characteristic of this precursor, as reported in Kleindienst et al. (2007). Other contemporary and other fossil OM masses are inferred from SOC_C and SOC_F, respectively, using an OM-to-OC of 1.8 characteristic of the overall CMB-SOC fraction (for more information see El Haddad et al., 2011).

Our estimates for the aggregate contribution of $PM_{2.5}$ primary sources range between 13% and 46% (average 26%), falling towards the low end of the range of previous CMB modelling summertime studies performed in urban areas (Ke et al., 2007; Stone et al., 2008; Zheng et al., 2006). Consequently, ambient $PM_{2.5}$ concentrations are largely governed by secondary species. The most striking feature is that total SOA constitutes the largest contributor. Within this fraction and according the f_{SOC} approach, the traditional biogenic SOA provides only a small contribution, ranging between 0.32% and 5.6% (average 2%) of the ambient $PM_{2.5}$ mass. The other contemporary OM, most of which is SOA derived from biogenic emissions, accounts for between 17% and 44% (average 30%) of the ambient $PM_{2.5}$ mass. The other fossil OM, most of which is anthropogenic SOA, represents between 5.6% and 21% (average 11%) of the ambient $PM_{2.5}$ mass. The aggregate contributions from inorganic ions, dominated by sulphates, represent between 9% and 62% (average 31%) of the ambient $PM_{2.5}$ mass. These results contribute to the growing body of evidence that the secondary fraction of the aerosol governs the ambient $PM_{2.5}$ concentrations. This fraction is largely dominated by biogenic SOA, even if the aerosol is impacted by anthropogenic emissions. The larger part of this fraction cannot be attributed to SOA derived from photo-oxidation of traditional biogenic precursors, underlining significant contributions from other formation pathways (i.e. aging, polymerisation, photo-oxidation of other precursors...) to SOA emissions.

7 Outlooks

In the light of the results discussed in this paper, several issues remain unanswered and have to be validated in further studies. Further long-term measurements are needed to confirm the trends of biogenic SOC markers observed in this study and their sensitivity towards meteorological conditions and ambient parameters (NO_x, aerosol acidity ...). Furthermore, it is suggested that the markers used here can undergo further reactions, potentially giving rise to RSO_4H or HULIS, which may explain their depletion. In this respect, it would be worthwhile to determine with suitable analytical techniques the occurrence of RSO_4H or other compounds that originate from the ambient SOC markers and the extent to which the formation of these compounds can affect the source apportionment. Further laboratory work is required to provide additional insights into the stability of SOC organic markers. Furthermore, chamber studies designed to determine marker profiles (i.e. marker-to-SOC ratios) have to span a wider range of experimental conditions (NO_x, aerosol acidity, humidity, precursor initial concentration ...), which can allow assessment of the influence of these parameters on marker profiles. Finally, given the variability in ambient

profiles of marker compounds, assessment of SOC using marker-based approaches must be addressed using more than an individual source profile, enabling to better capture varying conditions influencing SOC formation.

Supplement related to this article is available online at: http://www.atmos-chem-phys.net/11/2059/2011/acp-11-2059-2011-supplement.pdf.

Acknowledgements. This work was funded by the Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durable and by l'Agence gouvernementale De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) under the PRIMEQUAL2 grant no. 0001135 (FORMES program). Additionnal fundings come from the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the Institut National des Sciences de l'Univers (INSU). Accelerator Mass Spectrometry dating was provided by UMS-ARTEMIS (Saclay, France), with a Grant from the ARTEMIS program (INSU-CNRS). I. El Haddad gratefully acknowledges Dr. Tadeusz E. Kleindienst (National Exposure Research Laboratory, US-EPA, Research Triangle Park, North Carolina, USA) for the informative discussions.

Edited by: L. M. Russell

References

Alfarra, M. R., Paulsen, D., Gysel, M., Garforth, A. A., Dommen, J., Prevot, A. S. H., Worsnop, D. R., Baltensperger, U., and Coe, H.: A mass spectrometric study of secondary organic aerosols formed from the photooxidation of anthropogenic and biogenic precursors in a reaction chamber, Atmos. Chem. Phys., 6, 5279–5293, doi:10.5194/acp-6-5279-2006, 2006.

Baduel, C., Voisin, D., and Jaffrezo, J. L.: Comparison of analytical methods for HULIS measurements in atmospheric particles, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 9, 6787–6825, doi:10.5194/acp-9-6787-2009, 2009.

Baduel, C.: Fraction organique de l'aerosol : quantification et caractérisation de la fraction Humic LIke, PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00467070, 2010.

Baduel, C., Voisin, D., and Jaffrezo, J. L.: Seasonal variations of concentrations and optical properties of water soluble HULIS collected in urban environments, Atmos. Chem. Phys., 10, 4085–4095, doi:10.5194/acp-10-4085-2010, 2010.

Bench, G.: Measurement of contemporary and fossil carbon contents of $PM_{2.5}$ aerosols: Results from Turtleback Dome, Yosemite National Park, Environ. Sci. Technol., 38, 2424–2427, 2004.

Birch, M. E., and Cary, R. A.: Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, Environ. Sci. Technol., 25, 221–241, 1996.

Camredon, M., Hamilton, J. F., Alam, M. S., Wyche, K. P., Carr, T., White, I. R., Monks, P. S., Rickard, A. R., and Bloss, W. J.: Distribution of gaseous and particulate organic composition during dark α -pinene ozonolysis, Atmos. Chem. Phys., 10, 2893–2917, doi:10.5194/acp-10-2893-2010, 2010.

Carlton, A. G., Wiedinmyer, C., and Kroll, J. H.: A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene, Atmos. Chem. Phys., 9, 4987–5005, doi:10.5194/acp-9-4987-2009, 2009.

Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M. O., Artaxo, P., and Maenhaut, W.: Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene, Science, 303, 1173–1176, 2004a.

Claeys, M., Wang, W., Ion, A. C., Kourtchev, I., Gelencser, A., and Maenhaut, W.: Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide, Atmos. Environ., 38, 4093–4098, 2004b.

Claeys, M., Szmigielski, R., Kourtchev, I., Van der Veken, P., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., and Edney, E. O.: Hydroxydicarboxylic acids: Markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of alpha-pinene, Environ. Sci. Technol., 41, 1628–1634, 2007.

de Gouw, J. and Warneke, C.: Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry, Mass Spectrom. Rev., 26, 223–257, 2007.

de Gouw, J. A., Goldan, P. D., Warneke, C., Kuster, W. C., Roberts, J. M., Marchewka, M., Bertman, S. B., Pszenny, A. A. P., and Keene, W. C.: Validation of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) measurements of gas-phase organic compounds in the atmosphere during the New England Air Quality Study (NEAQS) in 2002, J. Geophys. Res.-Atmos., 108, 4682, doi:10.1029/2003JD003863, 2003.

Ding, X., Zheng, M., Yu, L. P., Zhang, X. L., Weber, R. J., Yan, B., Russell, A. G., Edgerton, E. S., and Wang, X. M.: Spatial and seasonal trends in biogenic secondary organic aerosol tracers and water-soluble organic carbon in the southeastern United States, Environ. Sci. Technol., 42, 5171–5176, 2008.

Donahue, N. M., Robinson, A. L., Stanier, C. O., and Pandis, S. N.: Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics, Environ. Sci. Technol., 40, 2635–2643, doi:10.1021/esO52297c, 2006.

Dron, J., Eyglunent, G., Temime-Roussel, B., Marchand, N., and Wortham, H.: Carboxylic acid functional group analysis using constant neutral loss scanning-mass spectrometry, Analytica Chimica Acta, 605, 61–69, 2007.

Dron, J., Zheng, W., Marchand, N., and Wortham, H.: New method to determine the total carbonyl functional group content in extractable particulate organic matter by tandem mass spectrometry, J. Mass Spectrom., J. Mass Spectrom., 43, 1089–1098, doi:10.1002/jms.1392, 2008a.

Dron, J., Abidi, E., El Haddad, I., Marchand, N., and Wortham, H.: Precursor ion scanning-mass spectrometry for the determination of nitro functional groups in atmospheric particulate organic matter, Analytica Chimica Acta, 618, 184–195, 2008b.

El Haddad, I., Marchand, N., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J.-L., Cosic, J., Chauvel, C., Armengaud, A., Robin, D., and Jaffrezo, J.-L.: Primary sources of $PM_{2.5}$ organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille, Atmos. Chem. Phys., 11, 2039–2058, doi:10.5194/acp-11-2039-2011, 2011.

Feczko, T., Puxbaum, H., Kasper-Giebl, A., Handler, M., Limbeck, A., Gelencser, A., Pio, C., Preunkert, S., and Legrand, M.: De-

termination of water and alkaline extractable atmospheric humic-like substances with the TU Vienna HULIS analyzer in samples from six background sites in Europe, J. Geophys. Res.-Atmos., 112, D23S10, doi:10.1029/2006JD008331, 2007.

Gelencser, A., May, B., Simpson, D., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Caseiro, A., Pio, C., and Legrand, M.: Source apportionment of $PM_{2.5}$ organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin, J. Geophys. Res.-Atmos., 112, D23S04, doi:10.1029/2006JD008094, 2007.

Goldstein, A. H. and Galbally, I. E.: Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere, Environ. Sci. Technol., 41, 1514–1521, 2007.

Grieshop, A. P., Donahue, N. M., and Robinson, A. L.: Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 2: analysis of aerosol mass spectrometer data, Atmos. Chem. Phys., 9, 2227–2240, doi:10.5194/acp-9-2227-2009, 2009a.

Grieshop, A. P., Logue, J. M., Donahue, N. M., and Robinson, A. L.: Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 1: measurement and simulation of organic aerosol evolution, Atmos. Chem. Phys., 9, 1263–1277, doi:10.5194/acp-9-1263-2009, 2009b.

Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T. F., Monod, A., Prevot, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R., and Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, Atmos. Chem. Phys., 9, 5155-5236, doi:10.5194/acp-9-5155-2009, 2009.

Hamilton, J. F., Webb, P. J., Lewis, A. C., Hopkins, J. R., Smith, S., and Davy, P.: Partially oxidised organic components in urban aerosol using GCXGC-TOF/MS, Atmos. Chem. Phys., 4, 1279–1290, doi:10.5194/acp-4-1279-2004, 2004.

Heald, C. L., Jacob, D. J., Park, R. J., Russell, L. M., Huebert, B. J., Seinfeld, J. H., Liao, H., and Weber, R. J.: A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models, Geophys. Res. Lett., 32, 2005.

Hildebrandt, L., G. J. Engelhart, C. Mohr, E. Kostenidou, V. A. Lanz, A. Bougiatioti, P. F. DeCarlo, A. S. H. Prevot, U. Baltensperger, N. Mihalopoulos, N. M. Donahue, and S. N. Pandis: Aged organic aerosol in the Eastern Mediterranean: the Finokalia Aerosol Measurement Experiment-2008, Atmos. Chem. Phys., 10, 4167–4186, doi:10.5194/acp-10-4167-2010, 2010.

Hodzic, A., Jimenez, J. L., Prévôt, A. S. H., Szidat, S., Fast, J. D., and Madronich, S.: Can 3-D models explain the observed fractions of fossil and non-fossil carbon in and near Mexico City?, Atmos. Chem. Phys., 10, 10997–11016, doi:10.5194/acp-10-10997-2010, 2010.

Ion, A. C., Vermeylen, R., Kourtchev, I., Cafmeyer, J., Chi, X., Gelencser, A., Maenhaut, W., and Claeys, M.: Polar organic compounds in rural $PM_{2.5}$ aerosols from K-puszta, Hungary, during a 2003 summer field campaign: Sources and diel variations, Atmos. Chem. Phys., 5, 1805-1814, doi:10.5194/acp-5-1805-2005, 2005.

Jaffrezo, J.-L., Aymoz, G., Delaval, C., and Cozic, J.: Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps, Atmos. Chem. Phys. 5, 2809–2821, doi:10.5194/acp-5-2809-2005, 2005.

Jaffrezo, J. L., Calas, T., and Bouchet, M.: Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, Atmos. Environ., 32, 2705–2708, 1998.

Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., and Edney, E. O.: Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 2. Organic tracer compounds from monoterpenes, Environ. Sci. Technol., 39, 5661–5673, 2005.

Jaoui, M., Corse, E., Kleindienst, T. E., Offenberg, J. H., Lewandowski, M., and Edney, E. O.: Analysis of secondary organic aerosol compounds from the photooxidation of d-limonene in the presence of NOX and their detection in ambient $PM_{2.5}$, Environ. Sci. Technol., 40, 3819–3828, 2006.

Jaoui, M., Lewandowski, M., Kleindienst, T. E., Offenberg, J. H., and Edney, E. O.: beta-caryophyllinic acid: An atmospheric tracer for beta-caryophyllene secondary organic aerosol, Geophys. Res. Lett., 34, 2007.

Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., Dunlea, E. J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U., and Worsnop, D. R.: Evolution of organic aerosols in the atmosphere, Science, 326, 1525–1529, 2009.

Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B. N., A.; , Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., and Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: A review, Atmos. Chem. Phys. 5, 1053–1123, doi:10.5194/acp-5-1053-2005, 2005.

Ke, L., Ding, X., Tanner, R. L., Schauer, J. J., and Zheng, M.: Source contributions to carbonaceous aerosols in the Tennessee Valley Region, Atmos. Environ., 41, 8898–8923, 2007.

Kessler, S. H., Smith, J. D., Che, D. L., Worsnop, D. R., Wilson, K. R., and Kroll, J. H.: Chemical sinks of organic aerosol: kinetics and products of the heterogeneous oxidation of erythritol and levoglucosan, Environ. Sci. Technol., 44, 7005–7010, 2010.

Kleindienst, T. E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Lewis, C. W., Bhave, P. V., and Edney, E. O.: Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location, Atmos. Environ., 41, 8288–8300, 2007.

Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Jaoui, M., and Edney, E. O.: The formation of secondary organic aerosol from the isoprene plus OH reaction in the absence of NOx, At-

mos. Chem. Phys., 9, 6541–6558, doi:10.5194/acp-9-6541-2009, 2009.

Kourtchev, I., Warnke, J., Maenhaut, W., Hoffmann, T., and Claeys, M.: Polar organic marker compounds in $PM_{2.5}$ aerosol from a mixed forest site in western Germany, Chemosphere, 73, 1308–1314, 2008.

Kourtchev, I., Copolovici, L., Claeys, M., and Maenhaut, W.: Characterization of atmospheric aerosols at a forested site in central europe, Environ. Sci. Technol., 43, 4665–4671, 2009.

Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation under high-NOx conditions, Geophys. Res. Lett., 32, L18808, doi:10.1029/2005GL023637, 2005.

Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation, Environ. Sci. Technol., 40, 1869–1877, 2006.

Kuster, W. C., Jobson, B. T., Karl, T., Riemer, D., Apel, E., Goldan, P. D., and Fehsenfeld, F. C.: Intercomparison of volatile organic carbon measurement techniques and data at la porte during the TexAQS2000 Air Quality Study, Environ. Sci. Technol., 38, 221–228, 2004.

Lang-Yona, N., Rudich, Y., Mentel, Th. F., Bohne, A., Buchholz, A., Kiendler-Scharr, A., Kleist, E., Spindler, C., Tillmann, R., and Wildt, J.: The chemical and microphysical properties of secondary organic aerosols from Holm Oak emissions, Atmos. Chem. Phys., 10, 7253–7265, doi:10.5194/acp-10-7253-2010, 2010.

Legrand, M., Preunkert, S., Oliveira, T., Pio, C. A., Hammer, S., Gelencser, A., Kasper-Giebl, A., and Laj, P.: Origin of C-2-C-5 dicarboxylic acids in the European atmosphere inferred from year-round aerosol study conducted at a west-10.1029/2006jd008019east transect, J. Geophys. Res.-Atmos., 112, D23S07, doi:10.1029/2006JD008019, 2007.

Levin, I., Kromer, B., Schochfischer, H., Bruns, M., Munnich, M., Berdau, D., Vogel, J. C., and Munnich, K. O.: 25 years of tropospheric C-14 observations in central-Europe, Radiocarbon, 27, 1–19, 1985.

Levin, I., and Hesshaimer, V.: Radiocarbon – A unique tracer of global carbon cycle dynamics, Radiocarbon, 42, 69–80, 2000.

Lewandowski, M., Jaoui, M., Offenberg, J. H., Kleindienst, T. E., Edney, E. O., Sheesley, R. J., and Schauer, J. J.: Primary and secondary contributions to ambient PM in the midwestern United States, Environ. Sci. Technol., 42, 3303–3309, 2008.

Lindinger, W., Hansel, A., and Jordan, A.: On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) – Medical applications, food control and environmental research, International J. Mass Spectrom., 173, 191–241, 1998.

Montzka, S. A., Trainer, M., Goldan, P. D., Kuster, W. C., and Fehsenfeld, F. C.: Isoprene and Its oxidation-products, methyl vinyl ketone and methacrolein, in the rural troposphere, J. Geophys. Res.-Atmos., 98, 1101–1111, 1993.

Ng, N. L., Kroll, J. H., Keywood, M. D., Bahreini, R., Varutbangkul, V., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., Lee, A., and Goldstein, A. H.: Contribution of first- versus second-generation products to secondary organic aerosols formed in the oxidation of biogenic hydrocarbons, Environ. Sci. Technol., 40, 2283–2297, 2006.

Owen, S. M., Harley, P., Guenther, A., and Hewitt, C. N.: Light dependency of VOC emissions from selected Mediterranean plant species, Atmos. Environ., 36, 3147–3159, 2002.

Parra, R., Gasso, S., and Baldasano, J. M.: Estimating the biogenic emissions of non-methane volatile organic compounds from the North Western Mediterranean vegetation of Catalonia, Spain, Sci. Total Environ., 329, 241–259, 2004.

Paulot, F., Crounse, J. D., Kjaergaard, H. G., Kurten, A., St Clair, J. M., Seinfeld, J. H., and Wennberg, P. O.: Unexpected epoxide formation in the gas-phase photooxidation of isoprene, Science, 325, 730–733, 2009.

Robinson, A. L., Donahue, N. M., Shrivastava, M. K., Weitkamp, E. A., Sage, A. M., Grieshop, A. P., Lane, T. E., Pierce, J. R., and Pandis, S. N.: Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging, Science, 315, 1259–1262, doi:10.1126/science.1133061, 2007.

Rontani, J. F. and Aubert, C.: Trimethylsilyl transfer during electron ionization mass spectral fragmentation of some omega-hydroxycarboxylic and omega-dicarboxylic acid trimethylsilyl derivatives and the effect of chain length, Rapid Comm. Mass Spectrom., 18, 1889–1895, 2004.

Russell, L. M., Hawkins, L. N., Frossard A. A., Quinn, P. K., and Bates, T. S.: Carbohydrate-like composition of submicron atmospheric particles and their production from ocean bubble bursting, PNAS, 107, 6652–6657, 2010.

Sage, A. M., Weitkamp, E. A., Robinson, A. L., and Donahue, N. M.: Evolving mass spectra of the oxidized component of organic aerosol: results from aerosol mass spectrometer analyses of aged diesel emissions, Atmos. Chem. Phys., 8, 1139–1152, doi:10.5194/acp-8-1139-2008, 2008.

Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers, Atmos. Environ., 30, 3837–3855, 1996.

Schauer, J. J. and Cass, G. R.: Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers. Environ. Sci. Technol., 34, 1821–1832, 2000.

Schauer, J. J., Fraser, M. P., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Source reconciliation of atmospheric gas-phase and particle-phase pollutants during a severe photochemical smog episode, Environ. Sci. Technol. 36, 3806–3814, 2002.

Schmid, H., Laskus, L., Jürgen Abraham, H., Baltensperger, U., Lavanchy, V., Bizjak, M., Burba, P., Cachier, H., Crow, D., Chow, J., Gnauk, T., Even, A., ten Brink, H. M., Giesen, K.-P., Hitzenberger, R., Hueglin, C., Maenhaut, W., Pio, C., Carvalho, A., Putaud, J.-P., Toom-Sauntry, D., and Puxbaum, H.: Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I, Atmos. Environ., 35, 2111–2121, 2001.

Simon, V., Dumergues, L., Ponche, J. L., and Torres, L.: The biogenic volatile organic compounds emission inventory in France – Application to plant ecosystems in the Berre-Marseilles area (France), Sci. Total Environ., 372, 164–182, 2006.

Steinbrecher, R., Smiatek, G., Koble, R., Seufert, G., Theloke, J., Hauff, K., Ciccioli, P., Vautard, R., and Curci, G.: Intra- and inter-annual variability of VOC emissions from natural and semi-natural vegetation in Europe and neighbouring countries, Atmos. Environ., 43, 1380–1391, 2009.

Stone, E. A., Snyder, D. C., Sheesley, R. J., Sullivan, A. P., Weber, R. J., and Schauer, J. J.: Source apportionment of fine organic aerosol in Mexico City during the MILAGRO experiment

2006, Atmos. Chem. Phys., 8, 1249–1259, doi:10.5194/acp-8-1249-2008, 2008.

Stone, E. A., Zhou, J. B., Snyder, D. C., Rutter, A. P., Mieritz, M., and Schauer, J. J.: A Comparison of summertime secondary organic aerosol source contributions at contrasting urban locations, Environ. Sci. Technol., 43, 3448–3454, 2009.

Surratt, J. D., Murphy, S. M., Kroll, J. H., Ng, N. L., Hildebrandt, L., Sorooshian, A., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene, J. Phys. Chem. A, 110, 9665–9690, 2006.

Surratt, J. D., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Edney, E. O., and Seinfeld, J. H.: Effect of acidity on secondary organic aerosol formation from isoprene, Environ. Sci. Technol., 41, 5363–5369, 2007.

Surratt, J. D., Gomez-Gonzalez, Y., Chan, A. W. H., Vermeylen, R., Shahgholi, M., Kleindienst, T. E., Edney, E. O., Offenberg, J. H., Lewandowski, M., Jaoui, M., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol, J. Phys. Chem. A, 112, 8345–8378, 2008.

Szmigielski, R., Surratt, J. D., Gomez-Gonzalez, Y., Van der Veken, P., Kourtchev, I., Vermeylen, R., Blockhuys, F., Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Edney, E. O., Seinfeld, J. H., Maenhaut, W., and Claeys, M.: 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid: An atmospheric tracer for terpene secondary organic aerosol, Geophys. Res. Lett., 34, L24811, doi:10.1029/2007GL031338, 2007.

Tanner, R. L., Parkhurst, W. J., and McNichol, A. P.: Fossil sources of ambient aerosol carbon based on C-14 measurements, Aerosol Sci. Technol., 38, 133–139, 2004.

Volkamer, R., Jimenez, J. L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L. T., Worsnop, D. R., and Molina, M. J.: Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected, Geophys. Res. Lett., 33, L17811, doi:10.1029/2006GL026899, 2006.

Watson, J. G., Robinson, N. F., Fujita, E. M., Chow, J. C., Pace, T. G., Lewis, C., and Coulter, T.: CMB8 Applications and Validation Protocol for $PM_{2.5}$ and VOCs, US EPA, USA, 1998.

Zhao, J., and Zhang, R. Y.: Proton transfer reaction rate constants between hydronium ion (H3O(+)) and volatile organic compounds, Atmos. Environ., 38, 2177–2185, 2004.

Zheng, M., Ke, L., Edgerton, E. S., Schauer, J. J., Dong, M. Y., and Russell, A. G.: Spatial distribution of carbonaceous aerosol in the southeastern United States using molecular markers and carbon isotope data, J. Geophys. Res.-Atmos., 111, D10S06, doi:10.1029/2005JD006777, 2006.

6. Bilan : contribution des sources aux $PM_{2.5}$

La figure III-35 dresse, pour les $PM_{2.5}$, le bilan de l'exercice d'estimation des sources basé sur les marqueurs organiques et le ^{14}C mené à Marseille. Afin de quantifier la contribution des sources primaires aux $PM_{2.5}$, l'OC relatif à chaque source est converti en OM en le multipliant par un facteur OM/OC spécifique à la source considérée. L'OM obtenu est, par la suite, additionné avec l'EC, les sulfate, nitrate et ammonium primaires issus de la source considérée pour estimer la masse totale de particules émises par cette source. La somme des masses de particules émises par les sources primaires est désignée par le terme total CMB. La concentration des ions secondaires est déterminée en déduisant des concentrations totales de ces ions les fractions attribuées aux sources primaires considérés dans le CMB.

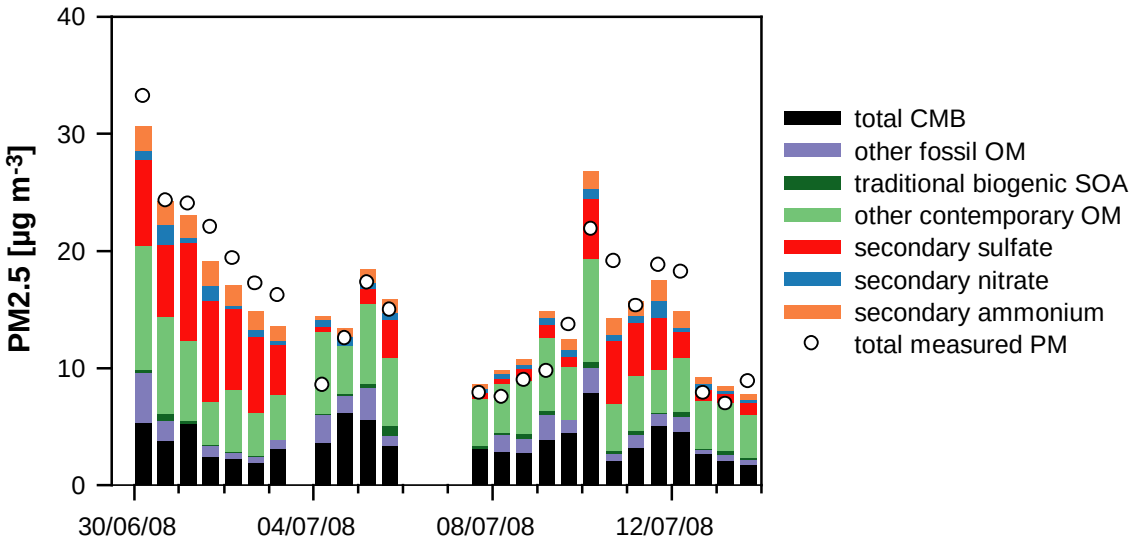


Figure III-35 : Contributions à la masse totale des $PM_{2.5}$ des différentes fractions estimées en combinant les résultats CMB, les mesures ^{14}C et les estimations du SOA biogénique. Ces fractions incluent : total CMB ($PM_{2.5}$ d'origine primaire estimé par le CMB), other fossil OM (SOA d'origine fossile), traditional biogenic SOA (somme des contributions de BSOA estimées par l'approche proposée par Kleindienst et al. (2007)), other comtemporary OM (SOA contemporain non attribué au traditional biogenic SOA) et les ions inorganiques majeurs. Les concentrations en PM2.5 mesurées par TEOM-FDMS sont représentées par des points.

L'aérosol organique secondaire est quant à lui subdivisé en trois sous-classes qui incluent la fraction « *traditional biogenic SOA* », la fraction « *other fossil OM* » (SOA d'origine fossile), et la fraction « *other comtemporary OM* » (SOA non-fossile non attribué au *traditional biogenic SOA*). La fraction *traditional biogenic SOA* représente la somme des contributions du SOA issu de la photo-oxydation de l'isoprene, de l'α-pinene et du β-caryophylene. Ce SOA est calculé en multipliant la masse d'OC qui dérive de la photo-

oxydation de chaque précurseur par un facteur SOA/SOC caractéristique reporté dans Kleindienst et al. (2007). Finalement, les fractions « Other contemporary » and « other fossil OM » sont déduites à partir des masses de SOC_C et SOC_F, respectivement, en utilisant un rapport OM/OC de 1.8, caractéristique de la fraction CMB SOC.

La contribution de l'ensemble des sources primaires considérées dans l'analyse CMB est estimée entre 13% et 46% (moyenne 26%) de la masse totale de $PM_{2.5}$, correspondant aux valeurs les plus faibles parmi celles reportées dans les études CMB antérieures effectuées dans des environnements urbains (Schauer and Cass, 2000;Schauer et al., 2002a;Sheesley et al., 2003;Zheng et al., 2006a;Ke et al., 2007;Subramanian et al., 2007;Stone et al., 2008). D'autres sources primaires non-considérées dans l'analyse CMB peuvent également contribuer à la masse des $PM_{2.5}$. Parmi ces sources, on note essentiellement les embruns marins et l'aérosol crustale dont les contributions estimées en considérant comme traceurs le Na^+ et l'Al ne représentent en moyenne que 1.3 et 2% de la masse des $PM_{2.5}$, respectivement. Il est toutefois important de noter que la contribution de la mer ne se limite pas strictement aux embruns, celle-ci pouvant contribuer indirectement à l'aérosol marseillais à travers le SOA marin. Il n'existe pas, à ce jour, d'approches établies permettant d'estimer la contribution de cette fraction qui mérite des études futures consacrée.

Le bilan de masse figure III-35 met clairement en évidence le caractère secondaire des $PM_{2.5}$. Cette fraction secondaire est majoritairement constituée de matériaux organiques représentant 44 % de la masse des $PM_{2.5}$. Au sein de cette fraction organique secondaire, le carbone contemporain est très majoritaire, représentant 30% de la masse totale des $PM_{2.5}$. Ce résultat, *a priori*, surprenant dans un grand centre urbain où les précurseurs anthropiques sont abondants, est en très bon accord avec les récentes mesures effectuées à Mexico en été (Hodzic et al., 2010). Cette dernière ne semble être que très partiellement expliquée par le SOA directement issu de la photo-oxydation de l'isoprène, de l'α-pinène et du β-caryophylene qui ne contribuent qu'entre 0,32% et 5,6% (en moyenne 2%) de la masse des $PM_{2.5}$. Il convient de garder à l'esprit les différentes incertitudes associées aux calculs de ces trois contributions. Enfin, la fraction inorganique contribue entre 9 et 62% (moyenne 30%) à la masse des $PM_{2.5}$; elle est dominée par les ions sulfates (19% des $PM_{2.5}$). Ainsi, près des 3/4 de la masse des $PM_{2.5}$ est, sur la période d'étude, d'origine secondaire. Ce résultat est important, particulièrement au regard de la mise en place de la nouvelle norme de qualité de l'air pour les $PM_{2.5}$.

Encadré III-1 : Aperçu sur les principales caractéristiques de l'aérosol à Grenoble (Favez et al, 2010, Annexe III-2)

Encadré III-1.1. Composition chimique de l'aérosol

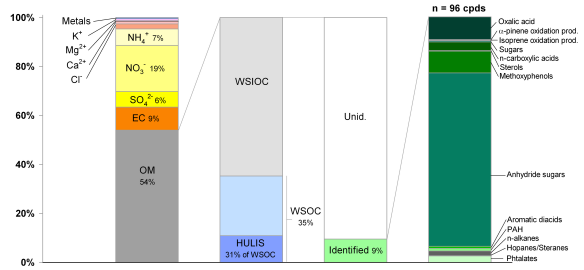


Figure 1 : Bilan de masse moyen de l'aérosol au cours de la campagne FORMES-2009 à Grenoble.

La quantité de matière organique dans l'aérosol (Figure 1) est calculée à partir de la concentration en carbone organique (OC) par l'application d'un facteur multiplicatif issu des recoupements entre mesures par impacteur et mesures par AMS. Ce facteur est estimé en moyenne à 1.78 (1.67 pour le cas de Marseille) suggérant un aérosol hautement oxygéné.

Comme à Marseille, la fraction carbonée constitue la fraction majoritaire de l'aérosol contribuant en moyenne à 63% de la masse totale des $PM_{2.5}$.

Les composés organiques quantifiés représentent environ 9% de la masse totale de la matière organique. Ces composés sont dominés par les sucres anhydrides, tel le levoglucosan (815 ng m^{-3} en moyenne) indiquant la forte influence de la combustion de bois.

Les concentrations des principaux composés organiques mesurés à Grenoble sont comparées avec celles mesurées à Marseille en annexe III-5. Cette comparaison reflète une signature chimique très différente entre les deux cas.

7. Fonctionnalisation de l'aérosol organique : contraste entre Marseille et Grenoble.

L'approche moléculaire, développée jusqu'à présent, ne reflète qu'une très faible proportion de la matière organique (6% à Marseille, 9% à Grenoble) et ne traduit donc que très partiellement la complexité de l'aérosol organique. L'analyse fonctionnelle constitue une méthode complémentaire permettant une caractérisation plus globale de la nature chimique de la matière carbonée particulaire. Cette section discute des résultats obtenus à l'aide de l'analyse fonctionnelle réalisée par APCI-MS/MS (chapitre II, Partie II).

L'étude de la fonctionnalisation de l'aérosol organique à Marseille est mise en perspective avec la fonctionnalisation de l'aérosol déterminée à Grenoble. Il est en effet intéressant de comparer deux situations très contrastées : l'une où la fraction secondaire est majoritaire et l'autre caractérisée par un aérosol fortement impacté par les combustions de biomasse (Voir encadré III.1 et Annexe III.2).

Dès lors, les principales interrogations sont : **Quelle est l'influence des sources et des processus de vieillissement sur la fonctionnalisation du carbone organique ? Est-il possible d'extraire une fonctionnalisation type pour chaque classe de sources ?**

Encadré III-1 : Continue

Encadré III-1.2. Sources d'OC à Grenoble

Une analyse CMB a été réalisée afin de quantifier les contributions des principales sources primaires (voir chapitre III, partie I), et par soustraction, la quantité associée à la fraction secondaire ou à des sources primaires mineures (notée CMB SOC).

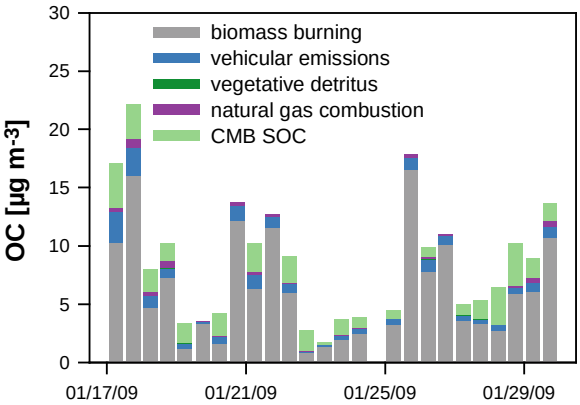


Figure 2 : Contributions des sources au carbone organique estimée par modélisation CMB pour le cas de Grenoble.

Les contributions relatives de ces sources à l'OC sont respectivement de : 68 % pour la combustion de biomasse, 9.1 % pour les émissions véhiculaires, 2.2 % pour la combustion de gaz naturel et 22.6 % pour les autres sources de matière organique. Cette analyse reflète clairement le caractère très contrasté de l'aérosol entre les deux environnements (Marseille l'été et Grenoble, l'hiver.

Trois fonctions chimiques ont été quantifiées : acide carboxylique (RCOOH), carbonyle (RCOR') et nitros (RNO_2) (Dron et al., 2007;Dron et al., 2008b;Dron et al., 2010;Dron et al., 2008a). En normalisant la quantité de fonctions par le nombre de moles de carbone constitutif de l'OC, le taux de fonctionnalisation (noté functionnal rate : RF=FG/OC) exprimé en nombre de fonctions pour mille atomes de carbone [‰] peut être déduit. Le rapport inverse (OC/FG) représente la probabilité pour un atome de carbone de porter une fonction.

7.1. Concentrations des fonctions organiques dans les deux environnements

Le tableau III-5 reporte les concentrations moyennes [nmol m^{-3}] des trois fonctions considérées à Marseille, à Grenoble et dans d'autres environnements (Tagliavini et al., 2006;Liu et al., 2009;Stone et al., 2009a). Il n'est pas toujours facile d'établir des comparaisons directes entre ces études puisque qu'elles ne mettent pas en œuvre les mêmes techniques analytiques et ne se rapportent pas toujours à la même fraction du carbone.

A Marseille et à Grenoble, la fonction la plus abondante est la fonction acide carboxylique (19.2 nmol m^{-3} à Marseille et 16.2 nmol m^{-3} à Grenoble) devant la fonction carbonyle (5.9 nmol m^{-3} à Marseille et 4.75 nmol m^{-3} à Grenoble). La moins abondante est la fonction nitro (0.54 nmol m^{-3} à Marseille et 2.92 nmol m^{-3} à Grenoble). Pour une même quantité en carbone organique, les concentrations en RCOOH et en RCOR' trouvées dans notre cas sont dans le même ordre de grandeur de celles reportées dans les autres études. Les

concentrations absolues en RCOOH et en RCOR' sont comparables sur les deux sites, alors que les concentrations en RNO_2 sont sensiblement supérieures dans l'aérosol organique à Grenoble (tableau III-5).

Tableau III-5 : Concentrations des groupements fonctionnels (RCOOH, RCOR' et RNO_2) déterminées à Marseille et à Grenoble et comparées à celles reportées sur d'autres sites de par le monde.

Sites	RCOOH†	RCOR'†	RNO_2†	OC‡	WSOC‡	Analytic method
Marseille[a]	19.2 (52)§	5.9	0.54	4.6	2.4	APCI-MS/MS
Grenoble[a]	16.2 (22)§	4.75	2.92	8.85	3.1	APCI-MS/MS
SIMAT Milargo[b]	67 (140)§	3.7	-	5.5	-	FTIR
Amazon basin[c]	266	-	-	-	26.4	H-NMR (WSOC)
Riverside[d]	30 (43)§	-	-	8.4	6.0	LC APCI-MS/MS
Atlanta[d]	4.0 (7)§	-	-	6.7	2.0	LC APCI-MS/MS

†nmol m^{-3}; ‡µg m^{-3}; Functionnalisation rates expressed in FG ‰ OC.

[a] This study; [b] urban site, Liu et al. (2009); [c] Forested area, Tagliavini et al. (2006); [d] urban sites, Stone et al. (2009).

7.2. Comparaison du degré de fonctionnalisation du carbone sur les deux sites

L'étude de Dron et al. (2010), synthétisant les premières applications de cette nouvelle approche analytique (Annexe III-9), a permis de mettre en évidence des signatures chimiques différenciées entre les sources, en termes de fonctionnalisation de la fraction organique de l'aérosol. Ainsi, le carbone organique issu des émissions véhiculaires est enrichi, par rapport à l'aérosol ambiant, en fonction RNO_2 (8.4 ‰ ou en d'autre terme 1 carbone sur 120 porte une fonction RNO_2) et relativement pauvre en fonctions RCOOH (8.4 ‰ soit 1 carbone sur 120 portant une fonction RCOOH) et RCOR' (3.4 ‰ soit 1 carbone sur 300 portant une fonction RCOR'). Inversement l'aérosol issu de la photo-oxydation de l'o-xylène (un proxy du SOA anthropique) se différentie par une fonctionnalisation très importante en groupements RCOR' (75 ‰ soit 1 carbone sur 13 portant une fonction RCOR'). A ces résultats s'ajoutent ceux obtenus par des expériences complémentaires qui ont permis de déterminer la fonctionnalisation d'HULIS issus de la combustion de bois (Baduel et al., 2010). Ces expériences montrent que les HULIS sont particulièrement riches en fonctions RCOOH (90 ‰ soit 1 carbone sur 11 portant une fonction RCOOH) et en fonctions RNO_2 (9.0 ‰ soit 1 carbone sur 110 portant une fonction RNO_2). Cet enrichissement relatif en fonction RNO_2 est vraisemblablement lié au fait que les HULIS étudiés dérivent de l'aérosol de combustion de bois, riche en composés de type nitro-phénol (Claeys, 2010). Cette signature chimique des groupements fonctionnels très caractéristiques des différentes sources peut donc être exploitée pour étudier la fonctionnalisation de l'aérosol organique dans l'aérosol ambiant.

La figure III-36 reporte les concentrations des groupements fonctionnels mesurées sur les deux sites d'étude en fonction de la concentration en carbone organique. A Marseille et à Grenoble, une bonne corrélation est observée entre les fonctions et le carbone organique, impliquant un degré de fonctionnalisation (correspondant aux coefficients directeurs des droites de régression entre les FG et l'OC) relativement constant au cours de la période de mesure. Cette stabilité est en accord avec la prédominance d'une seule source d'aérosol dans chacun des deux sites.

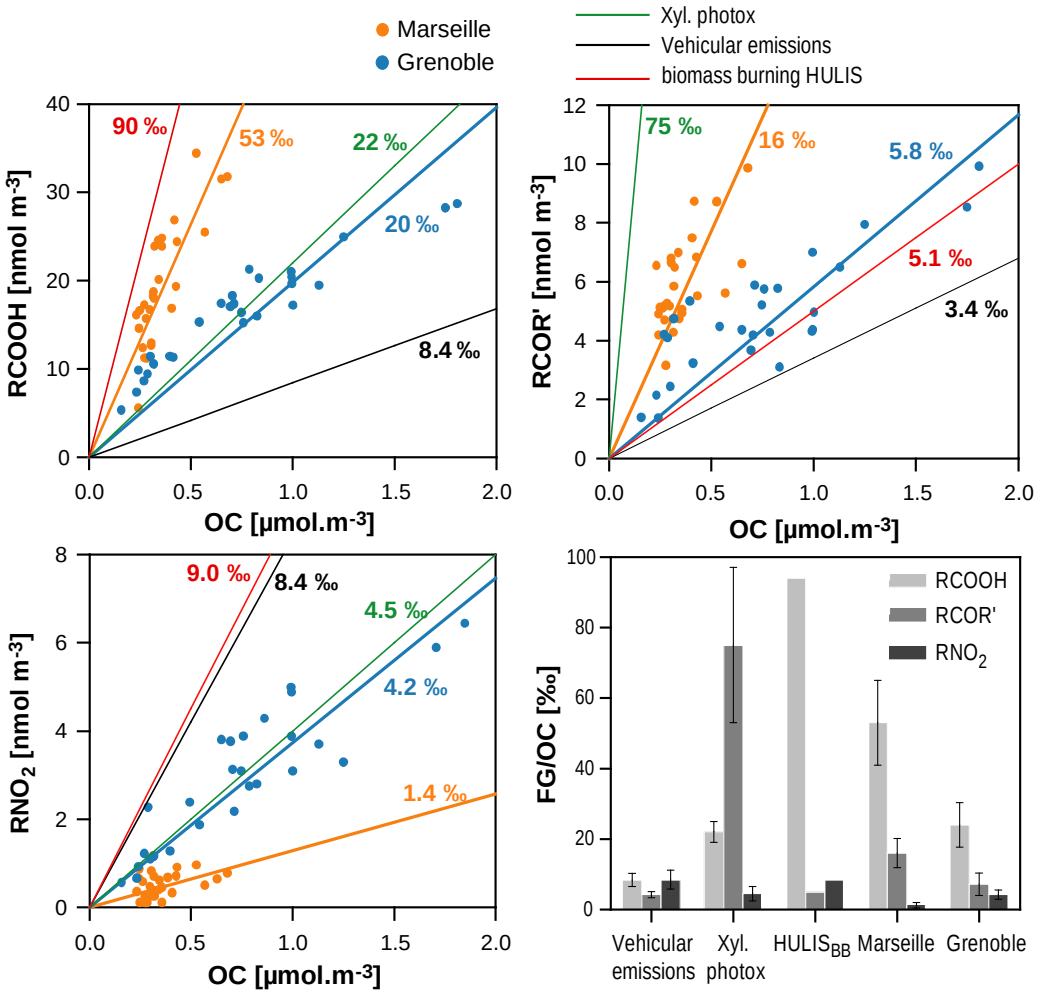


Figure III-36 : Comparaison du degré de fonctionnalisation du carbone en fonction RCOOH, RCOR' et RNO_2 entre les deux sites d'étude, Marseille et Grenoble.

Néanmoins, une différence significative de fonctionnalisation est observée entre les deux environnements. A Marseille, la fonctionnalisation en RCOOH et RCOR' est supérieure à celle observée à Grenoble : En moyenne, à Marseille, 53 et 16 atomes de carbone sur mille portent une fonction RCOOH et RCOR', respectivement (1 atome de carbone sur 19 porte une fonction RCOOH et 1 atome de carbone sur 59 porte une fonction RCOR'). En revanche, à Grenoble le taux de fonctionnalisation est de 20 et 5.8 ‰, pour les fonctions RCOOH et RCOR', respectivement (1 atome de carbone sur 50 porte une fonction RCOOH et 1 atome de

carbone sur 170 porte une fonction RCOR'). Cet enrichissement en fonctions acides et carbonyles à Marseille, met en évidence l'importance des processus photochimiques dans cet environnement, tels la photo-oxydation en phase gazeuse et les processus de vieillissement de l'aérosol.

Inversement, à Grenoble la fonctionnalisation en groupe nitro est sensiblement supérieure à celle observée à Marseille. En effet, à Grenoble 4.2 atomes de carbone sur mille porte une fonction nitro alors qu'à Marseille uniquement 1.4 carbone pour mille porte cette même fonction. Cette différence de fonctionnalisation en RNO_2 entre les deux environnements et les deux saisons peut être attribuée à l'impact des sources de combustion riches en fonction RNO_2, à Grenoble. Une dégradation photochimique des composés portant une fonction RNO_2 peut être également proposée à ce stade pour expliquer le déficit en ces fonctions observé à Marseille.

7.3. Relation fonctions/sources

Les concentrations d'une fonction donnée peuvent être attribuées aux sources du carbone organique estimées par différents modèles (CMB, AMS/PMF …) en utilisant une régression linéaire multiple. Dans ce modèle, la concentration totale de la fonction considérée ($FG_{measured}$) constitue une variable endogène pouvant être décrite comme la somme des concentrations de la fonction considérée provenant des différentes sources (FG_i ; concentration de la fonction considérée provenant de la source *i*) (Equation III-2). Le résidu (ξ) exprime l'information manquante dans l'explication linéaire des valeurs de $FG_{measured}$. Une transformation des concentrations issues des différentes sources (Eq III-3) permet d'exprimer l'équation III-2 en fonction des taux de fonctionnalisation des sources considérées (RF_i) et du carbone organique provenant de chacune des sources.

$$FG_{measured} = FG_1 + FG_2 + ... + FG_n + \xi = \sum_i^n FG_i + \xi \qquad \text{Eq III-2}$$

$$FG_{measured} = RF_1 \times OC_1 + RF_2 \times OC_2 + ... + RF_n \times OC_n + \xi = \sum_i^n RF_i \times OC_i + \xi \qquad \text{Eq III-3}$$

Ainsi à partir de la matrice d'OC_i déterminée par CMB, les paramètres RF_i peuvent être déduits. En pratique, la résolution matricielle est réalisée sur la base de données de Marseille et de Grenoble conjointement, pour chacune des fonctions en utilisant la méthode des moindres carrées. Les sources *i* considérées dans le modèle incluent les émissions véhiculaires, la combustion de biomasse et la source secondaire (SOA) estimées par CMB.

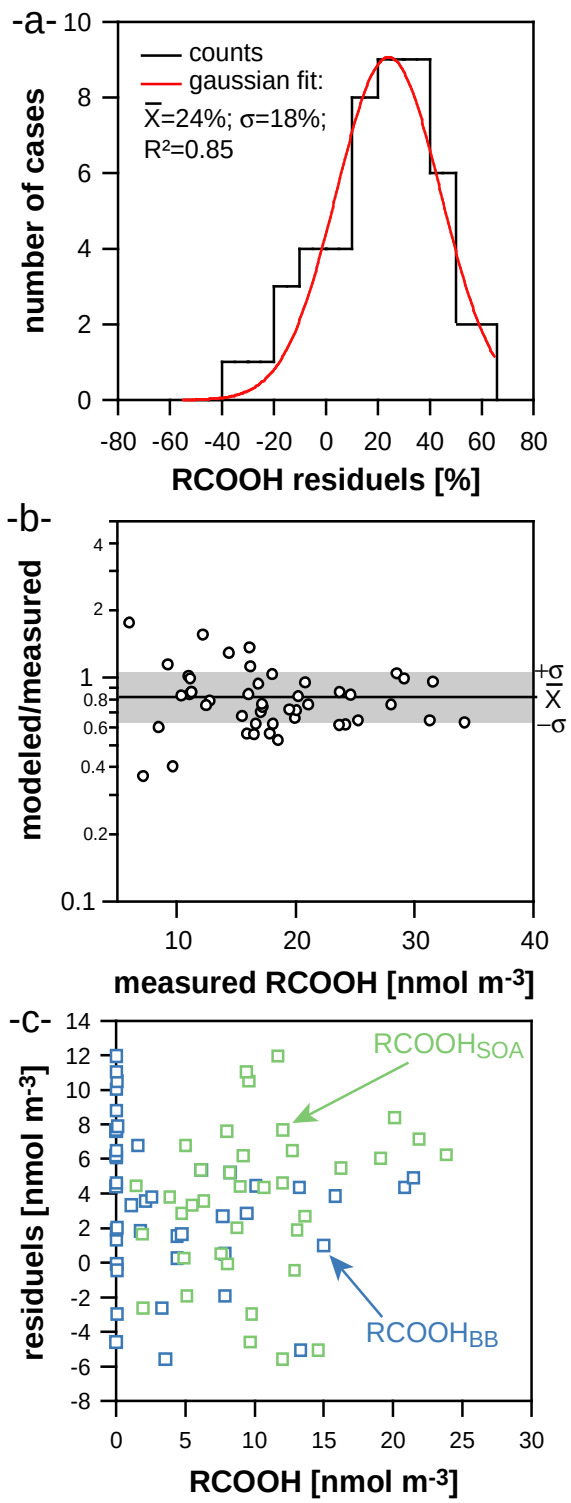


Figure III-38: Evaluation statistique des régressions multiples appliquées à la fonction RCOOH. (a) distribution normale des résidus (ξ). (b) rapport entre la concentration de RCOOH modélisée et mesurée. (c) relation entre les RCOOH résidus et ceux attribués aux sources secondaire et à la combustion de bois.

Ces sources sont les plus prépondérantes et permettent d'expliquer la quasi-totalité du carbone organique dans les deux environnements. Pour la source véhiculaire, nous avons utilisé les taux de fonctionnalisation RF_i déterminés empiriquement par mesures dans le tunnel à Marseille (voir Figure III-36 et article A).

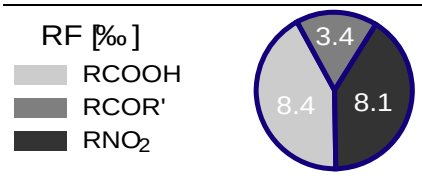
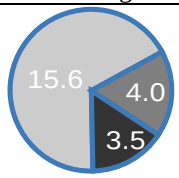
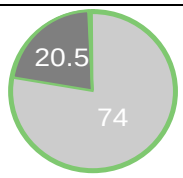
D'un point de vue statistique, il y a absence de colinéarité entre les variables explicatives pour les trois fonctions (RCOOH, RCOR' et RNO_2). Les paramètres RF_i associés à l'ensemble des sources considérées sont déterminés d'une manière statistiquement significative ($p<0.005$). Les hypothèses associées aux résidus ont été également examinées, comme le montre la figure III-37 pour le cas particulier des RCOOH. Ces résidus suivent une loi normale centrée à +24±18%, impliquant que le modèle sous-estime en moyenne les concentrations en RCOOH de 24±18% (figure III-37a), ce qui suggère que des sources ou processus non-considérés peuvent également participer à la variabilité des concentrations de cette fonction. Les résidus sont linéairement indépendants de la variable endogène RCOOH mesurée et ils sont plus importants à faible concentration de RCOOH (figure III-37b). Finalement, les résidus ne montrent aucune relation avec les variables aléatoires (figure III-37c). Ces tests statistiques confortent la représentativité des

résultats obtenus pour le cas des RCOOH et les conclusions qui en découlent peuvent être généralisées pour l'ensemble des fonctions étudiées.

Le tableau III-6 compare les taux de fonctionnalisation du carbone organique associés aux émissions véhiculaires, à la combustion de biomasse et l'aérosol organique secondaire (SOA) estimés par la régression linéaire multiple. A partir de ces taux de fonctionnalisation, nous pouvons calculer les probabilités de fonctionnalisation pour un atome de carbone (OC/FG), ainsi que des rapports O:C* et OM/OC* partiels qui ne prend en compte que des fonctions quantifiées dans cette étude (RCOOH, RCOR' et RNO_2).

Cette comparaison met clairement en évidence la différence de fonctionnalisation entre l'aérosol primaire et secondaire (tableau III-6). L'aérosol organique le moins fonctionnalisé est celui émis par les sources véhiculaires ; pour lequel la fonctionnalisation totale est d'environ 20‰ (1 carbone sur 50 porte une des trois fonctions étudiées). Le rapport OM/OC* calculé à partir de ces valeurs est d'environ 1.25, ce qui est en adéquation avec les rapports globaux mesurés par HR-ToF-AMS à l'émission ou dans l'atmosphère ambiante pour la fraction HOA (Aiken et al., 2008).

Tableau III-6 : taux de fonctionnalisation du carbone organique associé aux émissions véhiculaires, à la combustion de biomasse et l'aérosol organique secondaire (SOA) estimés par la régression linéaire multiple. A partir de ces taux de fonctionnalisation, les probabilités que le carbone porte une fonction ainsi que les rapports O:C* et OM/OC* partiels (i.e. relatifs aux fonctions quantifiées dans notre étude) sont calculées.

	Vehicular emissions	Biomass burning	SOA
RF [‰]			
RF_{total} [‰]	19.9	23.1	94
$(OC/FG)_{total}$	50	43	11
O:C* [mol mol^{-1}]	0.036	0.042	0.17
OM/OC* [g g^{-1}]	1.25	1.27	1.43

La fonctionnalisation en RCOOH, RCOR' et RNO_2 du carbone émis à partir de la combustion de biomasse est estimée à environ 23‰ ; elle est dominée par les fonctions acides carboxyliques (15.6 fonctions RCOOH ‰ OC, ou 67% des fonctions totales quantifiées). Le rapport OM/OC* associé à cet aérosol est de la sorte estimé à 1.27, ce qui est sensiblement plus faible que les valeurs déterminées par HR-ToF-AMS à l'émission, comprise entre 1.5 et

1.7 (Aiken et al., 2008). Cette différence est liée à la contribution de fonctions non mesurées ici, incluant particulièrement les fonctions hydroxyles présentes dans les anhydrides de sucres, la cellulose et les produits phénoliques issus de la dégradation de la lignine. De tels composés contribuent, d'une part, très significativement (environ 30%) à la masse totale de cet aérosol (Fine et al., 2001, , 2002, , 2004b, 2004a;Schmidl et al., 2008) et possèdent, d'autre part, des rapports O:C très élevés, proche de l'unité, expliquant les rapports OM/OC relativement élevés associés à ces émissions. Ainsi, en contrastant les rapports OM/OC* partiel déterminés dans notre étude et les rapports globaux reportés dans des études antérieures (OM/OC=1.6), la fonctionnalisation maximale de l'aérosol organique en groupement hydroxyles (ou autre fonction mono-oxygénée comme les groupements methoxy et à l'exclusion de toute autre type de fonctions) peut être très approximativement estimée à 280 ‰ (soit 1 carbone sur ~4 portant une fonction mono-oxygénée).

L'aérosol secondaire est considérablement plus fonctionnalisé que l'aérosol primaire, ce qui est qualitativement en accord avec les résultats obtenus dans les études précédentes (Aiken et al., 2008;Jimenez et al., 2009). La fonctionnalisation totale de la fraction secondaire est estimée à environ 94‰ (1 carbone sur 11 porte une fonction), très largement dominée par les fonctions acides carboxyliques (tableau III-6). A partir de ces valeurs, un rapport OM/OC* partiel peut être estimé à 1.43. Ces valeurs sont dans le même ordre de grandeur que celles reportées dans des études de photo-oxydation en chambre de simulation de précurseurs anthropiques ou biogéniques, comprises entre 1.4 et 1.65 (Kleindienst et al., 2007;Aiken et al., 2008). En revanche, ces rapports sont sensiblement plus faibles que ceux déterminés pour la fraction « CMB SOC » par combinaison des données AMS/Impacteur et les résultats de la modélisation CMB (OM/OC=1.8) ou ceux mesurés par AMS pour la fraction LV-OOA (1.9-2.2 ; (Aiken et al., 2008;Jimenez et al., 2009)).

La différence des rapports OM/OC de la fraction secondaire estimés par l'analyse fonctionnelle (OM/OC*=1.43) et ceux estimés pour la fraction « CMB SOC » (OM/OC=1.8) peut, là encore, être expliquée par la contribution des fonctions qui n'ont pas été quantifiées, comme principalement les alcools. Les mesures FTIR réalisées sur des échantillons collectés à Mexico en été (Campagne MILAGRO) montrent, en effet, que les groupements hydroxyles sont trois fois plus abondant que les groupements carboxyles (Liu et al., 2009) D'autres fonctions peuvent, en dépit de leurs faibles contributions au carbone organique, constituer un apport très important en hétéroatomes, tels les organosulfates (RSO_4H) et les organonitrates (RNO_3), augmentant de la sorte les ratios OM/OC.

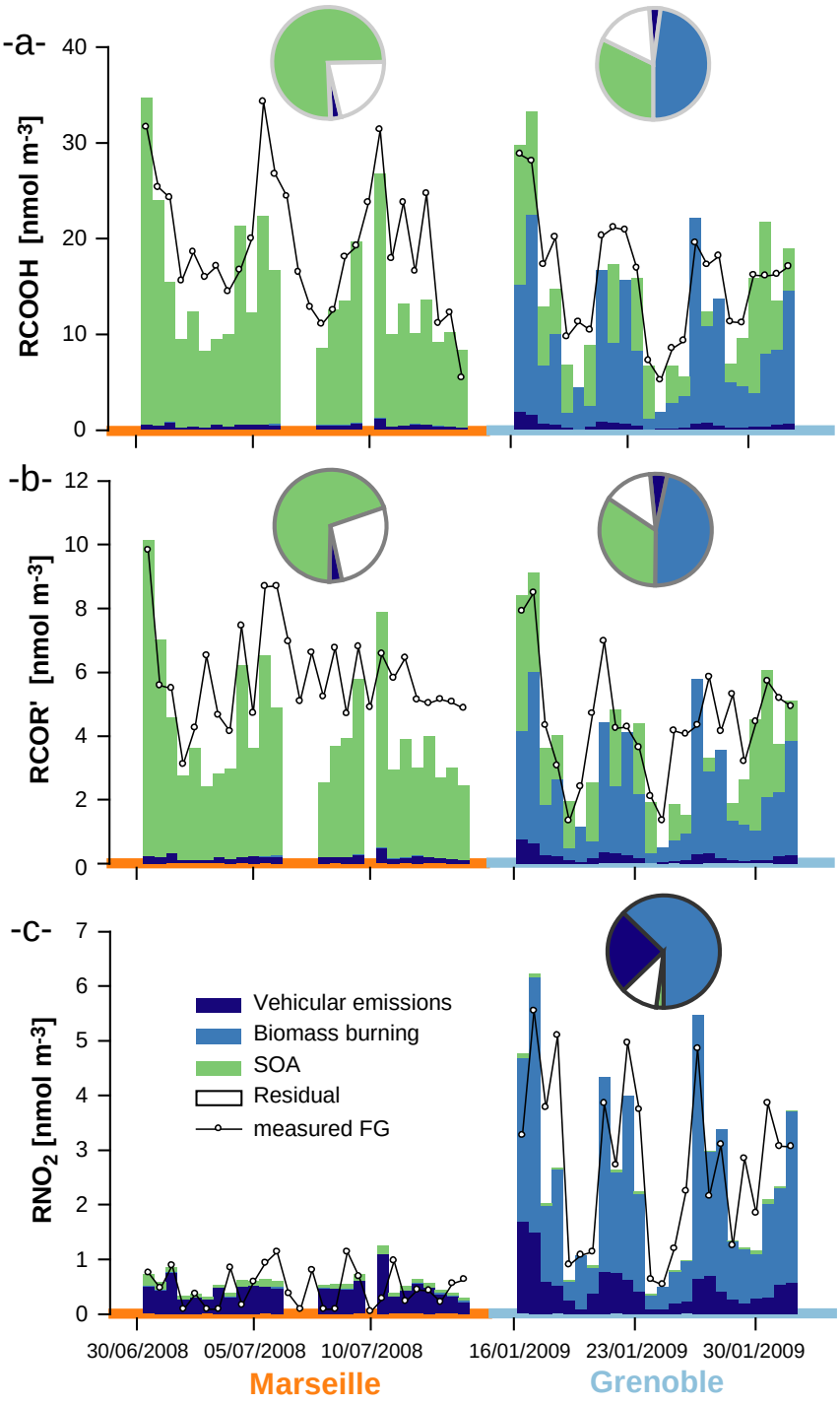


Figure III-38 : contributions des émissions véhiculaires, de la combustion de biomasse et des sources secondaire à la concentration de RCOOH (a), RCOR' (b) et RNO_2 (c), dans le cas de Grenoble et de Marseille.

A partir des paramètres RF_i déterminés ci-dessus, il est possible de calculer les contributions des différentes sources aux trois fonctions quantifiées, comme représenté figure III-38. Globalement, un bon accord entre concentrations mesurées et concentrations recalculées à l'aide de ce modèle de régressions multiples peut être observé. Les

concentrations recalculées sont toutefois sensiblement inférieures aux concentrations mesurées, à l'exception de la fonction RNO_2 à Marseille.

Au cours des périodes d'étude et sur les deux sites, les RCOOH et les RCOR' montrent des tendances équivalentes ; leurs concentrations estivales sont quasi-totalement (plus de 70%) attribuées aux sources secondaires. Inversement, en hiver la combustion de bois constitue la source majoritaire de ces fonctions, contribuant à environ 50% de la quantité totale de RCOOH et RCOR'. Les sources secondaires constituent, toutefois, un apport très significatif en RCOOH et en RCOR', à Grenoble en hiver, contribuant à 32% et 34% de fonctions RCOOH et RCOR', respectivement. Enfin, les contributions des sources véhiculaires au RCOOH et RCOR' sont négligeables (<5%) dans les deux cas d'étude.

Les RNO_2 présentent, quant à eux, un comportement très différent des deux autres fonctions (Figure III-38c). En été à Marseille, le modèle surestime les concentrations mesurées, suggérant une réactivité significative des RNO_2 dans les conditions rencontrées. Par contre, le modèle représente très convenablement les concentrations en RNO_2 mesurées. Le modèle attribue la quasi totalité des concentrations en RNO_2 aux sources primaires (émissions véhiculaires = 25% et combustion de bois = 63%). Il apparaît donc, à partir de ces observations, que les RNO_2 sont principalement liés aux les sources primaires et qu'ils sont sensibles à la photochimie.

Pour mieux visualiser les processus de mélange de l'aérosol issus de différentes sources dans un environnement complexe tel l'atmosphère ambiante, une approche ratio-ratio a été utilisée (Figure III-39). Dans cette figure sont reportés les taux de fonctionnalisation groupements RCOR' en fonction de ceux en groupements RCOOH en distinguant les deux campagnes de mesures (Marseille et Grenoble) et les données à l'émission (mesurées ou déterminées à partir de la régression multiple). Les fonctionnalisations de l'aérosol à la source étant considérées comme constantes, elles sont représentées sur la figure par un seul point. Dans le cas ou l'aérosol ambiant est dominé par une seule source, les points correspondants se regroupent autour du point de la source dominante. Par contre, le mélange entre deux sources se manifeste sur un graphique ratio-ratio comme un segment de droite liant les points correspondants à ces deux sources. Dans ce cas de figure, les points représentant l'aérosol ambiant se distribuent le long de ce segment. Dans notre cas, il apparaît clairement que l'aérosol à Grenoble et à Marseille est issu d'un mélange de sources secondaires (SOA) et primaires (sources véhiculaires et combustion de bois). La prédominance de la source secondaire, comme dans le cas de Marseille se manifeste par une augmentation conjointe en

fonctions RCOOH et RCOR'. Les taux de fonctionnalisation de cette source secondaire déterminée par la régression linéaire multiple présentent une signature chimique similaire à un aérosol issu d'un mélange entre les HULIS et l'aérosol issu de la photo-oxydation du xylène. En conséquence, l'aérosol secondaire ambiant semble être impacté à la fois par des processus de photo-oxydation classique et par des processus de réactivité multi-générationnelle résultant en un enrichissement de cet aérosol en fonctions RCOOH. Enfin, cette figure témoigne du fait que l'aérosol peu oxydé, dominée par la fraction primaire est sensiblement enrichi par les groupements RNO_2, comme dans le cas de Grenoble.

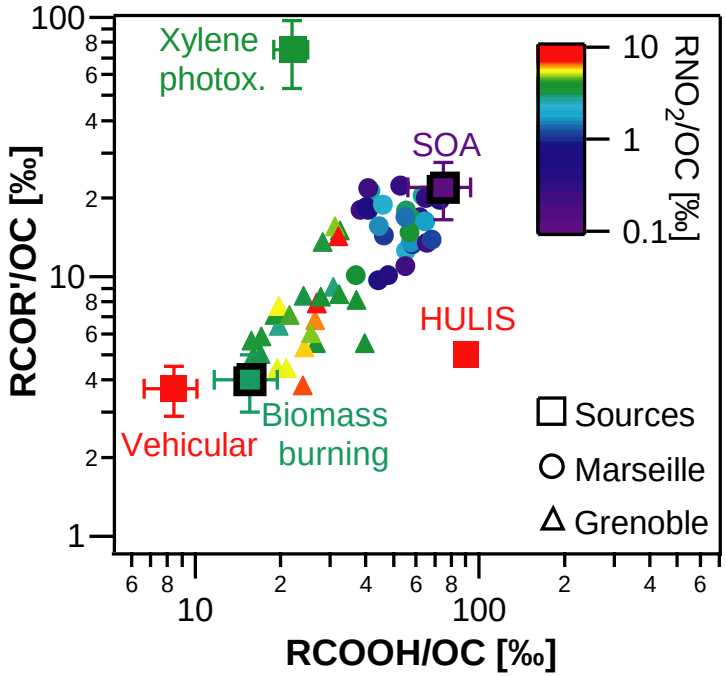


Figure III-39 : RCOR'/OC [‰] en fonction de RCOOH/OC [‰] pour l'aérosol ambiant à Marseille (cercles) et à Grenoble (triangles) et pour l'aérosol au niveau des sources. La fonctionnalisation du carbone au niveau des sources a été mesurée empiriquement (carrées simples) pour l'aérosol véhiculaire, les HULIS et la photo-oxydation du xylène et estimée par régression multiple (carrées entourées) pour le cas du SOA et de la combustion de bois. Code couleur : taux de fonctionnalisation des RNO_2 [‰].

Cette approche croisée entre contributions relatives des sources en site récepteur et fonctionnalisation de l'aérosol apparaît comme très prometteuse et riche d'enseignement. Cependant, mêler contributions des sources calculées par CMB et fonctionnalisation n'est pas, d'un point de vue conceptuel, totalement satisfaisant. En effet, comme décrit dans le chapitre I – partie II, l'approche CMB se base sur la conservation du carbone. Les estimations de sources qui en découlent ne tiennent, par conséquent, pas compte de la modification de l'état d'oxydation de la matière organique entre l'émission et le site récepteur. L'analyse de la fonctionnalisation, de son coté, renseigne sur l'état d'oxydation de l'aérosol organique sur le site récepteur. Ainsi, croiser les deux informations au sein d'une analyse de régressions

multiples, consiste à considérer que la signature chimique (état d’oxydation) des sources n’évolue pas entre l’émission et le site récepteur. Par conséquent, l’apport de fonctions lié au vieillissement dans l’atmosphère sera attribué au carbone secondaire. Il est donc impossible par cette approche de distinguer vieillissement et formation de SOA au sens traditionnel du terme.

Très prochainement, le même travail sera réalisé entre fonctionnalisation et facteurs PMF issus des données AMS. Ces deux approches se référant aux propriétés chimiques globales de l’aérosol, la régression multiple ne souffrira pas du même biais. Une telle analyse donnera notamment accès à la fonctionnalisation des principaux facteurs : HOA, SV-OOA et LV-OOA.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'impact sanitaire de l'aérosol organique et de certaines sources de combustion a progressivement été mis en évidence ces deux dernières décennies, particulièrement pour les sites de proximité en zones urbaines. Si un important travail, à mener sur le long terme, est encore indispensable pour établir des relations claires entre santé publique et pollution particulaire, la réduction du risque sanitaire passe impérativement par une diminution des niveaux d'exposition moyens. Or, la mise en place de politiques efficaces visant à la réduction des niveaux de concentrations en PM (directive 1999/30/CE et 2008/50/CE) exige la connaissance préalable des sources de l'aérosol. Cette connaissance des sources primaires et secondaires et de l'influence des activités anthropiques sur l'émission et la formation de l'aérosol reste aujourd'hui très parcellaire, notamment en France.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse font partie du projet FORMES qui avait pour objectifs d'évaluer et de contraindre les principales méthodes de quantification de l'influence des différentes sources sur la fraction organique de l'aérosol en milieu récepteur et d'en optimiser les procédures. La caractérisation physico-chimique de l'aérosol a été entreprise dans deux environnements urbains très contrastés : Marseille en été, et Grenoble en hiver, à travers deux campagne de mesures intensives de 15 jours chacune. Ce travail de thèse s'est concentré sur le cas de Marseille, un environnement très complexe, combinant une activité photo oxydante très intense à un ensemble d'émissions primaires qui incluent les sources industrielles et les émissions par les bateaux dont les caractéristiques physicochimiques et l'impact demeurent actuellement mal connus.

La spéciation des sources primaires a été réalisée au moyen de l'approche CMB (Chemical Mass Balance) qui s'appuie principalement sur des marqueurs organiques (hopanes, levoglucosan, alcanes linéaires, HAP, …), déterminés par une approche GC/MS couplée à une étape de dérivation, développée dans le cadre de cette étude. La mise en œuvre de cette approche sur les données des campagnes a nécessité un travail amont indispensable sur la détermination des espèces cibles capables de tracer les sources d'intérêt et des profils de sources adaptés aux environnements étudiés. Ainsi, un profil d'émissions véhiculaires caractéristique du parc automobile français a été établi à travers une expérience conduite dans le tunnel de Marseille. Le profil de combustion de bois et ceux des activités industrielles ont été sélectionnés à partir de la littérature, après avoir étudié l'abondance relative des marqueurs sur les sites récepteurs, leurs évolutions temporelles et la robustesse statistiques des résultats

obtenus suite à l'intégration de ces profils.

Cette analyse CMB appliquée sur le cas de Marseille a montré que les sources primaires sont dominées par les émissions véhiculaires contribuant à 17 % de l'OC et des $PM_{2.5}$. Bien que les sources industrielles contribuent faiblement à la masse de l'aérosol (2.5 % de l'OC et à 7.1 % des $PM_{2.5}$), nous avons montré que ces émissions contrôlent les concentrations des HAP et de certains métaux lourds. Ces sources contribuent également, en moyenne sur la période, à environ 30% du nombre des particules ultrafines, ce qui augmente probablement leurs effets sanitaires. Contrairement à Grenoble, où la combustion de bois est une source prépondérante (environ 70 % de l'OC), à Marseille ces émissions ne constituent qu'une source minoritaire, contribuant à 0.8 % de l'OC.

Toutefois, la principale information révélée par la déconvolution de sources par CMB est que les sources primaires considérées ne permettent d'expliquer, en moyenne sur la période de mesure, que 22 % de l'OC mesuré ; 78 % du carbone restant non expliqués (fraction dénommée CMB SOC). Bien que la dégradation atmosphérique de quelques marqueurs dont notamment les hopanes ait été clairement mise en évidence, ces processus semblent avoir de faibles incidences sur les résultats CMB. Par ailleurs, même si d'autres sources primaires non considérées dans la modélisation peuvent expliquer une fraction du carbone non attribué, il parait que ces sources affectent marginalement les concentrations de ce carbone. Il est, par conséquent, très probable que la très grande majorité du carbone soit d'origine secondaire, c'est-à-dire résultant de transfert gaz-particules suite à des processus de photo oxydation en phase gazeuse. Ce résultat est confirmé par la modélisation AMS/PMF. En associant les résultats CMB aux mesures ^{14}C, il a été montré que 66 % du carbone organique est de type biogénique secondaire et seulement 12 % serait de type anthropique secondaire. Ainsi, même dans un milieu fortement urbanisé comme Marseille, la source biogénique secondaire (BSOA) apparaît, en été, comme une source prépondérante.

La prépondérance du BSOA nous a incités à examiner les contributions du SOA formé à partir des précurseurs biogéniques communément considérés (isoprène, α-pinène et β-caryophyllène) à travers l'étude de leurs produits d'oxydation. Le SOA issu de ces précurseurs a été estimé comme contribuant uniquement à 4.3 % de l'OC (ou 7.2 % du BSOA). Ce travail a également mis en évidence les incertitudes associées à de telles estimations. Cette approche est étroitement liée aux abondances relatives des produits d'oxydation étudiés. Or, l'abondance de ces produits d'oxydation est fortement influencée par les conditions d'oxydation gouvernant à la fois leur formation et leur dégradation. Ces

processus de vieillissement restent, à l'heure actuelle, parmi les plus complexes à appréhender, mais leur impact a pu être mis en évidence à travers la forte contribution (40 % du CMB SOC) de composés poly-carboxyliques de type HULIS.

Ce caractère fortement oxydé de l'aérosol à Marseille a pu également être révélé par l'étude de la fonctionnalisation de l'aérosol organique. Cette étude montre en effet qu'environ un carbone sur 10 porte une fonction carboxyle ou carbonyle. Cette fonctionnalisation est significativement plus faible à Grenoble, où un carbone sur 20 est fonctionnalisé. L'étude de la fonctionnalisation confirme son intérêt en termes d'indicateur de la formation du SOA et de son vieillissement, et en termes d'éléments de contraintes pour les modèles.

L'approche CMB ne peut être utilisée sans précautions. Elle nécessite un travail préalable indispensable pour s'assurer de la robustesse des estimations de sources. Le travail effectué ici offre des bases solides à de futures études de sources de l'aérosol organique. Toutefois, le talon d'Achille de cette approche demeure la représentativité des profils vis-à-vis de l'environnement étudié. Ainsi, il apparaît indispensable d'encore mieux caractériser les signatures chimiques à l'émission. Parmi ces sources, la combustion de bois, la combustion de fuel pour chauffage résidentiel et les sources véhiculaires indirectes apparaissent comme prioritaires. Dans des environnements tels que Marseille, l'établissement d'autres profils de sources comme ceux des émissions par les bateaux et les émissions industrielles apparaît comme nécessaire. La source marine d'aérosol organique primaire suscite également un intérêt grandissant et l'estimation de cette source en site récepteur nécessitera également un travail spécifique. Il apparaît également indispensable de mener ces études de sources à des concentrations proches de celles rencontrées typiquement dans l'atmosphère.

Le principal enseignement pouvant être tiré du projet FORMES est la grande complémentarité des approches utilisées. Il conviendrait donc de mener ces études sur le plus long terme pour établir des tendances quant aux contributions des différentes sources primaires et secondaires à l'aérosol organique. Le développement d'approches analytiques permettant une caractérisation temporelle plus résolue des marqueurs organiques apparait également indispensable pour mieux contraindre l'ensemble des processus impliquant l'aérosol organique. S'il est maintenant possible d'étudier la phase gazeuse atmosphérique avec des pas de temps courts par TD-GC-MS ou PTRMS, et si l'AMS fournit des résultats avec une résolution temporelle inférieure à 10 min, l'étude des traceurs organiques peut difficilement être entreprise sur des pas de temps inférieurs à 12h. De tels développements sont actuellement en cours avec particulièrement le TAG-AMS (résolution temporelle ~1h).

Toutefois, ces systèmes sont encore limités à l'analyse des composés apolaires (HAP, alcanes, hopanes,..) et ne permettent pas de caractériser les composés polaires comme les anhydrides de sucres ou les produits de dégradations des VOC constitutifs du SOA. Le développement de tels systèmes et leur mise en application permettraient de mieux caractériser les processus impliqués dans la formation du SOA et son vieillissement, et d'en déduire des marqueurs clés.

Références

(1) 2008/50/EC, d.: directive 2008/50/EC of the European parliament and of the council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe, Official Journal of the European Union, 1-44, 2008.

(2) Agrawal, H.; Welch, W. A.; Miller, J. W.; Cocker, D. R.: Emission measurements from a crude oil tanker at sea, Environmental Science & Technology, 19, 7098-7103, 2008.

(3) Aiken, A. C.; DeCarlo, P. F.; Kroll, J. H.; Worsnop, D. R.; Huffman, J. A.; Docherty, K. S.; Ulbrich, I. M.; Mohr, C.; Kimmel, J. R.; Sueper, D.; Sun, Y.; Zhang, Q.; Trimborn, A.; Northway, M.; Ziemann, P. J.; Canagaratna, M. R.; Onasch, T. B.; Alfarra, M. R.; Prevot, A. S. H.; Dommen, J.; Duplissy, J.; Metzger, A.; Baltensperger, U.; Jimenez, J. L.: O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry, Environmental Science & Technology, 12, 4478-4485, 2008.

(4) Albinet, A.; Leoz-Garziandia, E.; Budzinski, H.; ViIlenave, E.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources, Science of the Total Environment, 1-3, 280-292, 2007.

(5) Albinet, A.; Suptil, J.; Combet, E.; Piot, C.; El Haddad, I.; Marchand, N.; Besombes, J. L.: Development and evaluation of a high flow atmospheric denuder (HFAD) for the study of organic particulate matter., in prep, 2011.

(6) Alfarra, M. R.; Paulsen, D.; Gysel, M.; Garforth, A. A.; Dommen, J.; Prevot, A. S. H.; Worsnop, D. R.; Baltensperger, U.; Coe, H.: A mass spectrometric study of secondary organic aerosols formed from the photooxidation of anthropogenic and biogenic precursors in a reaction chamber, Atmospheric Chemistry and Physics, 5279-5293, 2006.

(7) Allan, J. D.; Delia, A. E.; Coe, H.; Bower, K. N.; Alfarra, M. R.; Jimenez, J. L.; Middlebrook, A. M.; Drewnick, F.; Onasch, T. B.; Canagaratna, M. R.; Jayne, J. T.; Worsnop, D. R.: A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from aerodyne aerosol mass spectrometer data, Journal of Aerosol Science, 7, 909-922, 2004.

(8) Altieri, K. E.; Carlton, A. G.; Lim, H. J.; Turpin, B. J.; Seitzinger, S. P.: Evidence for oligomer formation in clouds: Reactions of isoprene oxidation products, Environmental Science & Technology, 16, 4956-4960, 2006.

(9) Altieri, K. E.; Seitzinger, S. P.; Carlton, A. G.; Turpin, B. J.; Klein, G. C.; Marshall, A. G.: Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry, Atmospheric Environment, 7, 1476-1490, 2008.

(10) An, W. J.; Pathak, R. K.; Lee, B. H.; Pandis, S. N.: Aerosol volatility measurement using an improved thermodenuder: Application to secondary organic aerosol, Journal of Aerosol Science, 3, 305-314, 2007.

(11) Andreae, M. O.; Andreae, T. W.; Annegarn, H.; Beer, J.; Cachier, H.; le Canut, P.; Elbert, W.; Maenhaut, W.; Salma, I.; Wienhold, F. G.; Zenker, T.: Airborne studies of aerosol emissions from savanna fires in southern Africa: 2. Aerosol chemical composition, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D24, 32119-32128, 1998.

(12) Arey, J.; Aschmann, S. M.; Kwok, E. S. C.; Atkinson, R.: Alkyl nitrate, hydroxyalkyl nitrate, and hydroxycarbonyl formation from the NOx-air photooxidations of C-5-C-8 n-alkanes, Journal of Physical Chemistry A, 6, 1020-1027, 2001.

(13) Arthaut, R.: Le budget transports des ménages depuis 40 ans, Institut national de la statistique et de l'étude économique (INSEE), 2005.

(14) Atkinson, R.; Arey, J.: Atmospheric degradation of volatile organic compounds, Chemical Reviews, 12, 4605-4638, 2003.

(15) Aumont, B.; Szopa, S.; Madronich, S.: Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach, Atmospheric Chemistry and Physics, 2497-2517, 2005.

(16) Baduel, C.: Fraction organique de l'aerosol : quantification et caractérisation de la fraction Humic LIke, PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00467070, 2010.

(17) Baduel, C.; Voisin, D.; Jaffrezo, J. L.: Comparison of analytical methods for HULIS measurements in atmospheric particles, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 2, 6787-6825, 2009.

(18) Baduel, C.; Voisin, D.; Jaffrezo, J. L.: Seasonal variations of concentrations and optical properties of water soluble HULIS collected in urban environments, Atmos. Chem. Phys., 9, 4085-4095, 2010.

(19) Bahreini, R.; Keywood, M. D.; Ng, N. L.; Varutbangkul, V.; Gao, S.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.; Worsnop, D. R.; Jimenez, J. L.: Measurements of secondary organic aerosol from oxidation of cycloalkenes, terpenes, and m-xylene using an Aerodyne aerosol mass spectrometer, Environmental Science & Technology, 15, 5674-5688, 2005.

(20) Barsanti, K. C.; Pankow, J. F.: Thermodynamics of the formation of atmospheric organic particulate matter by accretion reactions - Part 3: Carboxylic and dicarboxylic acids, Atmospheric Environment, 34, 6676-6686, 2006.

(21) Bauer, H.; Claeys, M.; Vermeylen, R.; Schueller, E.; Weinke, G.; Berger, A.; Puxbaum, H.: Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores, Atmospheric Environment, 3, 588-593, 2008.

(22) Bench, G.: Measurement of contemporary and fossil carbon contents of PM2.5 aerosols: Results from Turtleback Dome, Yosemite National Park, Environmental Science & Technology, 8, 2424-2427, 2004.

(23) Besombes, J. L.; Maitre, A.; Patissier, O.; Marchand, N.; Chevron, N.; Stoklov, M.; Masclet, P.: Particulate PAHs observed in the surrounding of a municipal incinerator, Atmospheric Environment, 35, 6093-6104, 2001.

(24) Besson, D. "Consommation d'énergie : autant de dépenses en carburants qu'en énergie domestique," 2008.

(25) Birch, M. E.; Cary, R. A.: Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, Aerosol Science and Technology, 3, 221-241, 1996.

(26) Bond, T. C.; Streets, D. G.; Yarber, K. F.; Nelson, S. M.; Woo, J. H.; Klimont, Z.: A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D14, 2004.

(27) Bruins, C. H. P.; Jeronimus-Stratingh, C. M.; Ensing, K.; van Dongen, W. D.; de Jong, G. J.: On-line coupling of solid-phase extraction with mass spectrometry for the analysis of biological samples I. Determination of clenbuterol in urine, Journal of Chromatography A, 1, 115-122, 1999.

(28) Cachier, H.; Aulagnier, F.; Sarda, R.; Gautier, F.; Masclet, P.; Besombes, J. L.; Marchand, N.; Despiau, S.; Croci, D.; Mallet, M.; Laj, P.; Marinoni, A.; Deveau, P. A.; Roger, J. C.; Putaud, J. P.; Van Dingenen, R.; Dell'Acqua, A.; Viidanoja, J.; Santos, S. M. D.; Liousse, C.; Cousin, F.; Rosset, R.; Gardrat, E.; Galy-Lacaux, C.: Aerosol studies during the ESCOMPTE experiment: an overview, Atmospheric Research, 1-4, 547-563, 2005.

(29) Cadle, S. H.; Mulawa, P. A.; Hunsanger, E. C.; Nelson, K.; Ragazzi, R. A.; Barrett, R.; Gallagher, G. L.; Lawson, D. R.; Knapp, K. T.; Snow, R.: Composition of Light-Duty Motor Vehicle Exhaust Particulate Matter in the Denver, Colorado Area. , Environmental Science and Technology, 14, 2328-2339, 1999.

(30) Camredon, M.; Aumont, B.; Lee-Taylor, J.; Madronich, S.: The SOA/VOC/NOx system: an explicit model of secondary organic aerosol formation, Atmospheric Chemistry and Physics, 5599-5610, 2007.

(31) Camredon, M.; Hamilton, J. F.; Alam, M. S.; Wyche, K. P.; Carr, T.; White, I. R.; Monks, P. S.; Rickard, A. R.; Bloss, W. J.: Distribution of gaseous and particulate organic composition during dark α-pinene ozonolysis, Atmos. Chem. Phys., 6, 2893-2917, 2010.

(32) Canagaratna, M. R.; Jayne, J. T.; Jimenez, J. L.; Allan, J. D.; Alfarra, M. R.; Zhang, Q.; Onasch, T. B.; Drewnick, F.; Coe, H.; Middlebrook, A.; Delia, A.; Williams, L. R.; Trimborn, A. M.; Northway, M. J.; DeCarlo, P. F.; Kolb, C. E.; Davidovits, P.; Worsnop, D. R.: Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer, Mass Spectrometry Reviews, 2, 185-222, 2007.

(33) Carlton, A. G.; Pinder, R. W.; Bhave, P. V.; Pouliot, G. A.: To What Extent Can Biogenic SOA be Controlled?, Environmental Science & Technology, 9, 3376-3380, 2010.

(34) Carlton, A. G.; Turpin, B. J.; Altieri, K. E.; Seitzinger, S.; Reff, A.; Lim, H. J.; Ervens, B.: Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments, Atmospheric Environment, 35, 7588-7602, 2007.

(35) Carlton, A. G.; Wiedinmyer, C.; Kroll, J. H.: A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene, Atmospheric Chemistry and Physics, 14, 4987-5005, 2009.

(36) Caseiro, A.; Bauer, H.; Schmidl, C.; Pio, C. A.; Puxbaum, H.: Wood burning impact on PM10 in three Austrian regions, Atmospheric Environment, 13, 2186-2195, 2009.

(37) Cavalli, F.; Facchini, M. C.; Decesari, S.; Mircea, M.; Emblico, L.; Fuzzi, S.; Ceburnis, D.; Yoon, Y. J.; O'Dowd, C. D.; Putaud, J. P.; Dell'Acqua, A.: Advances in characterization of size-resolved organic matter in marine aerosol over the North Atlantic, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D24, 2004.

(38) Cavalli, F.; Viana, M.; Yttri, K. E.; Genberg, J.; Putaud, J.-P.: Toward a standardized thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol.,

Atmospheric Measurement Techniques Discussion, in press.

(39) Chameides, W. L.; Lindsay, R. W.; Richardson, J.; Kiang, C. S.: The Role of Biogenic Hydrocarbons in Urban Photochemical Smog - Atlanta as a Case-Study, Science, 4872, 1473-1475, 1988.

(40) Chellam, S.; Kulkarni, P.; Fraser, M. P.: Emissions of organic compounds and trace metals in fine particulate matter from motor vehicles: a tunnel study in Houston, Texas. , Journal of the Air & Waste Management Association, 1, 60-72, 2005.

(41) Chow, J. C.; Watson, J. G.; Ashbaugh, L. L.; Magliano, K. L.: Similarities and differences in PM10 chemical source profiles for geological dust from the San Joaquin Valley, California, Atmospheric Environment, 9-10, 1317-1340, 2003.

(42) Claeys, M.; Graham, B.; Vas, G.; Wang, W.; Vermeylen, R.; Pashynska, V.; Cafmeyer, J.; Guyon, P.; Andreae, M. O.; Artaxo, P.; Maenhaut, W.: Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene, Science, 5661, 1173-1176, 2004a.

(43) Claeys, M.; Szmigielski, R.; Kourtchev, I.; Van der Veken, P.; Vermeylen, R.; Maenhaut, W.; Jaoui, M.; Kleindienst, T. E.; Lewandowski, M.; Offenberg, J. H.; Edney, E. O.: Hydroxydicarboxylic acids: Markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of alpha-pinene, Environmental Science & Technology, 5, 1628-1634, 2007.

(44) Claeys, M.; Wang, W.; Ion, A. C.; Kourtchev, I.; Gelencser, A.; Maenhaut, W.: Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide, Atmospheric Environment, 25, 4093-4098, 2004b.

(45) Claeys, M. V., Reinhilde; Yasmeen, Farhat; Gómez-González, Yadian; Maenhaut, Willy; Salma, Imre In International aerosol conference: Helsinki, Finland, 2010.

(46) Cocker, D. R.; Mader, B. T.; Kalberer, M.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.: The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol: II. m-xylene and 1,3,5-trimethylbenzene photooxidation systems, Atmospheric Environment, 35, 6073-6085, 2001.

(47) Corin, N. S.; Backlund, P. H.; Kulovaara, M. A. M.: Photolysis of the resin acid dehydroabietic acid in water, Environmental Science & Technology, 11, 2231-2236, 2000.

(48) Cros, B.; Durand, P.; Cachier, H.; Drobinski, P.; Frejafon, E.; Kottmeier, C.; Perros, P. E.; Peuch, V. H.; Ponche, J. L.; Robin, D.; Said, F.; Toupance, G.; Wortham, H.: The ESCOMPTE program: an overview, Atmospheric Research, 3-4, 241-279, 2004.

(49) de Gouw, J.; Warneke, C.: Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry, Mass Spectrom Rev, 2, 223-257, 2007.

(50) de Gouw, J. A.; Goldan, P. D.; Warneke, C.; Kuster, W. C.; Roberts, J. M.; Marchewka, M.; Bertman, S. B.; Pszenny, A. A. P.; Keene, W. C.: Validation of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) measurements of gas-phase organic compounds in the atmosphere during the New England Air Quality Study (NEAQS) in 2002, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D21, 2003.

(51) de Gouw, J. A.; Middlebrook, A. M.; Warneke, C.; Goldan, P. D.; Kuster, W. C.; Roberts, J. M.; Fehsenfeld, F. C.; Worsnop, D. R.; Canagaratna, M. R.; Pszenny, A. A. P.; Keene, W. C.; Marchewka, M.; Bertman, S. B.; Bates, T. S.: Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D16, 2005.

(52) Decesari, S.; Mircea, M.; Cavalli, F.; Fuzzi, S.; Moretti, F.; Tagliavini, E.; Facchini, M. C.: Source attribution of water-soluble organic aerosol by nuclear magnetic resonance spectroscopy, Environmental Science & Technology, 7, 2479-2484, 2007.

(53) Di Carlo, P.; Brune, W. H.; Martinez, M.; Harder, H.; Lesher, R.; Ren, X. R.; Thornberry, T.; Carroll, M. A.; Young, V.; Shepson, P. B.; Riemer, D.; Apel, E.; Campbell, C.: Missing OH reactivity in a forest: Evidence for unknown reactive biogenic VOCs, Science, 5671, 722-725, 2004.

(54) Ding, X.; Zheng, M.; Edgerton, E. S.; Jansen, J. J.; Wang, X. M.: Contemporary or Fossil Origin: Split of Estimated Secondary Organic Carbon in the Southeastern United States, Environmental Science & Technology, 24, 9122-9128, 2008a.

(55) Ding, X.; Zheng, M.; Yu, L. P.; Zhang, X. L.; Weber, R. J.; Yan, B.; Russell, A. G.; Edgerton, E. S.; Wang, X. M.: Spatial and seasonal trends in biogenic secondary organic aerosol tracers and water-soluble organic carbon in the southeastern United States, Environmental Science & Technology, 14, 5171-5176, 2008b.

(56) Docherty, K. S.; Stone, E. A.; Ulbrich, I. M.; DeCarlo, P. F.; Snyder, D. C.; Schauer, J. J.; Peltier, R. E.; Weber, R. J.; Murphy, S. M.; Seinfeld, J. H.; Grover, B. D.; Eatough, D. J.; Jimenez, J. L.: Apportionment of Primary and Secondary Organic Aerosols in Southern California during the 2005 Study of Organic Aerosols in Riverside (SOAR-1),

Environmental Science & Technology, 20, 7655-7662, 2008.

(57) Docherty, K. S.; Wu, W.; Lim, Y. B.; Ziemann, P. J.: Contributions of organic peroxides to secondary aerosol formed from reactions of monoterpenes with O-3, Environmental Science & Technology, 11, 4049-4059, 2005.

(58) Donahue, N. M.; Epstein, S. A.; Pandis, S. N.; Robinson, A. L.: A two-dimensional volatility basis set: 1.organic-aerosol mixing thermodynamics, Atmospheric Chemistry and Phyics Discussions, 24091–24133, 2010.

(59) Donahue, N. M.; Robinson, A. L.; Pandis, S. N.: Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol, Atmospheric Environment, 1, 94-106, 2009.

(60) Donahue, N. M.; Robinson, A. L.; Stanier, C. O.; Pandis, S. N.: Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics, Environmental Science & Technology, 8, 2635-2643, 2006.

(61) DRI: Analysis of Semi-volatile Organic Compound by GC/MS., Desert Research Institute: DRI Standard Operating Procedure. , 1-25, 2003.

(62) Drobinski, P.; Said, F.; 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.; Guenard, 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.; 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), Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D13, 2007.

(63) Dron, J. In Laboratoire Chimie Provence; Université de Provence: Marseille, France, 2008.

(64) Dron, J.; Abidi, E.; El Haddad, I.; Marchand, N.; Wortham, H.: Precursor ion scanning-mass spectrometry for the determination of nitro functional groups in atmospheric particulate organic matter., Analytica Chimica Acta, 2, 184-195, 2008a.

(65) Dron, J.; El Haddad, I.; Temime-Roussel, B.; Jaffrezo, J. L.; Wortham, H.; Marchand, N.: Functional group composition of ambient and source organic aerosols determined by tandem mass spectrometry, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 4, 9253-9289, 2010.

(66) Dron, J.; Eyglunent, G.; Temime-Roussel, B.; Marchand, N.; Wortham, H.: Carboxylic acid functional group analysis using constant neutral loss scanning-mass spectrometry., Analytica chimica acta, 1, 61-69, 2007.

(67) Dron, J.; Zheng, W.; Marchand, N.; Wortham, H.: New method to determine the total carbonyl functional group content in extractable particulate organic matter by tandem mass spectrometry., Journal of Mass Spectrometry, 2008b.

(68) El Haddad, I.; Liu, Y.; Nieto-Gligorovski, L.; Michaud, V.; Temime-Roussel, B.; Quivet, E.; Marchand, N.; Sellegri, K.; Monod, A.: In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions - Part 2: Formation of secondary organic aerosol, Atmospheric Chemistry and Physics, 14, 5107-5117, 2009a.

(69) El Haddad, I.; Marchand, N.; Dron, J.; Temime-Roussel, B.; Quivet, E.; Wortham, H.; Jaffrezo, J. L.; Baduel, C.; Voisin, D.; Besombes, J. L.; Gille, G.: Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France, Atmospheric Environment, 39, 6190-6198, 2009b.

(70) El Haddad, I.; Marchand, N.; Temime-Roussel, B.; Wortham, H.; Piot, C.; Besombes, J.-L.; Baduel, C.; Voisin, D.; Armengaud, A.; Jaffrezo, J.-L.: Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille, submitted to Atmospheric Chemistry and Physics discussions, 2010a.

(71) El Haddad, I.; Marchand, N.; Wortham, H.; Piot, C.; Besombes, J.-L.; Cosic, J.; Chauvel, C.; Armengaud, A.; Robin, D.; Jaffrezo, J.-L.: Primary sources of PM2.5 particles in an industrial Mediterranean city, Marseille, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 2010b.

(72) Esteve, W.; Noziere, B.: Uptake and reaction kinetics of acetone, 2-butanone, 2,4-pentanedione, and acetaldehyde in sulfuric acid solutions, Journal of Physical Chemistry A, 48, 10920-10928, 2005.

(73) Facchini, M. C.; Decesari, S.; Rinaldi, M.; Carbone, C.; Finessi, E.; Mircea, M.; Fuzzi, S.; Moretti, F.; Tagliavini, E.; Ceburnis, D.; O'Dowd, C. D.: Important Source of Marine Secondary Organic Aerosol from Biogenic Amines, Environmental Science & Technology, 24, 9116-9121, 2008.

(74) Favez, O.; Cachier, H.; Sciare, J.; Sarda-Esteve, R.; Martinon, L.: Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM2.5 during the winter season in Paris, France, Atmospheric Environment, 22-23, 3640-3644, 2009.

(75) Favez, O.; Haddad, I. E.; Piot, C.; Boréave, A.; Abidi, E.; Marchand, N.; Jaffrezo, J.-L.; Besombes, J.-L.; Personnaz, M.-B.; Sciare, J.; Wortham, H.; George, C.; D'Anna, B.: Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France),

Atmospheric Chemistry and Physics discussion, 559-613, 2010.

(76) Favez, O.; Sciare, J.; Cachier, H.; Alfaro, S. C.; Abdelwahab, M. M.: Significant formation of water-insoluble secondary organic aerosols in semi-arid urban environment, Geophysical Research Letters, 15, 2008.

(77) Feczko, T.; Puxbaum, H.; Kasper-Giebl, A.; Handler, M.; Limbeck, A.; Gelencser, A.; Pio, C.; Preunkert, S.; Legrand, M.: Determination of water and alkaline extractable atmospheric humic-like substances with the TU Vienna HULIS analyzer in samples from six background sites in Europe, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D23, 2007.

(78) Fine, P. M.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from Fireplace Combustion of Woods Grown in the Northeastern United States, Environmental Science & Technology, 13, 2665-2675, 2001.

(79) Fine, P. M.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Woods Grown in the Southern United States, Environmental Science & Technology, 7, 1442-1451, 2002.

(80) Fine, P. M.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Wood Types Grown in the Midwestern and Western United States, Environmental Engineering Science, 3, 387-409, 2004a.

(81) Fine, P. M.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Wood Stove Combustion of Prevalent United States Tree Species, Environmental Engineering Science, 6, 705-721, 2004b.

(82) Flaounas, E.; Coll, I.; Armengaud, A.; Schmechtig, C.: The representation of dust transport and missing urban sources as major issues for the simulation of PM episodes in a Mediterranean area, Atmospheric Chemistry and Physics, 20, 8091-8101, 2009.

(83) Fraser, M. P.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Gas-Phase and Particle-Phase Organic Compounds Emitted from Motor Vehicle Traffic in a Los Angeles Roadway Tunnel. , Environmental Science and Technology 14, 2051-2060, 1998.

(84) Fraser, M. P.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Particulate organic compounds emitted from motor vehicle exhaust and in the urban atmosphere, Atmospheric Environment, 17, 2715-2724, 1999.

(85) Fu, P.; Kawamura, K.; Chen, J.; Barrie, L. A.: Isoprene, Monoterpene, and Sesquiterpene Oxidation Products in the High Arctic Aerosols during Late Winter to Early Summer, Environmental Science & Technology, 11, 4022-4028, 2009.

(86) Fujita, E. M.; Campbell, D. E.; Arnott, W. P.; Chow, J. C.; Zielinska, B.: Evaluations of the chemical mass balance method for determining contributions of Gasoline and Diesel exhaust to ambient carbonaceous aerosols., Journal of the Air & Waste Management Association, 6, 721-740, 2007.

(87) Gaeggeler, K.; Prevot, A. S. H.; Dommen, J.; Legreid, G.; Reimann, S.; Baltensperger, U.: Residential wood burning in an Alpine valley as a source for oxygenated volatile organic compounds, hydrocarbons and organic acids, Atmospheric Environment, 35, 8278-8287, 2008.

(88) Gao, S.; Keywood, M.; Ng, N. L.; Surratt, J.; Varutbangkul, V.; Bahreini, R.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.: Low-molecular-weight and oligomeric components in secondary organic aerosol from the ozonolysis of cycloalkenes and alpha-pinene, Journal of Physical Chemistry A, 46, 10147-10164, 2004a.

(89) Gao, S.; Ng, N. L.; Keywood, M.; Varutbangkul, V.; Bahreini, R.; Nenes, A.; He, J. W.; Yoo, K. Y.; Beauchamp, J. L.; Hodyss, R. P.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.: Particle phase acidity and oligomer formation in secondary organic aerosol, Environmental Science & Technology, 24, 6582-6589, 2004b.

(90) Gelencser, A.; May, B.; Simpson, D.; Sanchez-Ochoa, A.; Kasper-Giebl, A.; Puxbaum, H.; Caseiro, A.; Pio, C.; Legrand, M.: Source apportionment of PM2.5 organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D23, 2007.

(91) Geller, M. D.; Sardar, S. B.; Phuleria, H.; Fine, P. M.; Sioutas, C.: Measurements of particle number and mass concentrations and size distributions in a tunnel environment, Environmental Science & Technology, 22, 8653-8663, 2005.

(92) Goldstein, A. H.; Galbally, I. E.: Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere, Environmental Science & Technology, 5, 1514-1521, 2007.

(93) Goldstein, A. H.; Koven, C. D.; Heald, C. L.; Fung, I. Y.: Biogenic carbon and anthropogenic pollutants combine to form a cooling haze over the southeastern United States, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 22, 8835-8840, 2009.

(94) Gomez-Gonzalez, Y.; Surratt, J. D.; Cuyckens, F.; Szmigielski, R.; Vermeylen, R.; Jaoui, M.; Lewandowski, M.; Offenberg, J. H.; Kleindienst, T. E.; Edney, E. O.; Blockhuys, F.; Van Alsenoy, C.; Maenhaut, W.; Claeys, M.: Characterization of organosulfates from the photooxidation of isoprene and unsaturated fatty acids in ambient aerosol using liquid chromatography/(-) electrospray ionization

mass spectrometry, Journal of Mass Spectrometry, 3, 371-382, 2008.

(95) Graber, E. R.; Rudich, Y.: Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review, Atmospheric Chemistry and Physics, 729-753, 2006.

(96) Graedel, T. E. In Academic Press: New York, 1978.

(97) Graedel, T. E. H., D. T.; Claxton, L. D. In Academic Press: Orlando, FL, 1986.

(98) Grieshop, A. P.; Donahue, N. M.; Robinson, A. L.: Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 2: analysis of aerosol mass spectrometer data, Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 2227-2240, 2009a.

(99) Grieshop, A. P.; Logue, J. M.; Donahue, N. M.; Robinson, A. L.: Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 1: measurement and simulation of organic aerosol evolution, Atmospheric Chemistry and Physics, 4, 1263-1277, 2009b.

(100) Griffin, R. J.; Cocker, D. R.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.: Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D3, 3555-3567, 1999.

(101) 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.; Zimmerman, P.: A Global-Model of Natural Volatile Organic-Compound Emissions, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D5, 8873-8892, 1995.

(102) Haagen-Smit, A.: Chemistry and Physiology of Los Angeles

Smog. , J. Ind. Eng. Chem. , 1342, 1952.

(103) Hallquist, M.; Wenger, J. C.; Baltensperger, U.; Rudich, Y.; Simpson, D.; Claeys, M.; Dommen, J.; Donahue, N. M.; George, C.; Goldstein, A. H.; Hamilton, J. F.; Herrmann, H.; Hoffmann, T.; Iinuma, Y.; Jang, M.; Jenkin, M. E.; Jimenez, J. L.; Kiendler-Scharr, A.; Maenhaut, W.; McFiggans, G.; Mentel, T. F.; Monod, A.; Prevot, A. S. H.; Seinfeld, J. H.; Surratt, J. D.; Szmigielski, R.; Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, Atmospheric Chemistry and Physics, 14, 5155-5236, 2009.

(104) Hamilton, J. F.; Webb, P. J.; Lewis, A. C.; Hopkins, J. R.; Smith, S.; Davy, P.: Partially oxidised organic components in urban aerosol using GCXGC-TOF/MS, Atmospheric Chemistry and Physics, 1279-1290, 2004.

(105) Hays, M. D.; Fine, P. M.; Geron, C. D.; Kleeman, M. J.; Gullett, B. K.: Open burning of agricultural biomass: Physical and chemical properties of particle-phase emissions, Atmospheric Environment, 36, 6747-6764, 2005.

(106) Hays, M. D.; Geron, C. D.; Linna, K. J.; Smith, N. D.; Schauer, J. J.: Speciation of gas-phase and fine particle emissions from burning of foliar fuels, Environmental Science & Technology, 11, 2281-2295, 2002.

(107) He, L.-Y.; Hu, M.; Huang, X.-F.; Zhang, Y.-H.; Yu, B.-D.; Liu, D.-Q.: Chemical characterization of fine particles from on-road vehicles in the Wutong tunnel in Shenzhen, China., Chemosphere 10, 1565-1573, 2006.

(108) Heald, C. L.; Henze, D. K.; Horowitz, L. W.; Feddema, J.; Lamarque, J. F.; Guenther, A.; Hess, P. G.; Vitt, F.; Seinfeld, J. H.; Goldstein, A. H.; Fung, I.: Predicted change in global secondary organic aerosol concentrations in response to future climate, emissions, and land use change, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D5, 2008.

(109) Heald, C. L.; Jacob, D. J.; Park, R. J.; Russell, L. M.; Huebert, B. J.; Seinfeld, J. H.; Liao, H.; Weber, R. J.: A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models, Geophysical Research Letters, 18, 2005.

(110) Heald, C. L.; Kroll, J. H.; Jimenez, J. L.; Docherty, K. S.; DeCarlo, P. F.; Aiken, A. C.; Chen, Q.; Martin, S. T.; Farmer, D. K.; Artaxo, P.: A simplified description of the evolution of organic aerosol composition in the atmosphere, Geophysical Research Letters, 2010.

(111) Henze, D. K.; Seinfeld, J. H.; Ng, N. L.; Kroll, J. H.; Fu, T. M.; Jacob, D. J.; Heald, C. L.: Global modeling of secondary organic aerosol formation from aromatic hydrocarbons: high- vs. low-yield pathways, Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 2405-2420, 2008.

(112) Hildemann, L. M.; Markowski, G. R.; Cass, G. R.: Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol, Environmental Science & Technology, 4, 744-759, 1991.

(113) Hodzic, A.; Jimenez, J. L.; Prévôt, A. S. H.; Szidat, S.; Fast, J. D.; Madronich, S.: Can 3-D models explain the observed fractions of fossil and non-fossil carbon in and near Mexico City?, Atmospheric Chemistry Physics discussions, 14513-14556, 2010.

(114) Hoffer, A.; Gelencser, A.; Blazso, M.; Guyon, P.; Artaxo, P.; Andreae, M. O.: Diel and seasonal variations in the chemical composition of biomass burning aerosol, Atmospheric Chemistry and Physics, 3505-3515, 2006.

(115) Hoffmann, D.; Tilgner, A.; Iinuma, Y.; Herrmann, H.: Atmospheric Stability of

Levoglucosan: A Detailed Laboratory and Modeling Study, Environmental Science & Technology, 2, 694-699, 2010.

(116) Huang, B.; Pan, X. J.; Liu, J. L.; Fang, K.; Wang, Y.; Gao, J. P.: New Discoveries of Heating Effect on Trimethylsilyl Derivatization for Simultaneous Determination of Steroid Endocrine Disrupting Chemicals by GC-MS, Chromatographia, 1-2, 149-153, 2010.

(117) Iinuma, Y.; Muller, C.; Berndt, T.; Boge, O.; Claeys, M.; Herrmann, H.: Evidence for the existence of organosulfates from beta-pinene ozonolysis in ambient secondary organic aerosol, Environmental Science & Technology, 6678-6683, 2007a.

(118) Iinuma, Y.; Muller, C.; Boge, O.; Gnauk, T.; Herrmann, H.: The formation of organic sulfate esters in the limonene ozonolysis secondary organic aerosol (SOA) under acidic conditions, Atmospheric Environment, 27, 5571-5583, 2007b.

(119) INSEE, 2007.

(120) Ion, A. C.; Vermeylen, R.; Kourtchev, I.; Cafmeyer, J.; Chi, X.; Gelencser, A.; Maenhaut, W.; Claeys, M.: Polar organic compounds in rural PM2.5 aerosols from K-puszta, Hungary, during a 2003 summer field campaign: Sources and diel variations, Atmospheric Chemistry and Physics, 1805-1814, 2005.

(121) Jacobson, M. Atmospheric pollution: history, science, and regulation; Cambridge 2002.

(122) Jaffrezo, J.-L.; Aymoz, G.; Delaval, C.; Cozic, J.: Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps. , Atmospheric Chemistry and Physics

10, 2809-2821, 2005.

(123) Jaffrezo, J. L.; Calas, T.; Bouchet, M.: Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, Atmospheric Environment, 14-15, 2705-2708, 1998.

(124) Jang, M. S.; Czoschke, N. M.; Lee, S.; Kamens, R. M.: Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions, Science, 5594, 814-817, 2002.

(125) Jaoui, M.; Corse, E.; Kleindienst, T. E.; Offenberg, J. H.; Lewandowski, M.; Edney, E. O.: Analysis of secondary organic aerosol compounds from the photooxidation of d-limonene in the presence of NOX and their detection in ambient PM2.5, Environmental Science & Technology, 12, 3819-3828, 2006.

(126) Jaoui, M.; Kleindienst, T. E.; Lewandowski, M.; Edney, E. O.: Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 1. Method development, Analytical Chemistry, 16, 4765-4778, 2004.

(127) Jaoui, M.; Kleindienst, T. E.; Lewandowski, M.; Offenberg, J. H.; Edney, E. O.: Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 2. Organic tracer compounds from monoterpenes, Environmental Science & Technology, 15, 5661-5673, 2005.

(128) Jaoui, M.; Lewandowski, M.; Kleindienst, T. E.; Offenberg, J. H.; Edney, E. O.: beta-caryophyllinic acid: An atmospheric tracer for beta-caryophyllene secondary organic aerosol, Geophysical Research Letters, 5, 2007.

(129) Jayne, J. T.; Leard, D. C.; Zhang, X. F.; Davidovits, P.; Smith, K. A.; Kolb, C. E.; Worsnop, D. R.: Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles, Aerosol Science and Technology, 1-2, 49-70, 2000.

(130) Jia, Y.; Bhat, S.; Fraser, M. P.: Characterization of saccharides and other organic compounds in fine particles and the use of saccharides to track primary biologically derived carbon sources, Atmospheric Environment, 5, 724-732, 2010.

(131) Jimenez, J. L.; Canagaratna, M. R.; Donahue, N. M.; Prevot, A. S. H.; Zhang, Q.; Kroll, J. H.; DeCarlo, P. F.; Allan, J. D.; Coe, H.; Ng, N. L.; Aiken, A. C.; Docherty, K. S.; Ulbrich, I. M.; Grieshop, A. P.; Robinson, A. L.; Duplissy, J.; Smith, J. D.; Wilson, K. R.; Lanz, V. A.; Hueglin, C.; Sun, Y. L.; Tian, J.; Laaksonen, A.; Raatikainen, T.; Rautiainen, J.; Vaattovaara, P.; Ehn, M.; Kulmala, M.; Tomlinson, J. M.; Collins, D. R.; Cubison, M. J.; Dunlea, E. J.; Huffman, J. A.; Onasch, T. B.; Alfarra, M. R.; Williams, P. I.; Bower, K.; Kondo, Y.; Schneider, J.; Drewnick, F.; Borrmann, S.; Weimer, S.; Demerjian, K.; Salcedo, D.; Cottrell, L.; Griffin, R.; Takami, A.; Miyoshi, T.; Hatakeyama, S.; Shimono, A.; Sun, J. Y.; Zhang, Y. M.; Dzepina, K.; Kimmel, J. R.; Sueper, D.; Jayne, J. T.; Herndon, S. C.; Trimborn, A. M.; Williams, L. R.; Wood, E. C.; Middlebrook, A. M.; Kolb, C. E.; Baltensperger, U.; Worsnop, D. R.: Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere, Science, 5959, 1525-1529, 2009.

(132) Kalberer, M.; Paulsen, D.; Sax, M.; Steinbacher, M.; Dommen, J.; Prevot, A. S. H.; Fisseha, R.; Weingartner, E.; Frankevich, V.; Zenobi, R.; Baltensperger, U.: Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols, Science, 5664, 1659-1662, 2004.

(133) Kamens, R. M.; Jeffries, H. E.; Gery, M. W.; Wiener, R. W.; Sexton, K. G.; Howe, G. B.: The Impact of Alpha-Pinene on Urban Smog Formation - an Outdoor Smog Chamber Study, Atmospheric Environment, 6, 969-981, 1981.

(134) Kanakidou, M.; Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N.; Barnes, I.; Dentener, F. J.; Facchini, M. C.; Van Dingenen, R.; Ervens, B. N., A.;; Nielsen, C. J.; Swietlicki, E.; Putaud, J. P.; Balkanski, Y.; Fuzzi, S.; Horth, J.; Moortgat, G. K.; Winterhalter, R.; Myhre, C. E. L.; Tsigaridis, K.; Vignati, E.; Stephanou, E. G.; Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: A review, Atmospheric Chemistry and Physics 4, 1053-1123, 2005.

(135) Kawamura, K.: Identification of C-2-C-10 Omega-Oxocarboxylic Acids, Pyruvic-Acid, and C-2-C-3 Alpha-Dicarbonyls in Wet Precipitation and Aerosol Samples by Capillary Gc and Gc/Ms, Analytical Chemistry, 23, 3505-3511, 1993.

(136) Kawamura, K.; Ikushima, K.: Seasonal-Changes in the Distribution of Dicarboxylic-Acids in the Urban Atmosphere, Environmental Science & Technology, 10, 2227-2235, 1993.

(137) Ke, L.; Ding, X.; Tanner, R. L.; Schauer, J. J.; Zheng, M.: Source contributions to carbonaceous aerosols in the Tennessee Valley Region, Atmospheric Environment, 39, 8898-8923, 2007.

(138) Kessler, S. H.; Smith, J. D.; Che, D. L.; Worsnop, D. R.; Wilson, K. R.; Kroll, J. H.: Chemical Sinks of Organic Aerosol: Kinetics and Products of the Heterogeneous Oxidation of Erythritol and Levoglucosan, Environmental Science & Technology, 18, 7005-7010, 2010.

(139) Kinani, S.; Bouchonnet, S.; Bourcier, S.; Porcher, J. M.; Ait-Aissa, S.: Study of the chemical derivatization of zearalenone and its metabolites for gas chromatography-mass spectrometry analysis of environmental samples, Journal of Chromatography A, 1-2, 307-315, 2008.

(140) Kjallstrand, J.; Olsson, M.: Chimney emissions from small-scale burning of pellets and fuelwood - examples referring to different combustion appliances, Biomass & Bioenergy, 6, 557-561, 2004.

(141) Kleeman, M. J.; Riddle, S. G.; Robert, M. A.; Jakober, C. A.; Fine, P. M.; Hays, M. D.; Schauer, J. J.; Hannigan, M. P.: Source Apportionment of Fine (PM1.8) and Ultrafine (PM0.1) Airborne Particulate Matter during a Severe Winter Pollution Episode, Environmental Science & Technology, 2, 272-279, 2009.

(142) Kleindienst, T. E.: Epoxying Isoprene Chemistry, Science, 5941, 687-688, 2009.

(143) Kleindienst, T. E.; Conver, T. S.; McIver, C. D.; Edney, E. O.: Determination of secondary organic aerosol products from the photooxidation of toluene and their implications in ambient PM2.5, Journal of Atmospheric Chemistry, 1, 79-100, 2004.

(144) Kleindienst, T. E.; Jaoui, M.; Lewandowski, M.; Offenberg, J. H.; Lewis, C. W.; Bhave, P. V.; Edney, E. O.: Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location, Atmospheric Environment, 37, 8288-8300, 2007.

(145) Kleindienst, T. E.; Lewandowski, M.; Offenberg, J. H.; Jaoui, M.; Edney, E. O.: The formation of secondary organic aerosol from the isoprene plus OH reaction in the absence of NOx, Atmospheric Chemistry and Physics, 17, 6541-6558, 2009.

(146) Konovalov, I. B.; Beekmann, M.; Vautard, R.; Burrows, J. P.; Richter, A.; Nuss, H.; Elansky, N.: Comparison and evaluation of modelled and GOME measurement derived tropospheric NO2 columns over Western and Eastern Europe, Atmospheric Chemistry and Physics, 169-190, 2005.

(147) Kourtchev, I.; Copolovici, L.; Claeys, M.; Maenhaut, W.: Characterization of Atmospheric Aerosols at a Forested Site in Central Europe, Environmental Science & Technology, 13, 4665-4671, 2009.

(148) Kourtchev, I.; Ruuskanen, T.; Maenhaut, W.; Kulmala, M.; Claeys, M.: Observation of 2-methyltetrols and related photo-oxidation products of isoprene in boreal forest aerosols from Hyytiala, Finland, Atmospheric Chemistry and Physics, 2761-2770, 2005.

(149) Kourtchev, I.; Warnke, J.; Maenhaut, W.; Hoffmann, T.; Claeys, M.: Polar organic marker compounds in PM2.5 aerosol from a mixed forest site in western Germany, Chemosphere, 8, 1308-1314, 2008.

(150) Kroll, J. H.; Ng, N. L.; Murphy, S. M.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation under high-NOx conditions, Geophysical Research Letters, 18, 2005.

(151) Kroll, J. H.; Ng, N. L.; Murphy, S. M.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation, Environmental Science & Technology, 6, 1869-1877, 2006.

(152) Kroll, J. H.; Seinfeld, J. H.: Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, Atmospheric Environment, 16, 3593-3624, 2008.

(153) Kunit, M.; Puxbaum, H.: Enzymatic determination of the cellulose content of atmospheric aerosols, Atmospheric Environment, 8, 1233-1236, 1996.

(154) Kuster, W. C.; Jobson, B. T.; Karl, T.; Riemer, D.; Apel, E.; Goldan, P. D.; Fehsenfeld, F. C.: Intercomparison of volatile organic carbon measurement techniques and data at la porte during

the TexAQS2000 Air Quality Study, Environmental Science & Technology, 1, 221-228, 2004.

(155) Lambe, A. T.; Miracolo, M. A.; Hennigan, C. J.; Robinson, A. L.; Donahue, N. M.: Effective Rate Constants and Uptake Coefficients for the Reactions of Organic Molecular Markers (n-Alkanes, Hopanes, and Steranes) in Motor Oil and Diesel Primary Organic Aerosols with Hydroxyl Radicals, Environmental Science & Technology, 23, 8794-8800, 2009.

(156) Lane, T. E.; Donahue, N. M.; Pandis, S. N.: Effect of NOx on secondary organic aerosol concentrations, Environmental Science & Technology, 16, 6022-6027, 2008.

(157) Lang-Yona, N.; Rudich, Y.; Mentel, T. F.; Buchholz, A.; Kiendler-Scharr, A.; Kleist, E.; Spindler, C.; Tillmann, R.; Wildt, J.: The chemical and microphysical properties of secondary organic aerosols from Holm Oak emissions, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 2, 4753-4788, 2010.

(158) Lanz, V. A.; Alfarra, M. R.; Baltensperger, U.; Buchmann, B.; Hueglin, C.; Prevot, A. S. H.: Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra, Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 1503-1522, 2007.

(159) Lee, A.; Goldstein, A. H.; Kroll, J. H.; Ng, N. L.; Varutbangkul, V.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.: Gas-phase products and secondary aerosol yields from the photooxidation of 16 different terpenes, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D17, 2006.

(160) Lee, S.; Baumann, K.; Schauer, J. J.; Sheesley, R. J.; Naeher, L. P.; Meinardi, S.; Blake, D. R.; Edgerton, E. S.; Russell, A. G.; Clements, M.: Gaseous and Particulate Emissions from Prescribed Burning in Georgia, Environmental Science & Technology, 23, 9049-9056, 2005.

(161) Lee, S.; Liu, W.; Wang, Y.; Russell, A. G.; Edgerton, E. S.: Source apportionment of PM2.5: Comparing PMF and CMB results for four ambient monitoring sites in the southeastern United States, Atmospheric Environment, 18, 4126-4137, 2008.

(162) Legrand, M.; Preunkert, S.; Oliveira, T.; Pio, C. A.; Hammer, S.; Gelencser, A.; Kasper-Giebl, A.; Laj, P.: Origin of C-2-C-5 dicarboxylic acids in the European atmosphere inferred from year-round aerosol study conducted at a west-10.1029/2006jd008019east transect, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D23, 2007.

(163) Levin, I.; Hesshaimer, V.: Radiocarbon - A unique tracer of global carbon cycle dynamics, Radiocarbon, 1, 69-80, 2000.

(164) Levin, I.; Kromer, B.; Schochfischer, H.; Bruns, M.; Munnich, M.; Berdau, D.; Vogel, J. C.; Munnich, K. O.: 25 Years of Tropospheric C-14 Observations in Central-Europe, Radiocarbon, 1, 1-19, 1985.

(165) Lewandowski, M.; Jaoui, M.; Kleindienst, T. E.; Offenberg, J. H.; Edney, E. O.: Composition of PM2.5 during the summer of 2003 in Research Triangle Park, North Carolina, Atmospheric Environment, 19, 4073-4083, 2007.

(166) Lewandowski, M.; Jaoui, M.; Offenberg, J. H.; Kleindienst, T. E.; Edney, E. O.; Sheesley, R. J.; Schauer, J. J.: Primary and secondary contributions to ambient PM in the midwestern United States, Environmental Science & Technology, 9, 3303-3309, 2008.

(167) Liggio, J.; Li, S. M.; McLaren, R.: Heterogeneous reactions of glyoxal on particulate matter: Identification of acetals and sulfate esters, Environmental Science & Technology, 6, 1532-1541, 2005a.

(168) Liggio, J.; Li, S. M.; McLaren, R.: Reactive uptake of glyoxal by particulate matter, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D10, 2005b.

(169) Lim, Y. B.; Ziemann, P. J.: Products and mechanism of secondary organic aerosol formation from reactions of n-alkanes with OH radicals in the presence of NOx, Environmental Science & Technology, 23, 9229-9236, 2005.

(170) Lindinger, W.; Hansel, A.; Jordan, A.: On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) - Medical applications, food control and environmental research, International Journal of Mass Spectrometry, 3, 191-241, 1998.

(171) Liousse, C.; Penner, J. E.; Chuang, C.; Walton, J. J.; Eddleman, H.; Cachier, H.: A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D14, 19411-19432, 1996.

(172) Lipsky, E. M.; Robinson, A. L.: Effects of dilution on fine particle mass and partitioning of semivolatile organics in diesel exhaust and wood smoke, Environmental Science & Technology, 1, 155-162, 2006.

(173) Liu, S.; Takahama, S.; Russell, L. M.; Gilardoni, S.; Baumgardner, D.: Oxygenated organic functional groups and their sources in single and submicron organic particles in MILAGRO 2006 campaign, Atmospheric Chemistry and Physics, 18, 6849-6863, 2009.

(174) Maria, S. F.; Russell, L. M.; Turpin, B. J.; Porcja, R. J.: FTIR measurements of functional groups and organic mass in aerosol samples over the Caribbean, Atmospheric Environment, 33, 5185-5196, 2002.

(175) Mazzoleni, L. R.; Zielinska, B.; Moosmuller, H.: Emissions of Levoglucosan, Methoxy Phenols, and Organic Acids from Prescribed Burns, Laboratory Combustion of Wildland Fuels, and Residential Wood Combustion, Environmental Science & Technology, 7, 2115-2122, 2007.

(176) Medeiros, P. M.; Conte, M. H.; Weber, J. C.; Simoneit, B. R. T.: Sugars as source indicators of biogenic organic carbon in aerosols collected above the Howland Experimental Forest, Maine, Atmospheric Environment, 9, 1694-1705, 2006.

(177) Medeiros, P. M.; Simoneit, B. R. T.: Analysis of sugars in environmental samples by gas chromatography-mass spectrometry, Journal of Chromatography A, 2, 271-278, 2007.

(178) Miet, K.; Le Menach, K.; Flaud, P. M.; Budzinski, H.; Villenave, E.: Heterogeneous reactivity of pyrene and 1-nitropyrene with NO2: Kinetics, product yields and mechanism, Atmospheric Environment, 4, 837-843, 2009.

(179) Ministère de l'Écologie, d. l. É., du Développement durable et de l'Aménagement du territoire. "L'énergie en France, Repères.," 2008.

(180) Miyazaki, Y.; Kondo, Y.; Takegawa, N.; Komazaki, Y.; Fukuda, M.; Kawamura, K.; Mochida, M.; Okuzawa, K.; Weber, R. J.: Time-resolved measurements of water-soluble organic carbon in Tokyo, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2006.

(181) Mohr, C.; Huffman, J. A.; Cubison, M. J.; Aiken, A. C.; Docherty, K. S.; Kimmel, J. R.; Ulbrich, I. M.; Hannigan, M.; Jimenez, J. L.: Characterization of Primary Organic Aerosol Emissions from Meat Cooking, Trash Burning, and Motor Vehicles with High-Resolution Aerosol Mass Spectrometry and Comparison with Ambient and Chamber Observations, Environmental Science & Technology, 7, 2443-2449, 2009.

(182) Net, S.; Gligorovski, S.; Wortham, H.: Light-induced heterogeneous ozone processing on organic coated particles: Kinetics and condensed-phase products, Atmospheric Environment, 27, 3286-3294,

(183) 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.; Seinfeld, J. H.: Effect of NOx level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes, Atmospheric Chemistry and Physics, 19, 5159-5174, 2007a.

(184) Ng, N. L.; Kroll, J. H.; Chan, A. W. H.; Chhabra, P. S.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene, Atmospheric Chemistry and Physics, 3909-3922, 2007b.

(185) Ng, N. L.; Kroll, J. H.; Keywood, M. D.; Bahreini, R.; Varutbangkul, V.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.; Lee, A.; Goldstein, A. H.: Contribution of First- versus Second-Generation Products to Secondary Organic Aerosols Formed in the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons, Environmental Science & Technology, 7, 2283-2297, 2006.

(186) Nolte, C. G.; Schauer, J. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Highly Polar Organic Compounds Present in Meat Smoke, Environmental Science & Technology, 19, 3313-3316, 1999.

(187) Nolte, C. G.; Schauer, J. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Highly Polar Organic Compounds Present in Wood Smoke and in the Ambient Atmosphere, Environmental Science & Technology, 10, 1912-1919, 2001.

(188) Nolte, C. G.; Schauer, J. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Trimethylsilyl Derivatives of Organic Compounds in Source Samples and in Atmospheric Fine Particulate Matter, Environmental Science & Technology, 20, 4273-4281, 2002.

(189) O'Dowd, C. D.; De Leeuw, G.: Marine aerosol production: a review of the current knowledge, Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences, 1856, 1753-1774, 2007.

(190) O'Dowd, C. D.; Facchini, M. C.; Cavalli, F.; Ceburnis, D.; Mircea, M.; Decesari, S.; Fuzzi, S.; Yoon, Y. J.; Putaud, J. P.: Biogenically driven organic contribution to marine aerosol, Nature, 7009, 676-680, 2004.

(191) O'Dowd, C. D.; Hoffmann, T.: Coastal new particle formation: A review of the current state-of-the-art, Environmental Chemistry, 4, 245-255, 2005.

(192) O'Dowd, C. D.; Langmann, B.; Varghese, S.; Scannell, C.; Ceburnis, D.; Facchini, M. C.: A combined organic-inorganic sea-spray source function, Geophysical Research Letters, 1, 2008.

(193) Odum, J. R.; Hoffmann, T.; Bowman, F.; Collins, D.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.: Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields, Environmental Science & Technology, 8, 2580-2585, 1996.

(194) Odum, J. R.; Jungkamp, T. P. W.; Griffin, R. J.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.: The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor, Science, 5309, 96-99, 1997.

(195) Offenberg, J. H.; Lewis, C. W.; Lewandowski, M.; Jaoui, M.; Kleindienst, T. E.; Edney, E. O.: Contributions of toluene and alpha-pinene to SOA formed in an irradiated toluene/alpha-pinene/NOx/air mixture: Comparison of results using C-14 content and SOA organic tracer methods,

Environmental Science & Technology, 11, 3972-3976, 2007.

(196) Oros, D. R.; Simoneit, B. R. T.: Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter, Fuel, 5, 515-536, 2000.

(197) Osterberg, E.; Mayewski, P.; Kreutz, K.; Fisher, D.; Handley, M.; Sneed, S.; Zdanowicz, C.; Zheng, J.; Demuth, M.; Waskiewicz, M.; Bourgeois, J.: Ice core record of rising lead pollution in the North Pacific atmosphere, Geophysical Research Letters, 5, 2008.

(198) Owen, S. M.; Harley, P.; Guenther, A.; Hewitt, C. N.: Light dependency of VOC emissions from selected Mediterranean plant species, Atmospheric Environment, 19, 3147-3159, 2002.

(199) Pankow, J. F.: An Absorption-Model of Gas-Particle Partitioning of Organic-Compounds in the Atmosphere, Atmospheric Environment, 2, 185-188, 1994a.

(200) Pankow, J. F.: An Absorption-Model of the Gas Aerosol Partitioning Involved in the Formation of Secondary Organic Aerosol, Atmospheric Environment, 2, 189-193, 1994b.

(201) Parra, R.; Gasso, S.; Baldasano, J. M.: Estimating the biogenic emissions of non-methane volatile organic compounds from the North Western Mediterranean vegetation of Catalonia, Spain, Science of the Total Environment, 1-3, 241-259, 2004.

(202) Paulot, F.; Crounse, J. D.; Kjaergaard, H. G.; Kurten, A.; St Clair, J. M.; Seinfeld, J. H.; Wennberg, P. O.: Unexpected Epoxide Formation in the Gas-Phase Photooxidation of Isoprene, Science, 5941, 730-733, 2009.

(203) Petaja, T.; Kerminen, V. M.; Dal Maso, M.; Junninen, H.; Koponen, I. K.; Hussein, T.; Aalto, P. P.; Andronopoulos, S.; Robin, D.; Hameri, K.; Bartzis, J. G.; Kulmala, M.: Sub-micron atmospheric aerosols in the surroundings of Marseille and Athens: physical characterization and new particle formation, Atmospheric Chemistry and Physics, 10, 2705-2720, 2007.

(204) Pettersen, R. C. In The Chemistry of Solid Wood; Rowell, R. ed.; American Chemical Society: Washington, D. C., 1984.

(205) Phuleria, H. C.; Geller, M. D.; Fine, P. M.; Sioutas, C.: Size-resolved emissions of organic tracers from light-and heavy-duty vehicles measured in a California roadway tunnel, Environmental Science & Technology, 13, 4109-4118, 2006.

(206) Phuleria, H. C.; Sheesley, R. J.; Schauer, J. J.; Fine, P. M.; Sioutas, C.: Roadside measurements of size-segregated particulate organic compounds near gasoline and diesel-dominated freeways in Los Angeles, CA, Atmospheric Environment, 22, 4653-4671, 2007.

(207) Putaud, J.-P.; Raes, F.; Van Dingenen, R.; Brüggemann, E.; Facchini, M.-C.; Decesari, S.; Fuzzi, S.; Gehrig, R.; Hüglin, C.; Laj, P.; Lorbeer, G.; Maenhaut, W.; Mihalopoulos, N.; Müller, K.; Querol, X.; Rodriguez, S.; Schneider, J.; Spindler, G.; Ten Brink, H.; Tørseth, K.; A., W.: A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, Atmospheric Environment, 889-902, 2004.

(208) Puxbaum, H.; Caseiro, A.; SÃ¡nchez-Ochoa, A. n.; Kasper-Giebl, A.; Claeys, M.; GelencsÃ©r, A. s.; Legrand, M.; Preunkert, S.; Pio, C.: Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, J. Geophys. Res., 2007.

(209) Reemtsma, T.; These, A.; Venkatachari, P.; Xia, X. Y.; Hopke, P. K.; Springer, A.; Linscheid, M.: Identification of fulvic acids and sulfated and nitrated analogues in atmospheric aerosol by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, Analytical Chemistry, 24, 8299-8304, 2006.

(210) Robinson, A. L.; Donahue, N. M.; Rogge, W. F.: Photochemical oxidation and changes in molecular composition of organic aerosol in the regional context, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D3, 2006a.

(211) Robinson, A. L.; Donahue, N. M.; Shrivastava, M. K.; Weitkamp, E. A.; Sage, A. M.; Grieshop, A. P.; Lane, T. E.; Pierce, J. R.; Pandis, S. N.: Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging, Science, 5816, 1259-1262, 2007.

(212) Robinson, A. L.; Subramanian, R.; Donahue, N. M.; Bernardo-Bricker, A.; Rogge, W. F.: Source Apportionment of Molecular Markers and Organic Aerosol. 2. Biomass Smoke, Environmental Science & Technology, 24, 7811-7819, 2006b.

(213) Robinson, A. L.; Subramanian, R.; Donahue, N. M.; Bernardo-Bricker, A.; Rogge, W. F.: Source Apportionment of Molecular Markers and Organic Aerosol. 3. Food Cooking Emissions, Environmental Science & Technology, 24, 7820-7827, 2006c.

(214) Robinson, A. L.; Subramanian, R.; Donahue, N. M.; Rogge, W. F.: Source Apportionment of Molecular Markers and Organic Aerosol1. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Methodology for Data Visualization, Environmental Science & Technology, 24, 7803-7810, 2006d.

(215) Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.: Sources of Fine Organic Aerosol .6. Cigarette-Smoke in the Urban Atmosphere,

Environmental Science & Technology, 7, 1375-1388, 1994.

(216) Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations, Environmental Science & Technology, 6, 1112-1125, 1991.

(217) Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks., Environmental Science and Technology 4, 636-651, 1993a.

(218) Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of Fine Organic Aerosol .3. Road Dust, Tire Debris, and Organometallic Brake Lining Dust - Roads as Sources and Sinks, Environmental Science & Technology, 9, 1892-1904, 1993b.

(219) Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of Fine Organic Aerosol .4. Particulate Abrasion Products from Leaf Surfaces of Urban Plants, Environmental Science & Technology, 13, 2700-2711, 1993c.

(220) Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of Fine Organic Aerosol .5. Natural-Gas Home Appliances, Environmental Science & Technology, 13, 2736-2744, 1993d.

(221) Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Mathematical modeling of atmospheric fine particle-associated primary organic compound concentrations. , Journal of Geophysical Research, [Atmospheres] D14, 19379-19394, 1996.

(222) Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol .7. Hot asphalt roofing tar pot fumes, Environmental Science & Technology, 10, 2726-2730, 1997a.

(223) Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol .8. Boilers burning No. 2 distillate fuel oil, Environmental Science & Technology, 10, 2731-2737, 1997b.

(224) Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, oak and synthetic log combustion in residential fireplaces, Environmental Science & Technology, 1, 13-22, 1998.

(225) Rontani, J. F.; Aubert, C.: Trimethylsilyl transfer during electron ionization mass spectral fragmentation of some omega-hydroxycarboxylic and omega-dicarboxylic acid trimethylsilyl derivatives and the effect of chain length, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 17, 1889-1895, 2004.

(226) Rudich, Y.; Donahue, N. M.; Mentel, T. F.: Aging of organic aerosol: Bridging the gap between laboratory and field studies, Annual Review of Physical Chemistry, 321-352, 2007.

(227) Rutter, A. P.; Snyder, D. G.; Schauer, J. J.; Deminter, J.; Shelton, B.: Sensitivity and Bias of Molecular Marker-Based Aerosol Source Apportionment Models to Small Contributions of Coal Combustion Soot, Environmental Science & Technology, 20, 7770-7777, 2009.

(228) Sage, A. M.; Weitkamp, E. A.; Robinson, A. L.; Donahue, N. M.: Evolving mass spectra of the oxidized component of organic aerosol: results from aerosol mass spectrometer analyses of aged diesel emissions, Atmospheric Chemistry and Physics, 5, 1139-1152, 2008.

(229) Sanchez-Ochoa, A.; Kasper-Giebl, A.; Puxbaum, H.; Gelencser, A.; Legrand, M.; Pio, C.: Concentration of atmospheric cellulose: A proxy for plant debris across a west-east transect over Europe, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D23, 2007.

(230) Sandradewi, J.; Prevot, A. S. H.; Szidat, S.; Perron, N.; Alfarra, M. R.; Lanz, V. A.; Weingartner, E.; Baltensperger, U.: Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter, Environmental Science & Technology, 9, 3316-3323, 2008a.

(231) Sandradewi, J.; Prevot, A. S. H.; Weingartner, E.; Schmidhauser, R.; Gysel, M.; Baltensperger, U.: A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer, Atmospheric Environment, 1, 101-112, 2008b.

(232) Schauer, J. J.; Cass, G. R.: Source Apportionment of Wintertime Gas-Phase and Particle-Phase Air Pollutants Using Organic Compounds as Tracers. , Environmental Science and Technology 9, 1821-1832, 2000.

(233) Schauer, J. J.; Fraser, M. P.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Source Reconciliation of Atmospheric Gas-Phase and Particle-Phase Pollutants during a Severe Photochemical Smog Episode, Environmental Science and Technology 17, 3806-3814, 2002a.

(234) Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 1. C1 through C29 Organic Compounds from Meat Charbroiling, Environmental Science & Technology, 10, 1566-1577, 1999a.

(235) Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from

Air Pollution Sources. 2. C1 through C30 Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks, Environmental Science & Technology, 10, 1578-1587, 1999b.

(236) Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C1âˆ'C29 Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood, Environmental Science & Technology, 9, 1716-1728, 2001a.

(237) Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 4. C1âˆ'C27 Organic Compounds from Cooking with Seed Oils, Environmental Science & Technology, 4, 567-575, 2001b.

(238) Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C1âˆ'C32 Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles, Environmental Science & Technology, 6, 1169-1180, 2002b.

(239) Schauer, J. J.; Lough, G. C.; Shafer, M. M.; Christensen, W. F.; Arndt, M. F.; DeMinter, J. T.; Park, J.-S.: Characterization of metals emitted from motor vehicles, Res Rep Health Eff Inst, 133, 1-76; discussion 77-88, 2006.

(240) Schauer, J. J.; Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. , Atmospheric Environment 22, 3837-3855, 1996.

(241) Schmid, H.; Laskus, L.; Jürgen Abraham, H.; Baltensperger, U.; Lavanchy, V.; Bizjak, M.; Burba, P.; Cachier, H.; Crow, D.; Chow, J.; Gnauk, T.; Even, A.; ten Brink, H. M.; Giesen, K.-P.; Hitzenberger, R.; Hueglin, C.; Maenhaut, W.; Pio, C.; Carvalho, A.; Putaud, J.-P.; Toom-Sauntry, D.; Puxbaum, H.: Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I, Atmospheric Environment, 12, 2111-2121, 2001.

(242) Schmidl, C.; Bauer, H.; Dattler, A.; Hitzenberger, R.; Weissenboeck, G.; Marr, I. L.; Puxbaum, H.: Chemical characterisation of particle emissions from burning leaves, Atmospheric Environment, 40, 9070-9079, 2008a.

(243) Schmidl, C.; Marr, I. L.; Caseiro, A.; Kotianová, P.; Berner, A.; Bauer, H.; Kasper-Giebl, A.; Puxbaum, H.: Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions, Atmospheric Environment, 1, 126-141, 2008b.

(244) Schwartz, R. E.; Russell, L. M.; Sjostedt, S. J.; Vlasenko, A.; Slowik, J. G.; Abbatt, J. P. D.; Macdonald, A. M.; Li, S. M.; Liggio, J.; Toom-Sauntry, D.; Leaitch, W. R.: Biogenic oxidized organic functional groups in aerosol particles from a mountain forest site and their similarities to laboratory chamber products, Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 5075-5088, 2010.

(245) Sciare, J.; Oikonomou, K.; Favez, O.; Liakakou, E.; Markaki, Z.; Cachier, H.; Mihalopoulos, N.: Long-term measurements of carbonaceous aerosols in the Eastern Mediterranean: evidence of long-range transport of biomass burning, Atmospheric Chemistry and Physics, 18, 5551-5563, 2008.

(246) Seinfeld, J. H.; Pankow, J. F.: Organic atmospheric particulate material, Annual Review of Physical Chemistry, 121-140, 2003.

(247) Sheesley, R. J.; Schauer, J. J.; Chowdhury, Z.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Characterization of organic aerosols emitted from the combustion of biomass indigenous to South Asia, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D9, 2003.

(248) Sheesley, R. J.; Schauer, J. J.; Zheng, M.; Wang, B.: Sensitivity of molecular marker-based CMB models to biomass burning source profiles, Atmospheric Environment, 39, 9050-9063, 2007.

(249) Sihabut, T.; Ray, J.; Northcross, A.; McDow, S. R.: Sampling artifact estimates for alkanes, hopanes, and aliphatic carboxylic acids, Atmospheric Environment, 37, 6945-6956, 2005.

(250) Simon, V.; Dumergues, L.; Ponche, J. L.; Torres, L.: The biogenic volatile organic compounds emission inventory in France - Application to plant ecosystems in the Berre-Marseilles area (France), Science of the Total Environment, 1, 164-182, 2006.

(251) Simoneit, B. R. T.: A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution, Environmental Science and Pollution Research, 3, 159-169, 1999.

(252) Simoneit, B. R. T.: Biomass burning - A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, Applied Geochemistry, 3, 129-162, 2002.

(253) Simoneit, B. R. T.; Cardoso, J. N.; Robinson, N.: An Assessment of the Origin and Composition of Higher Molecular-Weight Organic-Matter in Aerosols over Amazonia, Chemosphere, 10-11, 1285-1301, 1990.

(254) Simoneit, B. R. T.; Elias, V. O.; Kobayashi, M.; Kawamura, K.; Rushdi, A. I.; Medeiros, P. M.; Rogge, W. F.; Didyk, B. M.: Sugars - Dominant water-soluble organic compounds in soils and characterization as tracers in atmospheric particulate matter, Environmental Science & Technology, 22, 5939-5949, 2004.

(255) Simoneit, B. R. T.; Medeiros, P. M.; Didyk, B. M.: Combustion products of plastics as indicators

for refuse burning in the atmosphere, Environmental Science & Technology, 18, 6961-6970, 2005.

(256) Simoneit, B. R. T.; Schauer, J. J.; Nolte, C. G.; Oros, D. R.; Elias, V. O.; Fraser, M. P.; Rogge, W. F.; Cass, G. R.: Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, Atmospheric Environment, 2, 173-182, 1999.

(257) Sorooshian, A.; Varutbangkul, V.; Brechtel, F. J.; Ervens, B.; Feingold, G.; Bahreini, R.; Murphy, S. M.; Holloway, J. S.; Atlas, E. L.; Buzorius, G.; Jonsson, H.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.: Oxalic acid in clear and cloudy atmospheres: Analysis of data from International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation 2004, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D23, 2006.

(258) Staples, C. A.; Peterson, D. R.; Parkerton, T. F.; Adams, W. J.: The environmental fate of phthalate esters: a literature review. , Chemosphere, 4, 667-749, 1997.

(259) Stern, J. E.; Flagan, R. C.; Grosjean, D.; Seinfeld, J. H.: Aerosol Formation and Growth in Atmospheric Aromatic Hydrocarbon Photooxidation, Environmental Science & Technology, 12, 1224-1231, 1987.

(260) Stier, P.; Feichter, J.; Roeckner, E.; Kloster, S.; Esch, M.: The evolution of the global aerosol system in a transient climate simulation from 1860 to 2100, Atmospheric Chemistry and Physics, 3059-3076, 2006.

(261) Stone, E. A.; Snyder, D. C.; Sheesley, R. J.; Sullivan, A. P.; Weber, R. J.; Schauer, J. J.: Source apportionment of fine organic aerosol in Mexico City during the MILAGRO experiment 2006, Atmospheric Chemistry and Physics, 5, 1249-1259, 2008.

(262) Stone, E. A.; Zhou, J. B.; Snyder, D. C.; Rutter, A. P.; Mieritz, M.; Schauer, J. J.: A Comparison of Summertime Secondary Organic Aerosol Source Contributions at Contrasting Urban Locations, Environmental Science & Technology, 10, 3448-3454, 2009.

(263) Suarez, A. E.; Ondov, J. M.: Ambient aerosol concentrations of elements resolved by size and by source: Contributions of some cytokine-active metals from coal- and oil-fired power plants, Energy & Fuels, 3, 562-568, 2002.

(264) Subramanian, R.; Donahue, N. M.; Bernardo-Bricker, A.; Rogge, W. F.; Robinson, A. L.: Contribution of motor vehicle emissions to organic carbon and fine particle mass in Pittsburgh, Pennsylvania: Effects of varying source profiles and seasonal trends in ambient marker concentrations, Atmospheric Environment, 40, 8002-8019, 2006.

(265) Subramanian, R.; Donahue, N. M.; Bernardo-Bricker, A.; Rogge, W. F.; Robinson, A. L.: Insights into the primary-secondary and regional-local contributions to organic aerosol and PM2.5 mass in Pittsburgh, Pennsylvania, Atmospheric Environment, 35, 7414-7433, 2007.

(266) Subramanian, R.; Khlystov, A. Y.; Cabada, J. C.; Robinson, A. L.: Positive and negative artifacts in particulate organic carbon measurements with denuded and undenuded sampler configurations, Aerosol Science and Technology, 27-48, 2004.

(267) Surratt, J. D.; Gomez-Gonzalez, Y.; Chan, A. W. H.; Vermeylen, R.; Shahgholi, M.; Kleindienst, T. E.; Edney, E. O.; Offenberg, J. H.; Lewandowski, M.; Jaoui, M.; Maenhaut, W.; Claeys, M.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.: Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol, Journal of Physical Chemistry A, 36, 8345-8378, 2008.

(268) Surratt, J. D.; Lewandowski, M.; Offenberg, J. H.; Jaoui, M.; Kleindienst, T. E.; Edney, E. O.; Seinfeld, J. H.: Effect of acidity on secondary organic aerosol formation from isoprene, Environmental Science & Technology, 15, 5363-5369, 2007.

(269) Surratt, J. D.; Murphy, S. M.; Kroll, J. H.; Ng, N. L.; Hildebrandt, L.; Sorooshian, A.; Szmigielski, R.; Vermeylen, R.; Maenhaut, W.; Claeys, M.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.: Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene, Journal of Physical Chemistry A, 31, 9665-9690, 2006.

(270) Szmigielski, R.; Surratt, J. D.; Gomez-Gonzalez, Y.; Van der Veken, P.; Kourtchev, I.; Vermeylen, R.; Blockhuys, F.; Jaoui, M.; Kleindienst, T. E.; Lewandowski, M.; Offenberg, J. H.; Edney, E. O.; Seinfeld, J. H.; Maenhaut, W.; Claeys, M.: 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid: An atmospheric tracer for terpene secondary organic aerosol, Geophysical Research Letters, 24, 2007.

(271) Tagliavini, E.; Moretti, F.; Decesari, S.; Facchini, M. C.; Fuzzi, S.; Maenhaut, W.: Functional group analysis by HNMR/chemical derivatization for the characterization of organic aerosol from the SMOCC field campaign, Atmospheric Chemistry and Physics, 1003-1019, 2006.

(272) Tanner, R. L.; Parkhurst, W. J.; McNichol, A. P.: Fossil sources of ambient aerosol carbon based on C-14 measurements, Aerosol Science and Technology, 133-139, 2004.

(273) Teil, M. J.; Blanchard, M.; Chevreuil, M.: Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France). , Science of the Total Environment 2-3, 212-223, 2006.

(274) Thorpe, A.; Harrison, R. M.: Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review, Science of the Total Environment, 1-3, 270-282, 2008.

(275) Tremblay, R. T.; Riemer, D. D.; Zika, R. G.: Organic composition of PM2.5 and size-segregated aerosols and their sources during the 2002 Bay Regional Atmospheric Chemistry Experiment (BRACE), Florida, USA, Atmospheric Environment, 20, 4323-4335, 2007.

(276) Tsai, J.-H.; Lin, K.-H.; Chen, C.-Y.; Ding, J.-Y.; Choa, C.-G.; Chiang, H.-L.: Chemical constituents in particulate emissions from an integrated iron and steel facility, J Hazard Mater, 1-2, 111-119, 2007.

(277) Tsigaridis, K.; Kanakidou, M.: Secondary organic aerosol importance in the future atmosphere, Atmospheric Environment, 22, 4682-4692, 2007.

(278) Turpin, B. J.; Lim, H.-J.: Species contributions to PM2.5 mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass., Aerosol Science and Technology, 1, 602-610, 2001.

(279) Turpin, B. J.; Saxena, P.; Andrews, E.: Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, Atmospheric Environment, 18, 2983-3013, 2000.

(280) Van Dingenen, R.; Raes, F.; Putaud, J. P.; Baltensperger, U.; Charron, A.; Facchini, M. C.; Decesari, S.; Fuzzi, S.; Gehrig, R.; Hansson, H. C.; Harrison, R. M.; Huglin, C.; Jones, A. M.; Laj, P.; Lorbeer, G.; Maenhaut, W.; Palmgren, F.; Querol, X.; Rodriguez, S.; Schneider, J.; ten Brink, H.; Tunved, P.; Torseth, K.; Wehner, B.; Weingartner, E.; Wiedensohler, A.; Wahlin, P.: A European aerosol phenomenology-1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, Atmospheric Environment, 16, 2561-2577, 2004.

(281) Viana, M.; Kuhlbusch, T. A. J.; Querol, X.; Alastuey, A.; Harrison, R. M.; Hopke, P. K.; Winiwarter, W.; Vallius, A.; Szidat, S.; Prevot, A. S. H.; Hueglin, C.; Bloemen, H.; Wahlin, P.; Vecchi, R.; Miranda, A. I.; Kasper-Giebl, A.; Maenhaut, W.; Hitzenberger, R.: Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results, Journal of Aerosol Science, 10, 827-849, 2008.

(282) Virkkula, A.; Teinila, K.; Hillamo, R.; Kerminen, V. M.; Saarikoski, S.; Aurela, M.; Viidanoja, J.; Paatero, J.; Koponen, I. K.; Kulmala, M.: Chemical composition of boundary layer aerosol over the Atlantic Ocean and at an Antarctic site, Atmospheric Chemistry and Physics, 3407-3421, 2006.

(283) Volkamer, R.; Jimenez, J. L.; San Martini, F.; Dzepina, K.; Zhang, Q.; Salcedo, D.; Molina, L. T.; Worsnop, D. R.; Molina, M. J.: Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected, Geophysical Research Letters, 17, 2006.

(284) Von Schneidemesser, E.; Zhou, J. B.; Stone, E. A.; Schauer, J. J.; Shpund, J.; Brenner, S.; Qasrawi, R.; Abdeen, Z.; Sarnat, J. A.: Spatial Variability of Carbonaceous Aerosol Concentrations in East and West Jerusalem, Environmental Science & Technology, 6, 1911-1917, 2010.

(285) Wang, C.; Corbett, J. J.; Firestone, J.: Improving spatial representation of global ship emissions inventories, Environmental Science & Technology, 1, 193-199, 2008a.

(286) Wang, C. F.; Corbett, J. J.; Firestone, J.: Modeling energy use and emissions from North American shipping: Application of the ship traffic, energy, and environment model, Environmental Science & Technology, 9, 3226-3232, 2007.

(287) Wang, W.; Wu, M. H.; Li, L.; Zhang, T.; Liu, X. D.; Feng, J. L.; Li, H. J.; Wang, Y. J.; Sheng, G. Y.; Claeys, M.; Fu, J. M.: Polar organic tracers in PM2.5 aerosols from forests in eastern China, Atmospheric Chemistry and Physics, 24, 7507-7518, 2008b.

(288) Warscheid, B.; Hoffmann, T.: Structural elucidation of monoterpene oxidation products by ion trap fragmentation using on-line atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry in the negative ion mode, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 23, 2259-2272, 2001.

(289) Watson, J. G.; Robinson, N. F.; Fujita, E. M.; Chow, J. C.; Pace, T. G.; Lewis, C.; Coulter, T.: CMB8 Applications and Validation Protocol for PM2.5 and VOCs, US EPA, USA, 1998.

(290) Weber, R. J.; Sullivan, A. P.; Peltier, R. E.; Russell, A.; Yan, B.; Zheng, M.; de Gouw, J.; Warneke, C.; Brock, C.; Holloway, J. S.; Atlas, E. L.; Edgerton, E.: A study of secondary organic aerosol formation in the anthropogenic-influenced southeastern United States, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D13, 2007.

(291) Weitkamp, E. A.; Hartz, K. E. H.; Sage, A. M.; Donahue, N. M.; Robinson, A. L.: Laboratory measurements of the heterogeneous oxidation of condensed-phase organic molecular makers for meat cooking emissions, Environmental Science & Technology, 14, 5177-5182, 2008a.

(292) Weitkamp, E. A.; Lambe, A. T.; Donahue, N. M.; Robinson, A. L.: Laboratory Measurements of the Heterogeneous Oxidation of Condensed-Phase Organic Molecular Makers for Motor Vehicle Exhaust, Environmental Science & Technology, 21, 7950-7956, 2008b.

(293) Weitkamp, E. A.; Lipsky, E. M.; Pancras, P. J.; Ondov, J. M.; Polidori, A.; Turpin, B. J.; Robinson, A. L.: Fine particle emission profile for a large coke production facility based on highly time-resolved fence line measurements, Atmospheric Environment, 36, 6719-6733, 2005.

(294) www.infoclimat.fr, 2010.

(295) Xia, X.; Hopke, P. K.: Seasonal variation of 2-methyltetrols in ambient air samples, Environmental Science & Technology, 22, 6934-6937, 2006.

(296) Yan, B.; Zheng, M.; Hu, Y. T.; Lee, S.; Kim, H. K.; Russell, A. G.: Organic composition of carbonaceous aerosols in an aged prescribed fire plume, Atmospheric Chemistry and Physics, 21, 6381-6394, 2008.

(297) Yang, H. H.; Lai, S. O.; Hsieh, L. T.; Hsueh, H. J.; Chi, T. W.: Profiles of PAH emission from steel and iron industries, Chemosphere, 10, 1061-1074, 2002.

(298) Yin, J. X.; Harrison, R. M.; Chen, Q.; Rutter, A.; Schauer, J. J.: Source apportionment of fine particles at urban background and rural sites in the UK atmosphere, Atmospheric Environment, 6, 841-851,

(299) Yttri, K. E.; Dye, C.; Kiss, G.: Ambient aerosol concentrations of sugars and sugar-alcohols at four different sites in Norway, Atmospheric Chemistry and Physics, 4267-4279, 2007.

(300) Yu, J. Z.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.: Identification of products containing -COOH, -OH, and -C=O in atmospheric oxidation of hydrocarbons, Environmental Science & Technology, 16, 2357-2370, 1998.

(301) Zhang, Q.; Worsnop, D. R.; Canagaratna, M. R.; Jimenez, J. L.: Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosols, Atmospheric Chemistry and Physics, 3289-3311, 2005.

(302) Zhang, Y. X.; Schauer, J. J.; Zhang, Y. H.; Zeng, L. M.; Wei, Y. J.; Liu, Y.; Shao, M.: Characteristics of particulate carbon emissions from real-world Chinese coal combustion, Environmental Science & Technology, 14, 5068-5073, 2008.

(303) Zheng, M.; Hagler, G. S. W.; Ke, L.; Bergin, M. H.; Wang, F.; Louie, P. K. K.; Salmon, L.; Sin, D. W. M.; Yu, J. Z.; Schauer, J. J.: Composition and sources of carbonaceous aerosols at three contrasting sites in Hong Kong, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D20, 2006a.

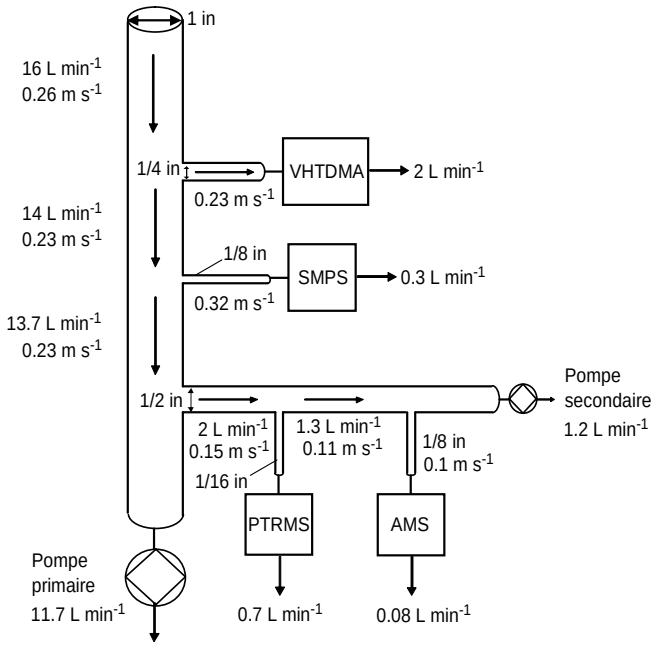
(304) Zheng, M.; Ke, L.; Edgerton, E. S.; Schauer, J. J.; Dong, M. Y.; Russell, A. G.: Spatial distribution of carbonaceous aerosol in the southeastern United States using molecular markers and carbon isotope data, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D10, 2006b.

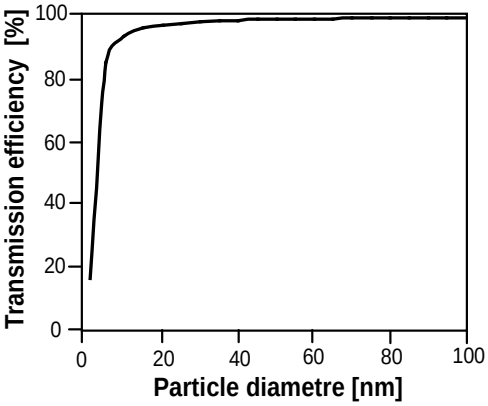
(305) Zielinska, B.; Sagebiel, J.; McDonald, J. D.; Whitney, K.; Lawson, D. R.: Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline-fueled vehicles, Journal of the Air & Waste Management Association, 9, 1138-1150, 2004.

Annexes

Annexe II-1

Inlet commun utilisé pour l'instrumentation *online*





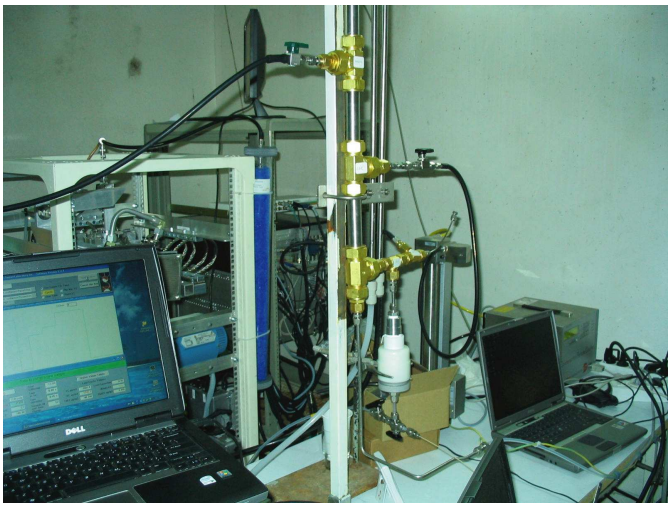


Figure AII-1 (1): schéma illustrant l'inlet utilisé pour assurer l'échantillonnage par les différents dispositifs de mesure en ligne. Comme le montre la Figure la transmission des particules à l'intérieur de la ligne est quasi-totale pour les particules de diamètre supérieur à 10 nm.

Annexe II-2

Compléments relatifs à l'optimisation de l'analyse des marqueurs organiques

AII-2.1. Optimisation de la température de l'injecteur

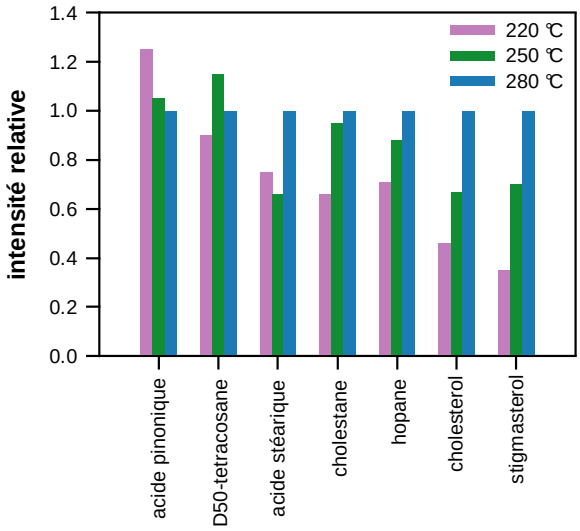


Figure AII-2 (1) : Optimisation de la température de l'injecteur. Les valeurs présentées sont calculées en normalisant le signal absolu obtenu à une température donnée (220, 250 et 280 °C) par le signal obtenu à 280 °C.

La Figure AII-2 (1) présente le signal de quelques composés typiques obtenu à différentes températures d'injection (220, 250 et 280 °C), normalisés par le signal de ces mêmes composés obtenus à 280 °C. Comme le montre les résultats, le signal optimal est obtenu à une température de 280 °C, particulièrement dans le cas des composés les moins volatiles (ex hopane et stérols).

AII-2.2. Optimisation de la fréquence de balayage

Une fois les composés séparés sur la colonne capillaire, ils sont détectés par le spectromètre de masse qui effectue un balayage à une fréquence donnée. Une augmentation de la fréquence de scan permet de capter plus précisément la variation du signal mais augmente le rapport signal sur bruit.

Deux fréquences de balayage ont été testée (1 s^{-1} et 2 s^{-1}) sur un échantillon réel prélevé dans le tunnel de Prado-Carénage, Marseille. Le résultat est présenté pour le signal des hopanes (m/z 191) (Figure AII-2 (2)). L'augmentation de la fréquence de balayage a permis une analyse plus résolue et ainsi une intensité de signal plus élevé. Par conséquent, une fréquence de balayage de 2 s^{-1} a été retenue pour l'analyse.

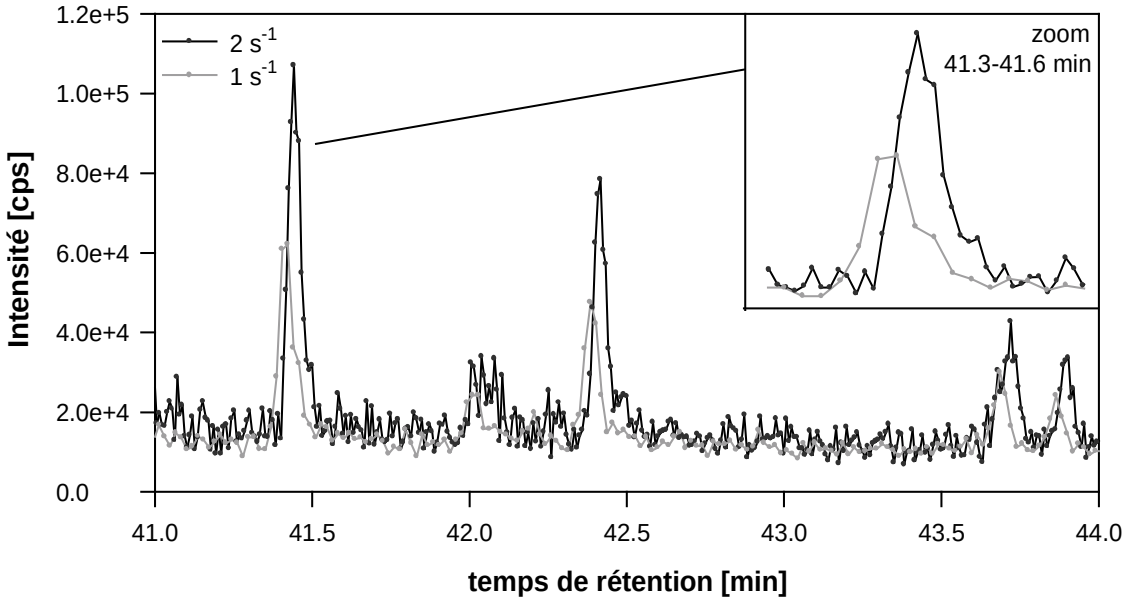


Figure AII-2 (2) : Signal des hopanes enregistré à une fréquence de balayage de 2 s^{-1} et 1 s^{-1}.

AII-2.3. Solution standard de HAP

47940-U	PAH Calibration Mix
Supelco	10 µg mL^{-1} each component in acetonitrile, ampule of 1 mL

Components : acenaphthene; acenaphthylene; anthracene; benz[a]anthracene; benzo[a]pyrene; benzo[b]fluoranthene; benzo[ghi]perylene; benzo[k]fluoranthene; chrysene; dibenz[a,h]anthracene; fluoranthene; fluorene; indeno[1,2,3-cd]pyrene; naphthalene; phenanthrene; pyrene.

Annexe II-3

Effet de matrice au cours de l'analyse fonctionnelle

AII-3.1. Introduction

Une variation significative de l'intensité du signal liée à une modification de l'efficacité d'ionisation des composés visés par la matrice dans laquelle ils se trouvent est communément exprimée dans la littérature par le terme de « suppression ionique » (Matuszewski et al., 1998;Bruins et al., 1999;Kebarle, 2000;King et al., 2000;Reemtsma, 2001;Haahr et al., 2003;Liang et al., 2003;Kloepfer et al., 2005;Jones et al., 2006;Zhao and Metcalfe, 2008). Ce phénomène constitue l'une des limitations principales des techniques d'ionisation à pression atmosphérique tel l'APCI. Le terme de « suppression ionique » regroupe plusieurs phénomènes tels que la compétition à l'ionisation entre les substrats et les autres composés présents dans la matrice (Kebarle, 2000;Liang et al., 2003;Jones et al., 2006) ou la présence à fortes concentrations de composés non ionisables empêchant l'ionisation des composés visés. Par ailleurs, un autre effet rencontré lors de l'analyse de matrice complexe est la présence de potentiel interférant qui présente une réponse identique à celle des composés étudiés (Iinuma et al., 2007a;Iinuma et al., 2007b;Stone et al., 2009). Ces phénomènes peuvent être potentiellement importants dans le cas de l'analyse d'une matrice complexe tel l'aérosol atmosphérique, d'autant plus que la méthode adoptée ici ne procède pas à un fractionnement de l'échantillon par séparation chromatographique avant l'analyse.

Au cours de la mise au point de cette méthode d'analyse, l'effet de matrice a été étudié (Dron et al, 2008). En analysant la réponse relative de plusieurs substrats à concentrations connues dans des mélanges de référence complexe, il a été montré que l'effet de compétition imputable à la composition des mélanges a principalement un impact sur la précision de mesure de chaque substrat (Dron, 2008). Néanmoins, cet effet de compétition reste généralement marginal quand on considère la réponse totale du mélange. La complexité de la matrice étudiée semble ainsi compenser les variabilités individuelles des réponses des différents substrats. L'impact de matrices complexes (synthétiques) sur la réponse d'une fonction d'intérêt dont la concentration est connue a également été étudié. Les résultats montrent que l'effet de matrice induit par des composés interférents présents dans la matrice synthétique demeure négligeable ; la réponse de la fonction d'intérêt étant indifférente à la présence des différentes matrices. Cependant, un effet de matrice significatif a pu être observé dans le cas d'échantillons atmosphériques très chargés. Dans ces conditions, une suppression

du signal par la matrice est observée. Pour contourner ce problème, il est nécessaire de procéder à la dilution de l'échantillon (Dron, 2008).

L'étude de ces phénomènes de suppression ionique a été poursuivie dans le cadre de ce travail. L'objectif était de mieux cerner l'impact de l'effet de matrice et d'affiner l'identification des interférents potentiels, c'est-à-dire les composés empêchant l'ionisation ou présentant une réponse équivalente à celle des fonctions recherchées. Deux approches ont été adoptées pour évaluer l'incidence de la compétition entre substrats et matrices dans nos conditions d'analyse :

1) Mélange de solution de référence ayant une concentration connue en fonctions avec diverses matrices synthétiques de composition chimique contrôlée.

2) Comparaison des concentrations obtenues à partir d'échantillons atmosphériques déterminées par étalonnage externe (procédure adoptée pour la quantification) et par ajouts dosés.

AII-3.2. Impacts des différentes matrices

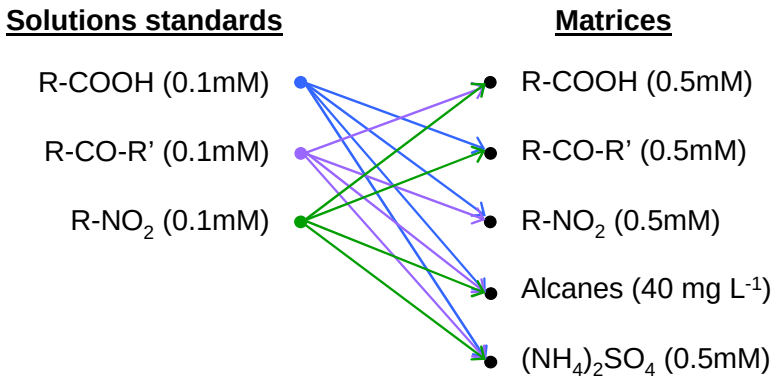


Figure AII-3 (1) : protocole opératoire visant l'étude de l'impact des différentes matrices sur la réponse des différentes fonctions. Les flèches indiquent l'opération de mélange.

Dans un premier temps, l'effet de matrice a été étudié par l'ajout de diverses matrices dans les mélanges références contenant les fonctions visées par les méthodes analytiques. Les mélanges utilisés pour la calibration des R-COOH (Mel1), R-CO-R' (C15) et R-NO_2 (N11) à concentration constante en fonction (0.1 mM) sont mélangés à différents types de matrices (Figure AII-3 (1)). Les concentrations de ces matrices synthétiques excèdent largement celles rencontrées habituellement dans les échantillons atmosphériques. Ces matrices couvrent de plus un large domaine de polarité et de composition chimique. Elles comportent : les mêmes solutions de R-COOH (Mel1), R-CO-R' (C15) et R-NO_2 (N11) mais à 0.5mM, une solution d'alcane (C20-C36 dans l'hexane) à 40 mg L^{-1} (~0.2mM) représentative de la fraction apolaire et une solution de $(NH_4)_2SO_4$ à 0.5mM représentative de la fraction ionique. Les

réponses obtenues en analysant chaque mélange fonction/matrice (répété 3 fois) sont comparées à celles obtenues en analysant les mélanges références de fonction sans ajout de matrice (répété 3 fois).

AII-3.2.1. R-COOH

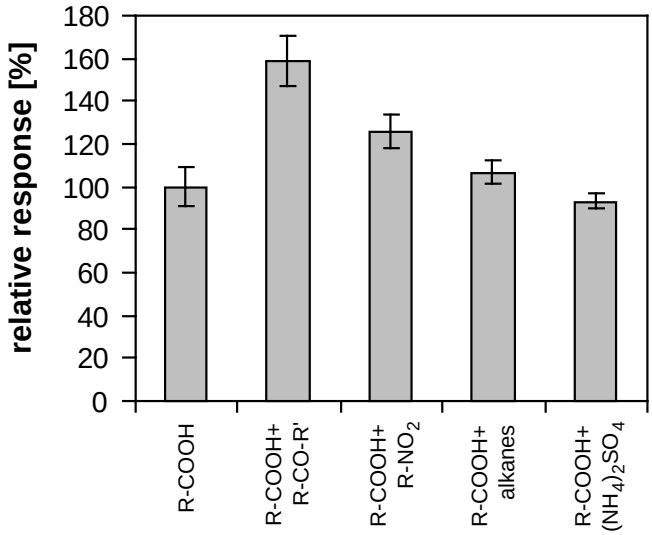


Figure AII-3 (2) : Comparaison des réponses relatives pour la fonction R-COOH en NL 32 en présence des différentes matrices. Les réponses sont normalisées par rapport à la réponse des R-COOH obtenue sans ajout d'une matrice. Les déviations standards représentées sont obtenues en répétant chaque injection 3 fois.

La figure AII-3 (2) présente la comparaison des réponses relatives des R-COOH dérivés analysés en NL 32 en présence des différentes matrices. L'ajout des alcanes et du sulfate d'ammonium n'influence pas significativement la réponse des R-COOH dérivés. Par contre, une augmentation significative du signal des R-COOH dérivés est observée lors de l'ajout des R-CO-R' et des R-NO_2. Toutefois cette augmentation est associée à la présence dans ces deux matrices des composés portants des fonctions acides carboxyliques et qui présentent ainsi une réponse en NL 32. A titre d'exemple, dans le mélange R-CO-R'+R-COOH, la concentration des fonctions R-COOH est de 1.45 mM au lieu de 1 mM, ce qui explique la réponse relative de ce mélange à 160% (figure AII-3 (2)). Ainsi, les composés apolaires et hautement polaires (voir ioniques) sont indifférents vis-à-vis l'ionisation des R-COOH dérivés.

AII-3.2.2. R-CO-R'

La figure AII-3 (3) présente la comparaison des réponses relatives des R-CO-R' dérivés en NL 32 en présence des différentes matrices. Aucun effet de matrice n'est observé.

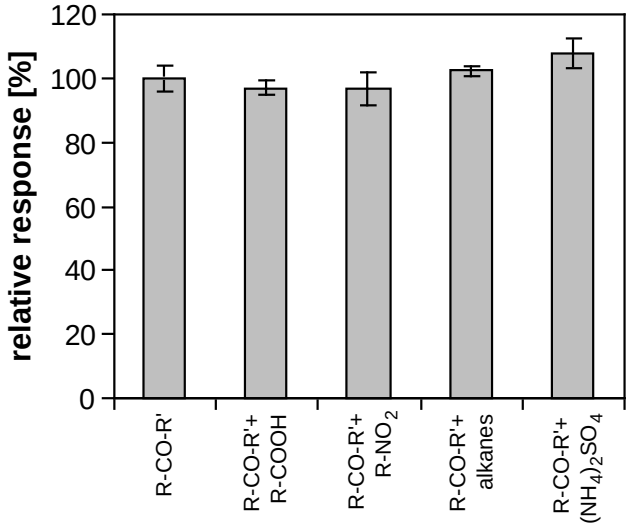


Figure AII-3 (3) : Comparaison des réponses relatives pour la fonction R-CO-R' en NL 181 en présence des différentes matrices. Les réponses sont normalisées par rapport à la réponse des R-CO-R' obtenue sans ajout d'une matrice. Les déviations standards sont obtenues en répétant chaque injection 3 fois.

AII-3.2.3. R-NO_2

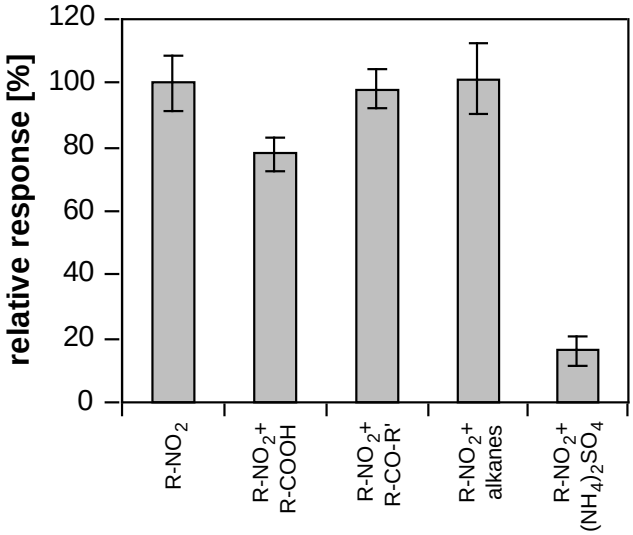


Figure AII-3 (4) : Comparaison des réponses relatives pour la fonction R-NO_2 en PAR 46 en présence des différentes matrices. Les réponses sont normalisées par rapport à la réponse des R- NO_2 obtenue sans ajout d'une matrice. Les déviations standards sont obtenues en répétant chaque injection 3 fois.

Contrairement aux R-COOH et R-CO-R', l'ionisation des R-NO_2 en mode négatif est significativement influencée par la présence d'une matrice à caractère acide (R-COOH et $(NH_4)_2SO_4$) (figure AII-3 (4)). Ainsi, ces composés sont ionisés préférentiellement aux composés portant la fonction nitro.

Au regard de ces résultats, il est important de mieux caractériser l'influence des R-COOH et du $(NH_4)_2SO_4$ vis-à-vis des R-NO_2. Pour y parvenir, ces deux matrices ont été mélangées aux R-NO_2 à 3 différentes concentrations (0.05, 0.1 et 0.5 mM) et les différents mélanges ont été analysés en PAR 46. Le résultat de cette expérience est représenté sur la figure AII-3 (5).

Pour les R-COOH, l'effet de matrice n'est significatif qu'à partir de concentrations très élevées qui excèdent d'environ un ordre de grandeur les concentrations rencontrées habituellement dans l'atmosphère. *A contrario,* le sulfate d'ammonium présente un effet beaucoup plus contrasté en fonction de sa concentration. A faible concentration (0.05mM), il semble favoriser l'ionisation des composés nitros, probablement en facilitant les transferts de protons, tandis qu'à forte concentration (0.5mM) un très fort effet de suppression ionique est observé. Une telle variabilité est très problématique pour la quantification de cette fonction d'autant plus que le sulfate d'ammonium constitue une fraction majeure de l'aérosol atmosphérique.

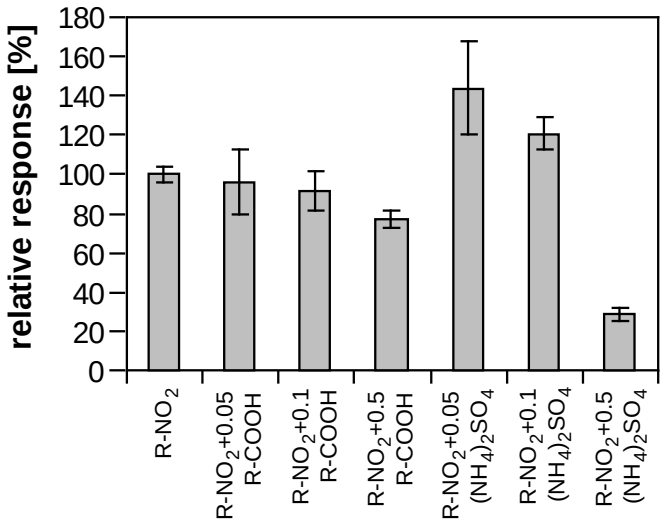


Figure AII-3 (5) : Comparaison des réponses relatives pour la fonction R-NO_2 (0.1 mM) en PAR 46 en présence de R-COOH et $(NH_4)_2SO_4$ à différentes concentrations (0.05, 0.1 et 0.5 mM). Les réponses sont normalisées à la réponse des R-NO_2 obtenue sans ajout d'une matrice. Les déviations standards sont obtenues en répétant chaque injection 3 fois.

Pour s'assurer que cet effet ne présente pas une limitation pour l'analyse des nitros, une quantité équivalente à 0.1 mM de composés nitros a été déposée sur 6 filtres avec différentes quantités de $(NH_4)_2SO_4$. Deux de ces filtres sont traités comme échantillons témoins, c'est à dire sans ajout de $(NH_4)_2SO_4$. Sur la deuxième paire de filtres, une quantité équivalente à 0.1 mM de $(NH_4)_2SO_4$ a été ajoutée, ce qui correspond dans nos conditions à environ 0.5 µg m^{-3} de $(NH_4)_2SO_4$ dans l'atmosphère. Sur la troisième paire de filtres, une quantité équivalente à 1 mM de $(NH_4)_2SO_4$ a été ajoutée, ce qui correspond dans nos conditions à environ 5 µg m^{-3} de $(NH_4)_2SO_4$ dans l'atmosphère. Le résultat obtenu est présenté sur la figure AII-3 (6). Comme le montre cette figure, l'ajout de sulfate d'ammonium n'influence pas significativement la réponse des nitros après l'extraction des filtres. Ceci révèle que bien que cette matrice influence considérablement la réponse des nitros (Figure AII-3 (4 et 5), il semble que dans

nos conditions opératoires de tels composés ioniques ne sont pas efficacement extraits. Ils n'auront pas, en conséquence, d'incidences sur nos analyses.

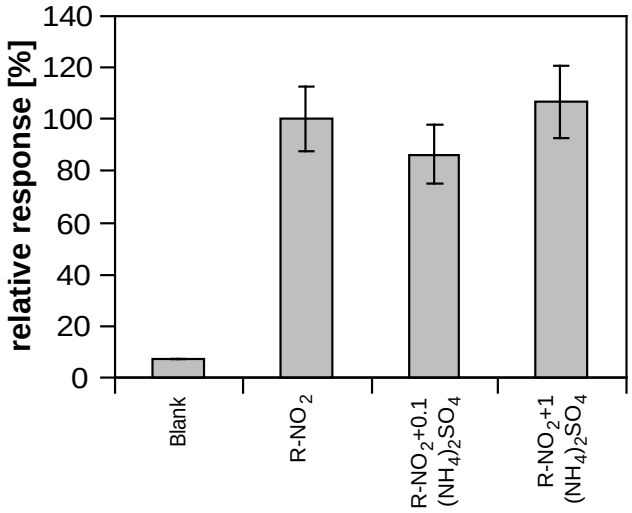


Figure AII-3 (6) : Comparaison des réponses relatives du R-NO_2 (0.1 mM) en PAR 46 en présence de $(NH_4)_2SO_4$ à différentes concentrations (0, 0.1 et 1 mM) après déposition et extraction à partir des filtres.

AII-3.3. Impact du sulfate inorganique sur les R-SO_4

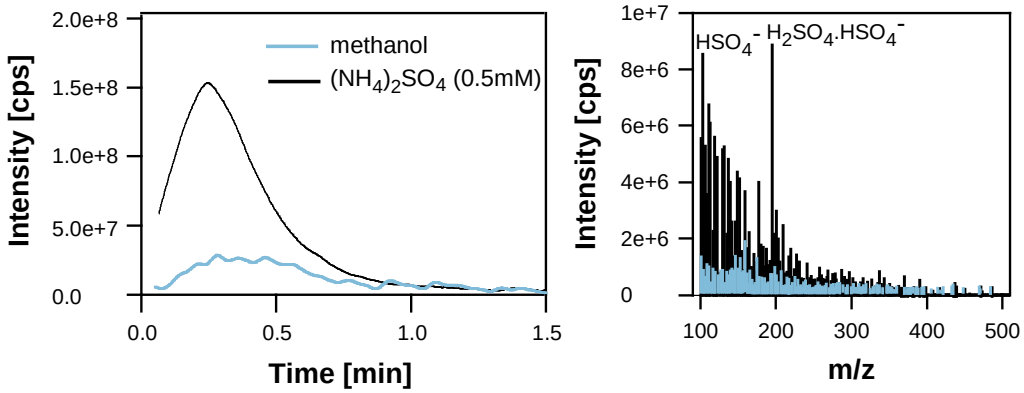


Figure AII-3 (7) : Signal du sulfate inorganique en PAR 97 comparé au signal du méthanol.

Les études récentes portant sur la caractérisation des organosulfates (R-SO_4H) dans l'aérosol par analyse en spectrométrie de masse tandem ont montré que cette classe de composés ne provient pas d'artefacts liés à l'analyse ou aux prélèvements (Iinuma et al., 2007a;Iinuma et al., 2007b;Surratt et al., 2007;Stone et al., 2009). Dans ces études, la séparation chromatographique des sulfates inorganiques et des R-SO_4H met en évidence que ces molécules ne sont pas formées dans l'APCI par interaction entre les ions sulfates et la matière organique (Surratt et al., 2007). Par ailleurs, le mélange en phase aqueuse d'aérosol organique secondaire avec de l'acide sulfurique ne montre pas après analyse une formation des organosulfates, suggérant que ces composés ne sont pas formés dans la solution aqueuse après extraction (Iinuma et al., 2007b). En outre, une analyse en parallèle d'échantillons collectés en

chambre de simulation avec et sans dénudeur ne montre pas une différence au niveau des chromatogrammes et indique que les R-SO_4H ne sont pas formés par réactions hétérogènes sur les filtres lors du prélèvement (Iinuma et al., 2007b). Dans ces différentes études, une séparation chromatographique a toujours été effectuée pour s'affranchir du signal du sulfate ionique présent dans les échantillons après extraction à l'eau.

L'analyse étant ici réalisée sans séparation chromatographique préalable, il est important de s'assurer que les sulfates ioniques n'influent pas sur la réponse des organosulfates. Comme le montre la figure AII-3 (7), les sulfates répondent significativement en PAR97. Les m/z les plus intenses sont concentrés entre 100 et 200 uma. Dans l'absolu, il apparait possible de minimiser l'effet des sulfates ioniques en n'intégrant les masses qu'à partir de 200 uma.

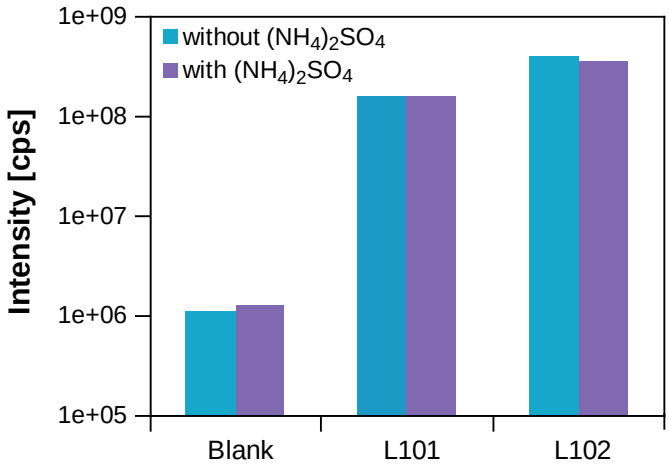


Figure AII-3 (8) : Signal des organosulfates pour trois échantillons (un blanc et deux échantillons atmosphériques : L101 et L102) en PAR 97 avec et sans dépôt de $(NH_4)_2SO_4$ (une quantité équivalente à 1 mM de sulfate d'ammonium ou environ 5 µg m^{-3}).

Toutefois, l'expérience menée pour la fonction nitro a mis en évidence que les sulfates n'étaient pas significativement extraits dans le mélange MeOH/hexane. La même expérience a donc été reconduite sur des échantillons réels pour les organosulfates. Ainsi, trois filtres ont été analysés : un blanc et deux échantillons atmosphériques collectés à Lyon en hiver dans le cadre du programme CARA : L101 et L102) avec et sans dépôt de $(NH_4)_2SO_4$ (une quantité équivalente à 1 mM de sulfate d'ammonium soit environ 5 µg m^{-3} dans nos conditions). Le résultat de cette expérience est présenté figure AII-3 (8) et aucune influence de l'ajout de sulfate n'est observée. Ce résultat confirme que les composés ioniques ne sont pas extraits significativement par les solvants organiques utilisés et ne peuvent pas, par conséquent, interférer sur le signal des organosulfates.

AII-3.4. Effet de la matrice atmosphérique : méthode des ajouts dosés

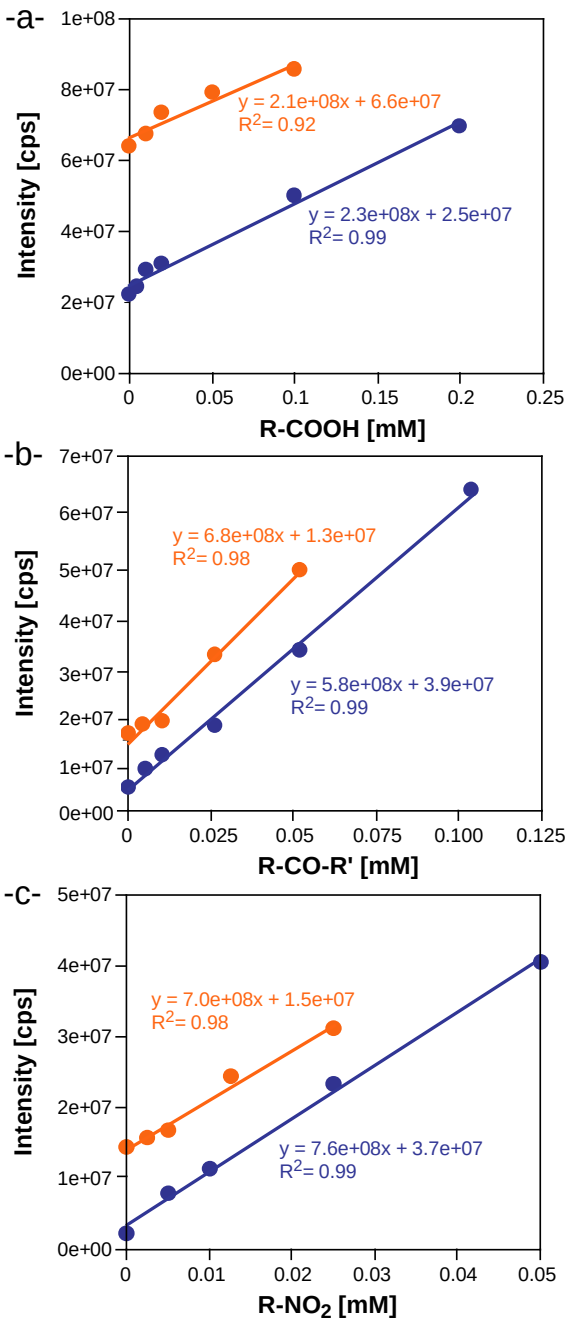


Figure AII-3 (9) : analyse par ajouts dosés pour les fonctions R-COOH (a), R-CO-R' (b) et R-NO_2 (c). Les courbes bleues représentent l'étalonnage externe et les courbes oranges sont relatives aux ajouts dosés

Enfin, des échantillons atmosphériques ont été analysés par la méthode des ajouts dosés pour chaque fonction. Les ajouts sont réalisés dans les différents extraits par addition des solutions standards utilisées pour la calibration. Les résultats obtenus par cette méthode sont comparés à ceux obtenus par étalonnage externe (figure AII-3 (9)). Ces comparaisons permettent d'appréhender l'effet de matrice. Les droites de calibration externe et par ajouts dosés doivent présenter des coefficients directeurs statistiquement égaux pour que les concentrations calculées par les deux méthodes d'étalonnage soient comparables. Cette condition est globalement respectée dans notre cas (Figure AII-3 (9)) et les différences entre les concentrations calculées par les deux méthodes de dosage sont inférieures à 30%. Ceci implique que l'effet de matrice lors de l'analyse d'échantillons atmosphériques peut être considéré comme peu significatif.

Références

(1) Bruins, C. H. P.; Jeronimus-Stratingh, C. M.; Ensing, K.; van Dongen, W. D.; de Jong, G. J.: On-line coupling of solid-phase extraction with mass spectrometry for the analysis of biological samples I. Determination of clenbuterol in urine, Journal of Chromatography A, 1, 115-122, 1999.
(2) Dron, J. Thèse de Doctorat, In *Laboratoire Chimie Provence*; Université de Provence: Marseille, France, 2008.
(3) Haahr, A. M.; Madsen, H.; Smedsgaard, J.; Bredie, W. L. P.; Stahnke, L. H.; Refsgaard, H. H. F.: Flavor release measurement by atmospheric pressure chemical ionization ion trap mass spectrometry, construction of interface and mathematical modeling of release profiles, Analytical Chemistry, 3, 655-662, 2003.
(4) Iinuma, Y.; Muller, C.; Berndt, T.; Boge, O.; Claeys, M.; Herrmann, H.: Evidence for the existence of organosulfates from beta-pinene ozonolysis in ambient secondary organic aerosol, Environmental Science & Technology, 6678-6683, 2007a.
(5) Iinuma, Y.; Muller, C.; Boge, O.; Gnauk, T.; Herrmann, H.: The formation of organic sulfate esters in the limonene ozonolysis secondary organic aerosol (SOA) under acidic conditions, Atmospheric Environment, 27, 5571-5583, 2007b.
(6) Jones, E. A.; Lockyer, N. P.; Vickerman, J. C.: Suppression and enhancement of non-native molecules within biological systems, Applied Surface Science, 19, 6727-6730, 2006.
(7) Kebarle, P.: A brief overview of the present status of the mechanisms involved in electrospray mass spectrometry, Journal of Mass Spectrometry, 7, 804-817, 2000.
(8) King, R.; Bonfiglio, R.; Fernandez-Metzler, C.; Miller-Stein, C.; Olah, T.: Mechanistic investigation of ionization suppression in electrospray ionization, Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 11, 942-950, 2000.
(9) Kloepfer, A.; Quintana, J. B.; Reemtsma, T.: Operational options to reduce matrix effects in liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry analysis of aqueous environmental samples, Journal of Chromatography A, 1-2, 153-160, 2005.
(10) Liang, H. R.; Foltz, R. L.; Meng, M.; Bennett, P.: Ionization enhancement in atmospheric pressure chemical ionization and suppression in electrospray ionization between target drugs and stable-isotope-labeled internal standards in quantitative liquid chromatography/tandem mass spectrometry, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 24, 2815-2821, 2003.
(11) Matuszewski, B. K.; Constanzer, M. L.; Chavez-Eng, C. M.: Matrix effect in quantitative LC/MS/MS analyses of biological fluids: A method for determination of finasteride in human plasma at picogram per milliliter concentrations, Analytical Chemistry, 5, 882-889, 1998.
(12) Reemtsma, T.: The use of liquid chromatography-atmospheric pressure ionization-mass spectrometry in water analysis - Part II: Obstacles, Trac-Trends in Analytical Chemistry, 10, 533-542, 2001.
(13) Stone, E. A.; Hedman, C. J.; Sheesley, R. J.; Shafer, M. M.; Schauer, J. J.: Investigating the chemical nature of humic-like substances (HULIS) in North American atmospheric aerosols by liquid chromatography tandem mass spectrometry, Atmospheric Environment, 27, 4205-4213, 2009.
(14) Surratt, J. D.; Lewandowski, M.; Offenberg, J. H.; Jaoui, M.; Kleindienst, T. E.; Edney, E. O.; Seinfeld, J. H.: Effect of acidity on secondary organic aerosol formation from isoprene, Environmental Science & Technology, 15, 5363-5369, 2007.

(15) Zhao, X. M.; Metcalfe, C. D.: Characterizing and compensating for matrix effects using atmospheric pressure chemical ionization liquid chromatography - Tandem mass spectrometry: Analysis of neutral pharmaceuticals in municipal wastewater, Analytical Chemistry, 6, 2010-2017, 2008.

Annexe III-1

Profils de sources pour la modélisation CMB

AIII-1.1. Profils de sources véhiculaires

Table AIII-1 (1) : Profils de sources véhiculaires

Profile	vehicle type	References
GNC93	gasoline non-catalyst	Rogge, 1993
GC93	gasoline catalyst	Rogge, 1993
DHD93	diesel heavy duty truck	Rogge, 1993
GNC02	diesel medium duty truck	Schauer, 1999
GC02	gasoline non-catalyst	Schauer, 2002
DMD99	gasoline catalyst	Schauer, 2002
GC04	gasoline catalyst	Zielinska, 2004
DMD04	diesel vehicle	Zielinska, 2004
DHD07	diesel heavy duty truck	Fujita, 2007
DMD07	diesel vehicle	Fujita, 2007
GH07	gasoline high emitter	Fujita, 2007
GL07	gasoline low emitter	Fujita, 2007
VEH09	tunnel (Marseille, France)	El Haddad, 2009
TUS98	tunnel (Los Ageles, US)	Fraser, 1998

AIII-1.2. Combustion de bois

AIII-1.2.1. Profils de source



Figure AIII-1 (1) : types de bois pour lesquelles les profils de combustion sont déterminés dans la littérature et reportés dans le tableau AIII-1 (-2)

Table AIII-1 (2) : Profils de combustion de bois tirés de la littérature

profile	region	Combustion place	wood type	tree species	espèces	family	OC-to-Lev [g g^{-1}]	reference
EUHWB	EU	wood stove	hardwood	Beech	Hêtre	Fagaceae	12.7	Schmidl 2008,a
EUSWB	EU	wood stove	softwood	Spruce	Epicéa	Pinaceae	5.1	Schmidl 2008,a
NEUSHWRM	Northeastern US	Fireplace	hardwood	Red Maple	Erable	Sapindaceae	9.3	Fine 2001
NEUSHWRO	Northeastern US	Fireplace	hardwood	Red Oak	Chêne	Fagaceae	6	Fine 2001
NEUSHWPB	Northeastern US	Fireplace	hardwood	Paper Birch	Bouleau	Betulaceae	9.2	Fine 2001
NEUSSWWP	Northeastern US	Fireplace	softwood	White Pine	Pin	Pinaceae	19.2	Fine 2001
NEUSSWEH	Northeastern US	Fireplace	softwood	Eastern Hemlock	Cigüe	Pinaceae	10.5	Fine 2001
NEUSSWBF	Northeastern US	Fireplace	softwood	Balsam Fir	Sapin	Pinaceae	12.3	Fine 2001
SEUSHWYP	Southeastern US	Fireplace	hardwood	Yellow Poplar	Peuplier	Salicaceae	6.4	Fine 2002
SEUSHWWA	Southeastern US	Fireplace	hardwood	White Ash	Frêne	Oleaceae	10.1	Fine 2002
SEUSHWSG	Southeastern US	Fireplace	hardwood	Sweetgum	Liquidambar	Altingiaceae	7.8	Fine 2002
SEUSHWMH	Southeastern US	Fireplace	hardwood	Mockernut Hickory	Caryer	Juglandaceae	6.3	Fine 2002
SEUSSWLP	Southeastern US	Fireplace	softwood	Loblolly Pine	Pin	Pinaceae	27.8	Fine 2002
SEUSSWSP	Southeastern US	Fireplace	softwood	Slash Pine	Pin	Pinaceae	21.3	Fine 2002
MWUSHWWO	Midwestern US	Fireplace	hardwood	White Oak	Chêne	Fagaceae	10.2	Fine 2004,a
MWUSHWSM	Midwestern US	Fireplace	hardwood	Sugar Maple	Erable	Sapindaceae	6	Fine 2004,a
MWUSHWBO	Midwestern US	Fireplace	hardwood	Black Oak	Chêne	Fagaceae	4.3	Fine 2004,a
MWUSHWAB	Midwestern US	Fireplace	hardwood	American Beech	Hêtre	Fagaceae	13.2	Fine 2004,a
MWUSHWBC	Midwestern US	Fireplace	hardwood	Black Cherry	Cerise	Rosaceae	3	Fine 2004,a
MWUSHWQA	Midwestern US	Fireplace	hardwood	Quaking Aspen	Peuplier Tremble	Salicaceae	5.3	Fine 2004,a
MWUSSWWS	Midwestern US	Fireplace	softwood	White Spruce	Epicéa	Pinaceae	7	Fine 2004,a
MWUSSWDF	Midwestern US	Fireplace	softwood	Douglas Fir	Sapin	Pinaceae	3.7	Fine 2004,a
MWUSSWPP1	Midwestern US	Fireplace	softwood	Ponderosa Pine	Pin	Pinaceae	14.1	Fine 2004,a
MWUSSWPP2	Midwestern US	Fireplace	softwood	Pinyon Pine	Pin	Pinaceae	100	Fine 2004,a
USHWWO	US	wood stove	hardwood	White Oak	Chêne	Fagaceae	8	Fine 2004,b
USHWSM	US	wood stove	hardwood	Sugar Maple	Erable	Sapindaceae	4.76	Fine 2004,b
USSWLP	US	wood stove	softwood	Loblolly Pine	Pin	Pinaceae	3.95	Fine 2004,b
USSWDF	US	wood stove	softwood	Douglas Fir	Sapin	Pinaceae	2.55	Fine 2004,b
USOBAR	US	open burning		Agricultural (Rice)	Agricultural (Riz)		7.9	Hays 2005
USOBAW	US	open burning		Agricultural (Wheat)	Agricultural (Blé)		10	Hays 2005
USOBPP	US	open burning		Prescribed (Pine)	Feux de forêt (Pin)		10.6	Lee 2005
EUOBLM	EU	open burning		Leaves (Harwood)	Feuilles (bois dur)		28.6	Schmidl 2008,b
USOBLO	US	open burning		Leaves (Oak)	Feuilles (Chêne)		27	Hays 2002
USOBLP1	US	open burning		Leaves (Palmetto)	Feuilles (Palme)		25.6	Hays 2002
USOBLP2	US	open burning		Leaves (Pine)	Feuilles (Pin)		27	Hays 2002

AIII-1.2.2. Construction des profils composites

Nous cherchons ici à déterminer la contribution de la combustion de chaque type de bois (dur/tendre) à partir des profils de source et de la signature chimique de l'aérosol ambiant. Le principe de la méthodologie adoptée est le suivant :

La concentration de chaque espèce émise par la combustion de bois et détectée dans l'aérosol ambiant peut-être considérée comme la somme des concentration de cette espèce provenant de la combustion de bois dur (*H*) et de la combustion de bois tendre (*S*). C'est le principe même de la modélisation CMB mais appliqué sur exclusivement 2 profils de sources (combustion de bois dur et de bois tendre) et sur des espèces émis uniquement à partir de la combustion de bois, en l'occurrence dans notre cas il s'agit du levoglucosan (*Lev*) et du mannosan (*Man*). Ces marqueurs ont été choisis car ils sont des marqueurs quasi-exclusifs de la combustion de bois et leur rapport *Man/Lev* dans l'aérosol ambiant peut distinguer les 2 types de bois brulés.

D'une manière générale, en appliquant cette hypothèse sur un marqueur *M* et sur la masse d'OC provenant de la combustion de bois *BBOC*, les relations suivantes peuvent être écrites :

$$M = M_H + M_S \quad \text{(Eq1)}$$

$$BBOC = BBOC_H + BBOC_S \quad \text{(Eq2)}$$

En normalisant *M* sur *BBOC*, nous obtenons :

$$\frac{M}{BBOC} = \frac{M_H}{BBOC} + \frac{M_S}{BBOC} \quad \text{(Eq3)}$$

Les rapports $M/BBOC$, $M_H/BBOC$ ou $M_S/BBOC$ ne sont pas connus. Par contre ces rapports pour chaque type de bois, c'est-à-dire $M_S/BBOC_S$ ou $M_H/BBOC_H$ sont des constantes pouvant être tirés des profils de sources. Ainsi, l'équation (3) peut-être transformée pour faire apparaître les termes $M_S/BBOC_S$ et $M_H/BBOC_H$ comme suit :

$$\begin{aligned}\frac{M}{BBOC} &= \frac{M_H}{BBOC_H} \times \frac{BBOC_H}{BBOC} + \frac{M_S}{BBOC_S} \times \frac{BBOC_S}{BBOC} \\ &= \left(\left(\frac{M}{BBOC} \right)_H - \left(\frac{M}{BBOC} \right)_S \right) \times \frac{BBOC_H}{BBOC} + \left(\frac{M}{BBOC} \right)_S\end{aligned} \quad \text{(Eq4)}$$

$BBOC_H/BBOC$ dans l'équation (4) est la contribution de la combustion du bois dur par rapport à la combustion de bois total. Ce rapport sera noté *X*. Le complément de *X* à 1, noté *Y*, correspond alors à la contribution de la combustion de bois tendre.

En remplaçant *M* dans l'équation (4) par la concentration du levoglucosan (*Lev*) et celle du mannosan (*Man*) nous obtenons l'équation (-5) et (6), respectivement :

$$\frac{Lev}{BBOC} = \left(\left(\frac{Lev}{BBOC}\right)_H - \left(\frac{Lev}{BBOC}\right)_S\right) \times X + \left(\frac{Lev}{BBOC}\right)_S \quad \text{(Eq5)}$$

$$\frac{Man}{BBOC} = \left(\left(\frac{Man}{BBOC}\right)_H - \left(\frac{Man}{BBOC}\right)_S\right) \times X + \left(\frac{Man}{BBOC}\right)_S \quad \text{(Eq6)}$$

Le rapport entre l'équation (6) et l'équation (-5) aboutit à l'équation (7) à partir de laquelle il est possible d'extraire *X* (équation 8):

$$\frac{Man}{Lev} = \frac{\left(\left(\frac{Man}{BBOC}\right)_H - \left(\frac{Man}{BBOC}\right)_S\right) \times X + \left(\frac{Man}{BBOC}\right)_S}{\left(\left(\frac{Lev}{BBOC}\right)_H - \left(\frac{Lev}{BBOC}\right)_S\right) \times X + \left(\frac{Lev}{BBOC}\right)_S} \quad \text{(Eq7)}$$

$$\Rightarrow X = \frac{\left(\frac{Man}{BBOC}\right)_S - \frac{Man}{Lev} \times \left(\frac{Lev}{BBOC}\right)_S}{\frac{Man}{Lev} \times \left(\left(\frac{Lev}{BBOC}\right)_H - \left(\frac{Lev}{BBOC}\right)_S\right) + \left(\left(\frac{Man}{BBOC}\right)_S - \left(\frac{Man}{BBOC}\right)_H\right)} \quad \text{(Eq8)}$$

Alors, à partir des ratios *Man/Lev* observés dans l'aérosol ambiant et en utilisant deux profils de source relatifs à la combustion de bois tendre et de bois durs nous pouvons calculer la contribution du bois dur (*X*) et en déduire celle du bois tendre (*Y*). Le ratio moyen de *Man/Lev* observé à Grenoble est 0.094 g.g^{-1} (Figure AIII-1 (-2)). Les deux profils de sources sélectionnés sont relatifs aux essences prédominantes en France : il s'agit du hêtre comme bois dur et de l'épicéa comme bois tendre. Deux jeux de profils tirés des études de Fine et al. (2004a) et de Schmidl et al., 2008 ont été testés. En utilisant les profils établis par Fine et al. (2004a) et le rapport de *Man/lev* de 0.093 g g^{-1}, la contribution de la combustion de bois dur (*X*) est estimée à 94% du BBOC total. En appliquant la même relation sur les profils établis par Schmidl et al. (2008) la combustion de bois dur (*X*) est alors estimée en moyenne à

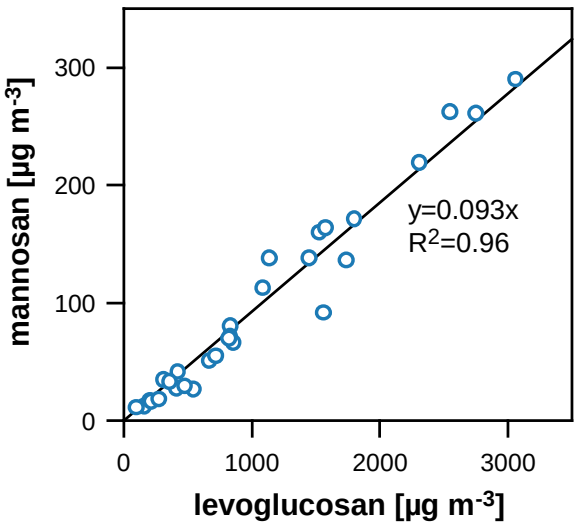


Figure AIII-1 (-2) : concentrations du mannosan observées à Grenoble (hiver 2009) en fonction de celles du levoglucosan.

89% du BBOC total. Ces résultats sont en accord avec les statistiques relatives aux types de bois brulés en France, indiquant la prédominance de la combustion de bois dur pour le chauffage domestique.

Les profils composites correspondent alors à une combinaison linéaire des profils de combustion établis pour une essence de bois dur (hêtre, dans notre cas) et une essence de bois tendre (Epicea, dans notre cas) pondérée des facteurs *X* et *Y* déterminés précédemment.

Nous avons construit deux profils **BBACO** et **BBECO** à partir des profils de combustion de bois déterminés dans l'étude de Fine et al. (2004a) et Schmidl et al. (2008), respectivement. Ces profils sont représentés sur de la Figure AIII-1 (3) en parallèle aux autres profils testés pour modéliser la combustion de bois à Grenoble en hiver (2009).

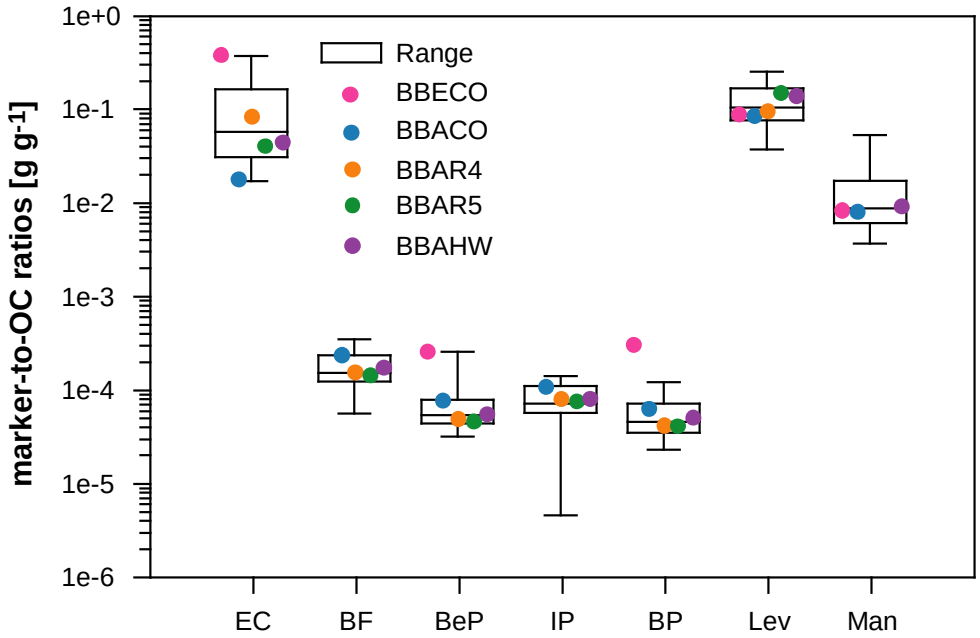


Figure AIII-1 (3) : Profils composites établis dans cette étude (**BBACO** et **BBECO**) et dans d'autres études CMB (**BBAR4**, **BBAR5** et **BBAHW**) et utilisés pour modéliser la combustion de bois à Grenoble pendant l'hiver (2009).

AIII-1.3. Autres sources de combustion

Tableau AIII-1 (3) : Etudes se rapportant aux émissions industrielles et par les bateaux disponibles dans la littérature.

Source	markers	Notes	Limitations	Reference
Shipping emissions	Ni/V	several types[a] of engines are studied	hopanes are not reported	Agrawal (2008)
Coke production	PAH	fence line study	-	Weitkamp (2005)
Steel facility	Pb	several manufacturing processes[b] are studied	hopanes and alkanes are not reported	Tsai (2007)
Coal combustion	Picene, H1 and H2[c]	industrial and residential burning[d]	-	Zhang (2008)
HFO combustion	-	industrial boilers	heavy PAH and Ni/V are not detected	Rogge (1997) Hildemann (1991)
Steel industries	-	boiler emissions	EC/OC, metals and hopanes are not reported	Yang (2002)

[a] Crude oil tanker having three engines: 1) main propulsion engine filled with heavy fuel oil (HFO), 2) auxiliary engine filled with gas oil and 3) auxiliary boiler. [b] Steel and iron sintering, cold forming, and hot forming. [c] H1 = trisnorneohopane et H2 = 17α(H)-trisnorhopane. [d] Emissions from both industrial boilers and residential stoves are investigated. The coal includes anthracite, bituminite, and brown coal, as well as commonly used coal briquettes.

Des sources de combustion moins conventionnelles que les émissions véhiculaires et la combustion de biomasse peuvent également contribuer à Marseille au carbone organique, comme par exemple les émissions industrielles ou les émissions des bateaux et les émissions par le chauffage à fuel à Grenoble durant l'hiver. L'omission de telles sources peut avoir un double effet sur les résultats CMB : d'une part, elle affecte l'estimation de la contribution des sources primaires à travers la contribution des sources omises des marqueurs intégrés dans la modélisation, d'autre part elle peut entrainer une surestimation des sources secondaires.

Le Tableau AIII-1 (3) représente les études rapportant des profils de sources de combustion aux niveaux des industries et des moteurs des bateaux (6 études en tout). Parmi ces profils, deux ne sont pas exploitables en raison d'un manque de marqueurs importants. Il s'agit de la combustion de fuel HFO dans les chaudières industrielles (Rogge et al., 1997) et des émissions à partir des réacteurs des industries d'acier (Yang et al., 2002). En dépit de l'absence de quelques marqueurs aux niveaux des quatre autres profils, ces derniers peuvent être intégrés dans le modèle CMB ; ils sont comparés sur la Figure AIII-1 (4).

AIII-1.3.1. La combustion de charbon

Dans la littérature, plusieurs profils sont établis pour la combustion de divers types de charbon dans des chaudières industrielles et des poêles résidentiels (Oros and Simoneit, 2000;Zhang et al., 2008). Ces études soulignent une différence notable entre les profils issus de la combustion résidentielle de charbon (à basse température) où l'aérosol est dominé par la matière carbonée et ceux issus de la

combustion à l'échelle industrielle (à haute température) où l'aérosol est dominé par la fraction inorganique (inorganic ash).

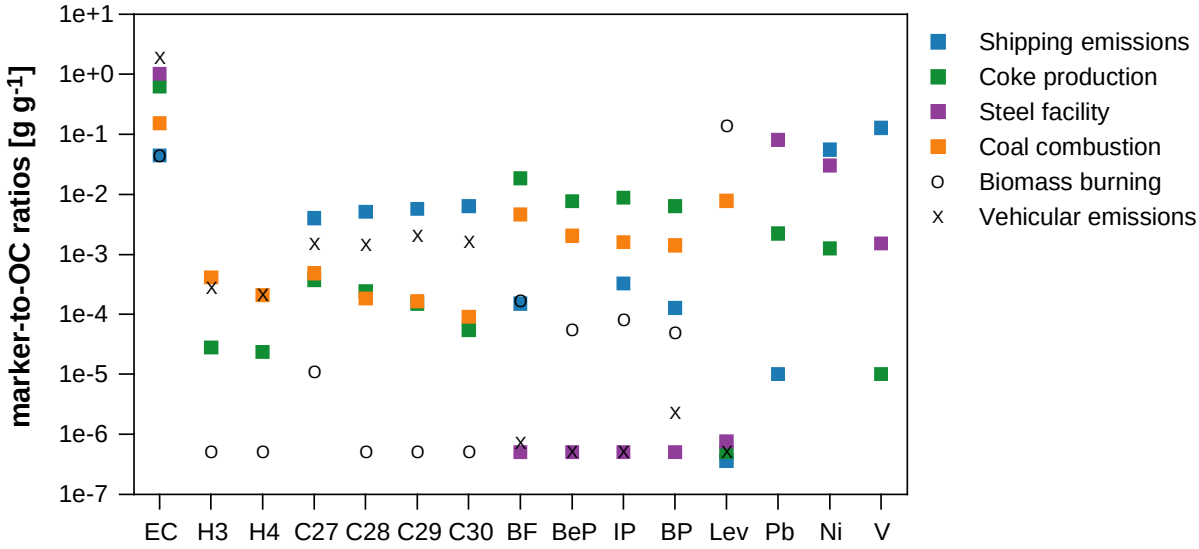


Figure AIII-1 (4) : Comparaison entre les profils des sources de combustion. Ces sources incluent : les émissions des bateaux (Agrawal et al., 2008), la production métallurgique du charbon ou encore appelé cokerie de sidérurgie (Weitkamp et al., 2005), la sidérurgie comprenant le frittage d'acier et sa formation à haute et faible température

En termes de profil de source, la combustion de charbon se caractérise par des abondances relatives importantes en hopanes et en HAP. Cette source émet également du levoglucosan mais en quantité inferieure à la combustion de bois (figure AIII-1 (4)). Le profil de combustion de charbon est distingué par deux caractéristiques très particulières : **(i)** l'émission des hopanes légers, c'est-à-dire le trisnorneohopane (H1) et le 17α(H)-trisnorhopane (H2), qui sont relativement peu abondants dans les émissions véhiculaires et **(ii)** l'émission du picene, un HAP dont la structure est montrée sur la figure AIII-1 (5) et qui est utilisé en CMB comme marqueur très spécifique de cette source (Zhang et al., 2008;Rutter et al., 2009). Ce HAP n'a pas été observé dans l'aérosol à Grenoble et à Marseille durant les périodes de mesures, impliquant que cette source a très peu d'influence. Elle n'est pas en conséquence incluse dans la modélisation CMB, dans le cas des deux villes.

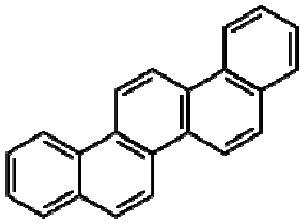


Figure AIII-1 (-5) : Structure chimique du picene (MM = 278 g mol^{-1}).

AIII-1.3.2. La combustion de fuel lourd (HFO)

Près de 20% de l'énergie domestique consommée en France proviennent de la combustion de fuels lourds (HFO pour Heavy Fuel oil) (Besson, 2008). Ce carburant constitue également la principale source d'énergie au niveau industriel et des bateaux. En dépit d'une telle consommation importante des fuels lourds à l'échelle industrielle et domestique, à l'heure actuelle des profils relatifs à cette

source de combustion qui soient fiables ou compréhensives demeurent manquants. Il existe toutefois un profil de combustion de fuel aux niveaux des moteurs de bateaux, plus précisément d'un pétrolier, qui peut être considéré assez robuste (Agrawal et al., 2008). Dans un contexte d'un bilan massique global, ce profil est dominé par une large fraction d'acide sulfurique sous sa forme hexahydrate ($H_2SO_4.6H_2O$) qui contribue à environ 70% de la masse totale du $PM_{2.5}$. Le reste de l'aérosol est constitué de cendre inorganique et de matière carbonée dominée par le carbone organique (EC/OC=0.044 g g^{-1}). La fraction élémentaire se caractérise particulièrement par des quantités importantes de V et de Ni, qui constituent des marqueurs spécifiques de la combustion de fuel lourd en général (Viana et al., 2008). L'aérosol organique, quant à lui, est dominé par les alcanes linéaires et par une fraction moins importante de HAP (Agrawal et al., 2008). Les abondances relatives des hopanes et des composés organiques polaires ne sont pas reportées dans ce profil.

AIII-1.3.3. Emissions des industries métallurgiques et sidérurgiques

Deux profils de source ont été établis dans la littérature pour les émissions à partir des industries sidérurgiques. Ces profils sont relatifs aux émissions issues de la production de coke (Weitkamp et al., 2005) et aux celles issues des procédés de sidérurgies (Tsai et al., 2007).

La production de coke consiste à distiller la houille dans des fourneaux industriels, sous haute température et à l'abri de l'air. Le coke obtenu est principalement utilisé en sidérurgie pour réduire le minerai de fer afin d'obtenir la fonte qui est ensuite transformée en acier. Les émissions issues de ce procédé sont relativement bien contraintes, elles ont été rapportées dans l'étude de Weitkamp et al. (2005). Le profil de cette source se caractérise par une très forte contribution des HAP à haut poids moléculaires, ainsi qu'une plus faible contribution des n-alcanes et des hopanes (figure AIII-1 (4)).

L'industrie sidérurgique compte plusieurs procédés de fabrication d'acier dont les plus importants sont la formation d'acier à haute température, la formation d'acier à faible température et le frittage d'acier. Les profils de source relatifs à ces procédés sont déterminés dans l'étude de Tsai et al. (2007). Ces profils se caractérisent par une forte abondance relative des métaux lourds dont principalement le fer, le zinc et le plomb.

Ces deux procédés sont représentatifs de ceux qui ont lieu dans la zone industrielle, à Marseille. Ainsi leurs profils respectifs seront intégrés dans l'analyse CMB dans le cas de Marseille pour parvenir à estimer les émissions à partir des industries sidérurgiques.

(1) Agrawal, H.; Welch, W. A.; Miller, J. W.; Cocker, D. R.: Emission measurements from a crude oil tanker at sea, Environmental Science & Technology, 19, 7098-7103, 2008.
(2) Besson, D. "Consommation d'énergie : autant de dépenses en carburants qu'en énergie domestique," 2008.
(3) Oros, D. R.; Simoneit, B. R. T.: Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter, Fuel, 5, 515-536, 2000.
(4) Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol .8. Boilers burning No. 2 distillate fuel oil, Environmental Science & Technology, 10, 2731-2737, 1997.
(5) Rutter, A. P.; Snyder, D. G.; Schauer, J. J.; Deminter, J.; Shelton, B.: Sensitivity and Bias of Molecular Marker-Based Aerosol Source Apportionment Models to Small Contributions of Coal Combustion Soot, Environmental Science & Technology, 20, 7770-7777, 2009.
(6) Tsai, J.-H.; Lin, K.-H.; Chen, C.-Y.; Ding, J.-Y.; Choa, C.-G.; Chiang, H.-L.: Chemical constituents in particulate emissions from an integrated iron and steel facility, J Hazard Mater, 1-2, 111-119, 2007.
(7) Viana, M.; Kuhlbusch, T. A. J.; Querol, X.; Alastuey, A.; Harrison, R. M.; Hopke, P. K.; Winiwarter, W.; Vallius, A.; Szidat, S.; Prevot, A. S. H.; Hueglin, C.; Bloemen, H.; Wahlin, P.; Vecchi, R.; Miranda, A. I.; Kasper-Giebl, A.; Maenhaut, W.; Hitzenberger, R.: Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results, Journal of Aerosol Science, 10, 827-849, 2008.
(8) Weitkamp, E. A.; Lipsky, E. M.; Pancras, P. J.; Ondov, J. M.; Polidori, A.; Turpin, B. J.; Robinson, A. L.: Fine particle emission profile for a large coke production facility based on highly time-resolved fence line measurements, Atmospheric Environment, 36, 6719-6733, 2005.
(9) Yang, H. H.; Lai, S. O.; Hsieh, L. T.; Hsueh, H. J.; Chi, T. W.: Profiles of PAH emission from steel and iron industries, Chemosphere, 10, 1061-1074, 2002.
(10) Zhang, Y. X.; Schauer, J. J.; Zhang, Y. H.; Zeng, L. M.; Wei, Y. J.; Liu, Y.; Shao, M.: Characteristics of particulate carbon emissions from real-world Chinese coal combustion, Environmental Science & Technology, 14, 5068-5073, 2008.

Annexe III-2

Atmos. Chem. Phys., 10, 5295–5314, 2010
www.atmos-chem-phys.net/10/5295/2010/
doi:10.5194/acp-10-5295-2010
© Author(s) 2010. CC Attribution 3.0 License.

Atmospheric Chemistry and Physics

Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France)

O. Favez[1,*], I. El Haddad[2], C. Piot[3,4], A. Boréave[1], E. Abidi[2], N. Marchand[2], J.-L. Jaffrezo[3], J.-L. Besombes[4], M.-B. Personnaz[5], J. Sciare[6], H. Wortham[2], C. George[1], and B. D'Anna[1]

1 Université Lyon 1, Lyon, 69626, France, CNRS, UMR 5256, IRCELYON, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Villeurbanne, 69626, France
2 Universités d'Aix-Marseille-CNRS, UMR 6264, Laboratoire Chimie Provence, Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, Marseille, 13331, France
3Université Joseph Fourier-Grenoble 1-CNRS, UMR 5183, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, Saint Martin d'Hères, 38402, France
4Université Savoie-Polytech'Savoie, Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Le Bourget du lac, 73376, France
5Association pour le contrôle et la préservation de l'air en région grenobloise (ASCOPARG), Grenoble, 38100, France
6Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ-IPSL, Gif sur Yvette, 91191, France
*now at: INERIS, DRC/CARA/CIME, Parc Technologique Alata, BP2, Verneuil-en-Halatte, 60550, France
Received: 26 November 2009 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 12 January 2010
Revised: 21 May 2010 – Accepted: 27 May 2010 – Published: 16 June 2010

Atmos. Chem. Phys., 10, 5295–5314, 2010
www.atmos-chem-phys.net/10/5295/2010/
doi:10.5194/acp-10-5295-2010
© Author(s) 2010. CC Attribution 3.0 License.

Atmospheric Chemistry and Physics

Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France)

O. Favez[1,*], I. El Haddad[2], C. Piot[3,4], A. Boréave[1], E. Abidi[2], N. Marchand[2], J.-L. Jaffrezo[3], J.-L. Besombes[4], M.-B. Personnaz[5], J. Sciare[6], H. Wortham[2], C. George[1], and B. D'Anna[1]

[1]Université Lyon 1, Lyon, 69626, France, CNRS, UMR 5256, IRCELYON, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Villeurbanne, 69626, France
[2]Universités d'Aix-Marseille-CNRS, UMR 6264, Laboratoire Chimie Provence, Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, Marseille, 13331, France
[3]Université Joseph Fourier-Grenoble 1-CNRS, UMR 5183, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, Saint Martin d'Hères, 38402, France
[4]Université Savoie-Polytech'Savoie, Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Le Bourget du lac, 73376, France
[5]Association pour le contrôle et la préservation de l'air en région grenobloise (ASCOPARG), Grenoble, 38100, France
[6]Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ-IPSL, Gif sur Yvette, 91191, France
[*]now at: INERIS, DRC/CARA/CIME, Parc Technologique Alata, BP2, Verneuil-en-Halatte, 60550, France

Received: 26 November 2009 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 12 January 2010
Revised: 21 May 2010 – Accepted: 27 May 2010 – Published: 16 June 2010

Abstract. The emission of organic aerosols (OA) in the ambient air by residential wood burning is nowadays a subject of great scientific concern and a growing number of studies aim at apportioning the influence of such emissions on urban air quality. In the present study, results obtained using two commonly-used source apportionment models, i.e., Chemical Mass Balance (CMB, performed with off-line filter measurements) and Positive Matrix Factorization (PMF, applied to Aerosol Mass Spectrometer measurements), as well as using the recently-proposed Aethalometer model (based on the measurement of the aerosol light absorption at different wavelengths) are inter-compared. This work is performed using field data obtained during the winter season (14 to 29 January 2009) at an urban background site of a French Alpine city (Grenoble). Converging results from the different models indicate a major contribution of wood burning organic aerosols (OM_{wb}) to the ambient aerosol organic fraction, with mean OM_{wb} contributions to total OA of 68%, 61% and 37% for the CMB, the Aethalometer and the AMS-PMF models respectively, during the period when the three modelling studies overlapped (12 days). Quantitative discrepancies might notably be due to the overestimation of OM_{wb} calculated by the CMB due to the loss of semi-volatile compounds from sources to receptor site, as well as to the accounting of oxidized primary wood burning organic ($OPOA_{wb}$) aerosols within the Oxygenated Organic Aerosol (OOA) PMF-factor. This OOA factor accounts on average for about 50% of total OM, while non-combustion sources contribute to about 25% and 28% of total OM according to the CMB and Aethalometer models respectively. Each model suggests a mean contribution of fossil fuel emissions to total OM of about 10%. A good agreement is also obtained for the source apportionment of elemental carbon (EC) by both the CMB and the Aethalometer models, with fossil fuel emissions representing on average more than 80% of total EC.



Correspondence to: O. Favez
(olivier.favez@ineris.fr)

Published by Copernicus Publications on behalf of the European Geosciences Union.

1 Introduction

Biomass burning is known to emit high amounts of organic aerosols (OA) particularly rich in carcinogenic compounds, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (Lewtas et al., 2007). It also represents a significant source of light-absorbing carbonaceous aerosols, influencing the aerosol radiative forcing as well as the atmospheric photochemistry (Andreae and Gelencsér, 2006). Nevertheless, up to now, public policies dedicated to the reduction of air pollutant emissions mainly concern industrial activities, power plants and transportation, whereas residential wood burning has received little attention in terms of regulation. Furthermore, the use of wood burning for heating purpose is often considered by policy makers as an interesting source of renewable energy. The impact of residential wood burning emissions on air quality may thus increase in the future, at least in western countries where traffic and industrial emissions are currently decreasing. For these reasons, a growing number of scientific studies have recently focused on the apportionment of residential wood burning aerosols in the ambient air of industrialized countries (e.g. Zheng et al., 2002; Kingham et al., 2008; Jeong et al., 2008). For Europe, Puxbaum et al. (2007) reported high contributions of biomass burning aerosols to the organic aerosol fraction during the winter season at various remote sites, which could be mainly attributed to residential wood burning. Significant wood burning emissions were moreover observed in Scandinavian rural sites, in Alpine valleys, as well as in central Europe rural sites (Ricard et al., 2002; Aymoz et al., 2007; Szidat et al., 2007; Sandradewi et al., 2008a; Caseiro et al., 2009; Lanz et al., 2009). For urban environments, Zdráhal et al. (2002) estimated that wood burning emissions accounted for ∼35% of organic carbon (OC) in Ghent, Belgium, during a winter episode. Caseiro et al. (2009), Yttri et al. (2009) and Szidat et al. (2006) also reported high contributions of wood burning organics to OC in Vienna (Austria), Oslo (Norway) and Zürich (Switzerland), i.e., ∼20%, ∼30% and ∼40% respectively for winter time at urban background sites. Finally, Favez et al. (2009) suggested that residential wood burning emissions account for about 20±10% of total $PM_{2.5}$ in such a large city as Paris, France, during wintertime. This non-exhaustive list of studies demonstrates the significant role played by wood burning emissions on air pollution in Europe.

However, most of these studies also pointed out the difficulty to precisely apportion wood burning aerosols in ambient air, as there is currently no standard method to achieve this goal. High concentrations of soluble potassium, organic markers and humic-like substances (HULIS), as well as high organic carbon to elemental carbon ratio (OC/EC) and high water-soluble organic carbon to total organic carbon ratio (WSOC/OC), have been commonly used to evidence biomass burning emissions. In a more quantitative way, levoglucosan and radiocarbon measurements have been used to estimate wood burning organic carbon (e.g. Puxbaum et al., 2007; and Szidat et al., 2006, respectively). Source apportionment models at receptor sites are also more and more used in atmospheric science (Viana et al., 2008). Compared to mono-tracer methods, these models should exhibit higher confidence levels since the apportionment of a particular source is validated by the model ability to describe the total aerosol mass as a linear combination of several identified sources. These source apportionment models are typically composed by two groups: (i) chemical mass balances (CMB), using molecular markers of a-priori-known sources to apportion the total mass (Schauer et al., 1996), and (ii) multiple factor analyses (FA), distributing the total mass among several sources, the number and the nature of which are determined a posteriori (Paatero and Tapper, 1994). While CMB models are widely used with off-line measurements, considerable efforts have been made recently to apply FA to on-line aerosol mass spectrometer (AMS) measurements of the organic fraction (Zhang et al., 2005; Lanz et al., 2007, 2008). In particular, a custom software tool has been developed to analyse AMS organic matrices by means of positive matrix factorizations (PMF) (Ulbrich et al., 2009). Considering the rapid enlargement of the AMS user community, this tool is undoubtedly going to be more and more used in coming years. Finally, an additional model based on the real-time measurement of the aerosol light absorption at several wavelengths has been recently proposed to apportion biomass burning carbonaceous aerosols in ambient air (Sandradewi et al., 2008b, c). This approach, referred here as the Aethalometer model (as it has been used only with this instrument yet), might also become very popular since it is globally less time-consuming and less expensive than CMB- and FA-based models (Sandradewi et al., 2008c).

In the present study, we investigate the chemical composition of the fine aerosol fraction in an Alpine city (Grenoble, France) at wintertime and apply each of these three source apportionment models (CMB, PMF, and Aethalometer model) to our dataset in order to evaluate the contributions of the different OA sources and to compare outputs of these models. Results of this inter-comparison exercise are presented and discussed below, with a specific emphasis on wood burning aerosols which revealed to be the predominant fraction of OA. Each approach is associated with rather large uncertainties, which are calculated in Sects. 4, 5 and 6, describing respectively the CMB model, the Aethalometer model, and the AMS-PMF approach. Depending on the model, these uncertainties are mainly related to sampling artifacts, to instrumental biases, and/or to the validity of hypotheses made for the calculation of the different source contributions. For each approach, the choice of the best solution among those calculated by the model is partly dependent on the user subjectivity. Best solutions chosen and presented in Sects. 4 to 6 are mainly considered for comparison purposes (e.g. Sect. 7). However, main conclusions addressed in the present paper are still valid when considering extreme values of the uncertainty ranges.

Such an inter-comparison is particularly interesting in the current context, revisiting the traditional definitions of primary and secondary organic aerosol (Donahue et al., 2009, and references therein). It should be mentioned that the AMS-PMF and Aethelometer models consider the entire ambient OA, while the CMB approach is based only on a small fraction of the OA mass and implicitly considers the conservation of organic markers-to-OC ratios from sources to receptor site. In other words the CMB approach is blind to chemical transformations of (semi-volatile) primary organic aerosols (POA) and apportions the whole mass of carbon emitted by primary sources whatever the chemical state of POA (unreacted or reacted). Meanwhile, secondary organic aerosols (SOA) are treated as an increase of the carbon mass and thus correspond to the traditional definition of SOA. For the AMS-PMF approach, chemical aging of POA is taken into consideration and source apportionment of primary sources refers very likely to the unreacted fraction of POA (Donahue et al. 2009).

2 Experimental

2.1 Sampling site, sampling strategy and meteorological conditions

Results presented here were obtained from 14 to 29 January 2009 at an urban station ("Les Frênes") of the local air quality monitoring network, considered as representative of Grenoble background air pollution (www.atmo-rhonealpes.org). Greater Grenoble, comprising more than half a million inhabitants, is by far the most densely populated urban area of the French Alps. Closely surrounded by three mountainous massifs, this urban area is situated about 220 m a.s.l. (above see level). Besides traffic and residential emissions, main industrial activities responsible for pollutant emissions include a cement and two power plants, notably making use of trash-wood.

$PM_{2.5}$ aerosols were collected on 150 mm-diameter pre-heated (for 2 h at 500 °C) quartz fiber filters (Whatman QMA) using high volume samplers (HiVol, Digitel DA80 model) at a flow rate of $30\,m^3\,h^{-1}$. Aerosols were also collected on pre-heated 25 mm-diameter quartz fiber filters (Whatman QMA) using a Dekati 13-stage low pressure cascade impactor (LPI) at a flow rate of $30\,l\,min^{-1}$. These aerosol samples were collected on a 12-h timescale for HiVol filters (06:00 to 18:00 UT, and 18:00 to 06:00 UT, total number of 31 samples) and on a 24-h timescale (06:00 to 06:00 UT, total number of 13 samples) for LPI filters. The chemical composition of fine aerosols was also investigated every 3 min using an Aerosol Mass Spectrometer (AMS, Aerodyne). This instrument allows real-time measurement of non-refractory components (NR) of the PM_1 aerosol fraction using flash vaporization under high vacuum, electron impact ionization, and mass spectrometry. Black carbon (BC) concentrations and aerosol absorption coefficients (b_{abs}) were obtained every 5 min using a 7-wavelength Aethalometer (Magee Scientific) equipped with a $PM_{2.5}$ cut-off inlet. It is worth mentioning here that, in the present paper, the term "BC" is used when referring to data obtained using (optical) Aethalometer measurements, whereas the term "EC" is used when referring to data obtained using (thermo-optical) filter analyses. The aerosol size distribution (mobility diameters from 11 to 1083 nm), was investigated using a Scanning Mobility Particle Sizer system (SMPS, L-DMA and CPC5403, GRIMM). Finally, 15 min-averaged NO_x and $PM_{2.5}$ concentrations were also measured with the standard equipment of the air quality monitoring network, including a Tapered Element Oscillating Microbalance equipped with a Filter Dynamic Measurement System (TEOM-FDMS) for $PM_{2.5}$.

During the campaign, hourly mean temperature ranged from −7 °C to +14 °C (mean value of 4±4 °C). Wind speeds were generally below $2\,m\,s^{-1}$, except during some low pressure system episodes (with duration on the order of 24 h) with higher wind speeds and precipitation. These meteorological conditions are representative of those prevailing during the winter season in Grenoble, and more generally in Alpine valleys. Due to low wind speeds and to the local geography, aerosols investigated here were assumed to be mainly emitted and transformed on a local scale.

2.2 Off-line chemical analyses

The carbonaceous content of HiVol and LPI samples were analyzed for EC and OC using a Thermo-Optical Transmission (TOT) method on a Sunset Lab analyzer (Birch and Cary, 1996; Aymoz et al., 2007). We used the recently developed EUSAAR2 temperature program proposed by Cavalli et al. (2010). Briefly, it includes temperature from 200 to 650 °C for the analysis of OC in 100% He, and from 500 to 850 °C for the analysis of EC in 98% He+2% O_2. The NIOSH protocol (NIOSH, 1996) has also been used for CMB modelling purpose since most of the source profiles available in the literature were acquired according to this protocol.

Organic markers were quantified using gas chromatography mass spectrometry (GC/MS), following the method used by El Haddad et al. (2009). Briefly, filter samples were extracted with a dichloromethane/acetone mix and reduced to a volume of 500 µL. The remaining volumes were split into two fractions. The first fraction was directly injected for the quantification of linear alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and hopanes. The second fraction (50 µL) was derivatized for 2 h at 70 °C before GC-MS analysis, allowing the silylation of hydroxyl groups and the quantification of levoglucosan and others polar organic markers (e.g. methoxyphenols, cholesterol, saturated and unsaturated carboxylic acids). The two fractions were analysed under the same GC-MS conditions, using a Thermo Trace GC 2000 gas chromatograph coupled to a Polaris Q ion trap mass

Table 1. Organic marker concentrations (ng m^{-3}) in $PM_{2.5}$ – average (min-max).

n-alkanes			
n-pentacosane$^{-,a}$	2.26 (0.241–4.91)	n-nonacosane^{*,b}	1.77 (0.287–3.82)
n-hexacosane$^{-,b}$	1.57 (0.148–3.23)	n-triacontane^{*,a}	0.582 (0.144–1.39)
n-heptacosane^{*,b}	1.89 (0.279–3.74)	n-hentriacontane^{*,a}	1.25 (0.169–3.27)
n-octacosane^{*,a}	1.62 (0.219–2.94)	n-dotriacontane$^{-,a}$	0.227 (0.128–0.762)
polycyclic aromatic hydrocarbons			
Retene$^{-,c}$	0.242 (0.057–0.629)	Indeno[1,2,3-cd]fluoranthene$^{-,d}$	0.278 (0.016–0.750)
benzo[b,k]fluoranthene$^{-,a}$	1.89 (0.153–4.89)	Indeno[1,2,3-cd]pyrene^{*,a}	0.696 (0.049–2.08)
benzo[j]fluoranthene$^{-,a}$	0.201 (0.024–0.661)	dibenzoanthracene$^{-,a}$	0.322 (0.034–1.29)
benzo[e]pyrene^{*,a}	0.859 (0.072–2.16)	Benzo-ghi-perylene^{*,a}	0.513 (0.042–1.39)
Hopanes			
trisnorneohopane$^{-,e}$	0.058 (0.012–0.443)	17α(H)-21β(H)-hopane^{*,a}	0.151 (0.027–0.319)
17α(H)-trisnorhopane$^{-,e}$	0.051 (0.011–0.196)	17α(H)-21β(H)-22S-homohopane^{*,e}	0.062 (0.018–0.204)
17α(H)-21β(H)-norhopane^{*,e}	0.227 (0.029–0.448)	17α(H)-21β(H)-22R-homohopane$^{-,e}$	0.035 (0.013–0.142)
Anhydrous sugars			
mannosan$^{-,a}$	70.6 (10.3–261)	levoglucosan^{*,a}	815 (108–2550)
Sterols			
cholesterol$^{-,a}$	0.243 (0.044–0.603)	$\beta-$sitosterol$^{-,a}$	18.3 (2.43–47.3)

– Compounds not included in the CMB modelling; * compounds included in the CMB modelling.
The quantification of the organic compounds is based on the response factors of [a] authentic standards, [b] average of alkanes with the closer carbon number, [c] phenanthrene, [d] 7 Indeno[1,2,3-cd]pyrene, [e] 17α(H)-21β(H)-hopane.

spectrometer operating in the electron impact mode. GC-MS response factors were determined using authentic standards or compounds with analogous chemical structures (see Table 1). GC-MS measurements are only available for samples collected from 18 January onwards, representing a total number of 24 data points

Levoglucosan concentrations were also measured using liquid chromatography – electrospray ionisation – tandem mass spectrometry (LC-ESI-MS^2), as described in Piot et al. (2010). Briefly, prior to analyses, filter samples were extracted into 15 mL of ultrapure water by 30 min short vortex agitation, and then filtered using Acrodisc filters with a porosity of 0.2 µm (Pall, Gelmann). Liquid chromatography was carried out using a Carbopac PA-1 anion-exchange analytical column (250 mm×4 mm, Dionex) coupled with a Carbopac PA-1 guard column (50 mm×4 mm, Dionex) with 0.5 mM sodium hydroxide eluant (prepared from a 50% – w/w – NaOH solution, J. T. Baker). The analytical detector was an atmospheric pressure ionisation 3-D quadrupole ion trap mass spectrometer (LCQ Fleet MS, Thermo Fisher Scientific) in negative ion mode. LC-ESI-MS^2 measurements are available for all HiVol filter samples. The same extracts were also used for the analysis of major ionic species (including NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^- and NH_4^+) using ion chromatography, and for the analysis of water-soluble organic carbon (WSOC) using a total organic carbon analyzer, as described in Jaffrezo et al. (1998, 2005) respectively.

A detailed paper devoted to the comparison of GC and LC analytical methods for levoglucosan and other anhydride sugars is actually in preparation (Piot et al.). For levoglucosan, the two different techniques (i.e., LC-ESI-MS^2 and GC-MS) shows a very good consistency (slope = 0.97, r^2=0.91).

2.3 Aethalometer measurements

Aerosol absorption coefficients (b_{abs}) were obtained every 5 min at seven different wavelengths (370, 470, 520, 590, 660, 880 and 950 nm) using a Magee Scientific Aethalometer (model AE-31) equipped with a $PM_{2.5}$ cut-off inlet. This instrument was operating at a flow rate of 5 l min^{-1} in an automated mode, under which the filter tape advances when the attenuation at 370 nm reaches 75.

Due to the methodology used within the Aethalometer (filter-based measurement), absorption coefficients directly obtained from this instrument are affected by various sampling and analytical artefacts (mostly referred as multiple scattering and shadowing effects) which need to be carefully corrected (Weingartner et al., 2003; Arnott et al., 2005). The importance of these artefacts notably depends on the aerosol

chemical composition and size distribution, affecting light scattering. In the present work, the correction procedure introduced by Weingartner et al. (2003) was applied to our dataset as follows:

$$b_{\mathrm{abs},\,\lambda,\,t} = \frac{b_{\mathrm{aeth},\,\lambda,\,t}}{2.14 \times \mathrm{R(ATN)}_{\lambda,\,t}} \quad (1)$$

where, at a given time (t) and a given wavelength (λ), $b_{\mathrm{abs},\,\lambda,\,t}$ and $b_{\mathrm{aeth},\,\lambda,\,t}$ correspond to the corrected absorption coefficient and the raw absorption coefficient respectively. The constant 2.14 stands for multiple scattering of the light beam at the filter fibres in the unloaded filter. Finally, $\mathrm{R(ATN)}_{\lambda,\,t}$ describes the decrease of the latter artefact with the gradual accumulation of particles on/in the filter (i.e., correction of the shadowing effect). $\mathrm{R(ATN)}_{\lambda,\,t}$ was determined according to the following equation:

$$\mathrm{R(ATN)}_{\lambda,\,t} = \left(\frac{1}{f_\lambda} - 1\right) \times \frac{\ln(\mathrm{ATN}_{\lambda,\,t}) - \ln(10)}{\ln(50) - \ln(10)} + 1 \quad (2)$$

where $\mathrm{ATN}_{\lambda,\,t}$ corresponds to the light attenuation (i.e., $\{100 \times (\ln(\mathrm{I_0/I})\}$) measured by the Aethalometer at a given time and a given wavelength, and f_λ allows for the correction of the instrumental error that occurs when the shadowing effect is disregarded. Based on Sandradewi et al. (2008a) and Yang et al. (2009), the latter parameter was determined by minimizing the difference between the ratio of absorption coefficients and the ratio of aerosol mass concentrations ($\mathrm{PM_{2.5}}$ obtained from TEOM-FDMS measurements) before and after filter tape advancements. The overall uncertainty of absorption coefficients calculated this way is on the order of 20%. Nevertheless, this uncertainty is expected to affect measurements at each wavelength in a relatively similar way, so that a highest confidence level is assumed for the spectral shape of light absorption.

Aethalometer measurements were also used to assess black carbon (BC) concentrations at a high time resolution. However, BC mass loadings were not directly obtained from the Aethalometer software. Alternatively, $b_{\mathrm{abs,\ 950\ nm}}$ were computed as a function of EC loadings measured on HiVol filters, and a specific Mass Absorption Efficiency (MAE) of $4.8 \pm 0.9\ \mathrm{m^2\ g^{-1}}$ was obtained from this linear regression (r^2=0.94). This value is slightly higher than that recommended by Bond and Bergstrom (2006) at this wavelength for fresh soot ($\sim 4.3 \pm 0.6\ \mathrm{m^2\ g^{-1}}$). This could be attributed to a possible encapsulation of soot particle by organic/inorganic compounds and to the presence of BC from wood burning emissions ($\mathrm{BC_{wb}}$), both leading to an increase of BC mass absorption efficiency (Liousse et al., 1993; Bond and Bergstrom, 2006; Lack et al., 2008). This MAE value was then used to estimate BC loadings every 5 min from the $b_{\mathrm{abs,\ 950\ nm}}$ dataset. Finally, submicron BC concentrations ($\mathrm{BC_{PM1}}$) were estimated based on results obtained from LPI measurements, and represent 90±4% of $\mathrm{BC_{PM2.5}}$.

2.4 AMS measurements

A time-of-flight (c-TOF,Tofwerk) Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (AMS) was employed during the campaign. The methodology used within c-ToF AMS is fully described by Drewnick et al. (2005). Briefly, aerosol particles are sampled through a critical orifice (diameter 100 µm) that maintains a sample flow of about $80\ \mathrm{cm^3\ min^{-1}}$. They are then focused by an aerodynamic lens assembly as a narrow beam into a vacuum chamber. A mechanical chopper successively allows all particles (beam open), no particle (beam closed) and a packet of particles (beam chopped) to pass this chamber, where aerosols are accelerated according to their vacuum aerodynamic diameter (D_{va}). Just before the detection region, non-refractory (NR) components are flash-vaporized on a hot surface (~600 °C) and ionized by electron impact (70 ev). Resultant positively charged ions are then guided into the time-of-light mass spectrometer, allowing unit mass resolution on a 3 min timescale. Due to the geometry of the inlet, only submicron aerosols ($\mathrm{NR\text{-}PM_1}$) can be accurately analysed.

Results presented here were primarily obtained using the mass spectrum (MS) mode. In this mode, the chopper alternates between beam open and closed positions while the mass spectrometer scans across *m/z* 4 to 301. The time series of major species (i.e., organic matter, ammonium, sulphate, nitrate and chloride) were determined from total mass spectra by application of the "fragmentation table" introduced by Allan et al. (2004) and using the Squirrel analysis software (v1.43). This methodology allows evaluating the contribution of different species to *m/z* signals based on laboratory-derived fragmentation ratios of the pure species and knowledge of isotopic ratios of the various atoms.

The $\mathrm{NR\text{-}PM_1}$ components were quantified using collection efficiencies (CE) of 0.5 typical for dry particles (Matthew et al., 2008), as the relative humidity in the inlet line was always below 40%. The ionization efficiency (IE) of nitrate was determined using pure ammonium nitrate particles, while for all other species relative ion efficiencies (RIE) proposed from previous laboratory studies (Allan et al., 2004, and references therein) were used (i.e., 1.1 for $\mathrm{NO_3^-}$, 1.2 for $\mathrm{SO_4^{2-}}$, 4.0 for $\mathrm{NH_4^+}$, 1.3 for $\mathrm{Cl^-}$, and 1.4 for OM).

The accuracy of the calculations presented above is strengthened by the good correlation obtained for the scatterplot of $\{\mathrm{NR\text{-}PM_1}+\mathrm{BC_{PM1}}\}$ versus SMPS total volume measurements. For this inter-comparison exercise, total $\mathrm{PM_1}$ concentrations are assumed to correspond to the sum of $\mathrm{NR\text{-}PM_1}$ components measured by the AMS and of $\mathrm{BC_{PM1}}$ obtained from the Aethalometer. These mass concentrations are then compared to volume concentrations obtained from SMPS measurements for the same size range. A satisfactory correlation is obtained between the two datasets (r^2=0.91, for 15 min average data). Moreover, the slope of this linear regression (i.e., 1.43) is only slightly lower than the mean aerosol density estimated (ρ_{est}=1.50±0.05 $\mathrm{g\,cm^{-3}}$) for this

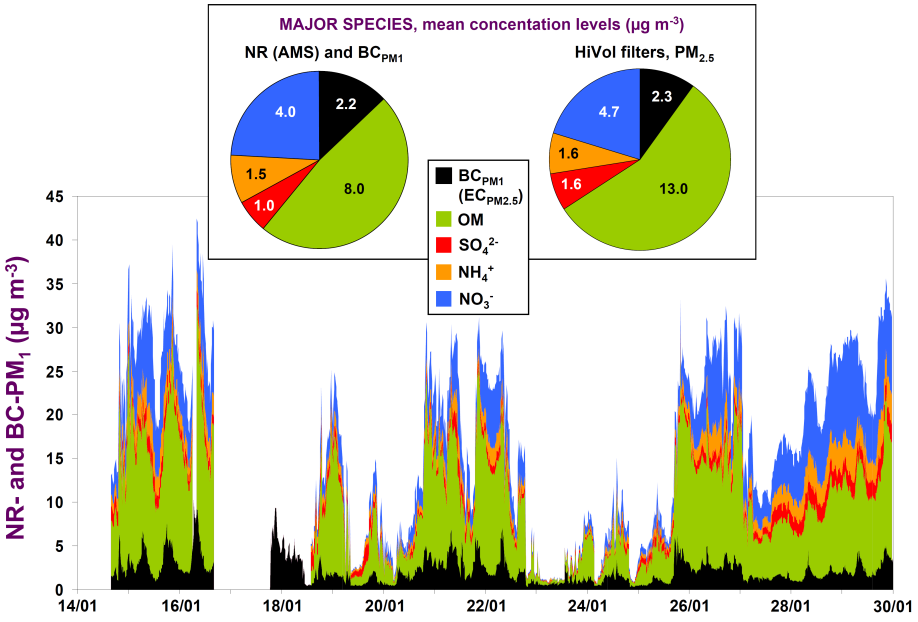


Fig. 1. Time series and mean concentration levels of the main components of the fine aerosol fraction during the period of study. Due to technical issues, AMS measurements are not available from 16/01 to 18/01. Mean $PM_{2.5}$ concentrations and BC_{PM1} were calculated during the same periods than AMS measurements (upper panel).

campaign using AMS/Aethalometer measurements and specific densities of ∼1.2 for organic species, ∼1.7 for ammonium nitrate, and ∼1.8 for ammonium sulphate and BC (based on Turpin and Li, 2001; Park et al., 2004).

3 Aerosol chemical composition

Figure 1 shows the time series of the main submicron aerosol components, i.e., organic matter, nitrate, sulphate, ammonium (obtained from AMS measurements) and BC_{PM1}. Hourly-mean PM_1 loadings, estimated as the sum of these compounds, vary from $\sim 1\,\mu g\,m^{-3}$, during low pressure systems associated with rain, to $\sim 40\,\mu g\,m^{-3}$ during typical wintertime thermal inversions. Independently of these meteorological conditions, submicron particles are mainly composed of carbonaceous material, with OM and BC constituting on average 47% and 16% respectively of the $\{BC+OM+NO_3^-+SO_4^{2-}+NH_4^+\}$ sum. Among inorganic aerosols, ammonium nitrate largely dominates over ammonium sulphate, as indicated by the mean NO_3^-/SO_4^{2-} ratio of about 4. Similar results are obtained from the analyses of HiVol filters for the $PM_{2.5}$ aerosol fraction (Fig. 1).

Results from LPI samplings indicate that about 75% of OC_{PM10} – and about 82% of $OC_{PM2.5}$ – are comprised in the PM_1 fraction (Fig. 2). It should be noted that this OC size distribution was strikingly constant all along the campaign (standard deviation of ±3%, for 24-h samplings). Furthermore, a mean OC-to-OM conversion factor of 1.78±0.17 is obtained from the comparison between PM_1 AMS and LPI

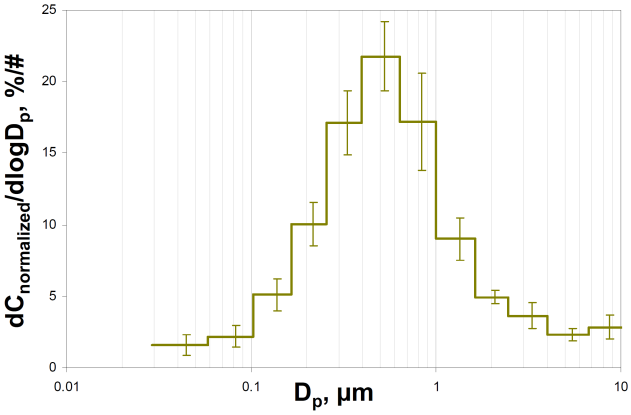


Fig. 2. Averaged OC-size-distribution (obtained from the 24-h LPI measurements, error bars correspond to one standard deviation).

measurements (r^2=0.90). This value suggests relatively high contributions of highly oxidized aerosols, as previous studies reported OC-to-OM conversion factors ranging from 1.2–1.4 for hydrogenated organic aerosols to 2.0–2.2 for oxygenated organic aerosols (e.g. Turpin and Lim, 2001; Aiken et al., 2008). An OC-to-OM conversion factor of ∼1.8 is also in good agreement with the mean WSOC/OC ratio of 62±9% obtained from the analysis of HiVol filters (data not shown). The importance of submicron (water-soluble) oxidized organic aerosols observed in the present study might be mainly attributed to secondary processes and/or biomass burning emissions.

Table 2. Selected CMB results obtained using the five selected biomass burning (BB) profiles.

Profiles	$\frac{\text{calculated Levoglu cos an}}{\text{measured Levoglu cos an}}$ [a]	$\frac{\text{calculated EC}}{\text{measured EC}}$ [a]	$\frac{\text{BB OC}}{\text{total OC}}$ [a]	$\frac{\text{vehicular OC}}{\text{total OC}}$ [a]	Chi square	references
BBAHW	0.97±0.08	1.15±0.31	0.69±0.21 (2)[b]	0.09±0.03	0.97	Fine et al., 2002
BBAR4	0.97±0.10	1.27±0.50	1.02±0.34 (2)[b]	0.07±0.03	1.74	Sheesley et al., 2007
BBAR5	1.01±0.08	0.95±0.35	0.68±0.22 (13)[b]	0.08±0.03	1.15	Sheesley et al., 2007
BBACO	0.92±0.17	1.14±0.30	1.03±0.34 (15)[b]	0.10±0.03	1.01	Fine et al., 2004
BBECO	0.27±0.15	1.51±0.37	0.27±0.13 (0)[b]	0.09±0.03	4.87	Schmidl et al., 2008

[a] Average ± standard deviation.
[b] Number of samples for which BBOC/OC ratio exceeds 1.

A significant contribution of biomass burning emissions can be directly evidenced by high levoglucosan concentrations ($\sim$0.8 µg m^{-3} on average) as well as high levoglucosan/OC ratios (median value of 0.09). For biomass burning emissions, levoglucosan-to-OC conversion factors typically range from 5 to 12 (Puxbaum et al., 2007, and references therein). Even when using a low value of 5, wood burning OC (OC_{wb}) accounts for 55% of OC_{total} on average for the period in question (standard deviation of 12%), strongly suggesting a major contribution of residential wood burning to organic aerosols during this period. Results obtained from the different source apportionment models (i.e., CMB, PMF and the Aethalometer model) are presented in the following sections.

4 Chemical Mass Balance (CMB)

4.1 Methodology

The Chemical Mass Balance (CMB) air quality model, which is one of the historical receptor based models, is widely used for air resources management purpose. It uses the chemical characteristics of the aerosol measured at both source and receptor to quantify source contributions to aerosol concentrations encountered at a receptor site. In this approach, the concentration of a selected chemical marker i at receptor site k, C_{ik}, can be expressed as the following linear equation:

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^{m} f_{ijk}\, a_{ij}\, s_{jk} \quad (3)$$

where m is the total number of emission sources, a_{ij} is the relative concentration of chemical species i in fine OC emitted from source j, s_{jk} is the increment to total OC concentration at receptor site k originating from source j and f_{ijk} is the coefficient of fractionation that represents the modification of a_{ij} during transport from source j to receptor k.

The fractionation coefficient f_{ijk} accounts for both selective loss of constituent i and modification of primary OC concentrations originated from source j due to atmospheric processes such as chemical aging or gas-particle partitioning related to the dilution of the emissions. In order to minimize the influence of such processes, key tracers considered as non volatile and stable in the atmosphere were used and their fractionation coefficients were set to 1 (Sheesley et al., 2007, Ke et al., 2007). These chemical markers are reported in Table 1. They include levoglucosan as a specific marker for biomass burning, elemental carbon (EC) and three hopanes (i.e., 17α(H), 21β(H)-norhopane, 17α(H), 21β(H)-hopane and 22S, 17α(H), 21β(H)-homohopane) as key markers for vehicular emissions (Table 1). In addition, a series of C27-C31 n-alkanes were selected since this range demonstrates high odd-carbon preference that is specific to biogenic sources. Three PAH (benzo[e]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene and benzo[ghi]perylene) were also included in order to constrain the different combustion sources. Although cholesterol and unsaturated acids are generally considered as good markers for meat cooking, high concentrations of cholesterol and unsaturated acids compounds derived from natural and from biomass burning emissions have recently been reported (Nolte et al., 2002; Lee et al., 2005). This observation is consistent with the fair correlation between cholesterol and levoglucosan observed in the present study (R^2=0.66). The potential contribution of biogenic sources and biomass burning to these compounds is not well defined, and the use of cholesterol as markers for meat cooking would lead to an overestimation of the contribution of this specific source. Consequently, meat cooking was not considered in the present study. The set of linear combinations generated by Eq. (3) was resolved by means of the US-EPA-CMB8.2 software. In order to provide consistency to these results, statistical performance measures usually used in CMB modelling (i.e., R-square (target 0.8–1.0), Chi-square (target 0–4.0), t-test (target >2) and the absence of cluster sources) were investigated. Another quality control check was also established with a target value between 0.8 and 1.2 for the calculated-to-measured ratios of two key tracers, i.e., levoglucosan and EC (Table 2).

The source profiles considered in this study are drawn from the most recent and comprehensive reference studies.

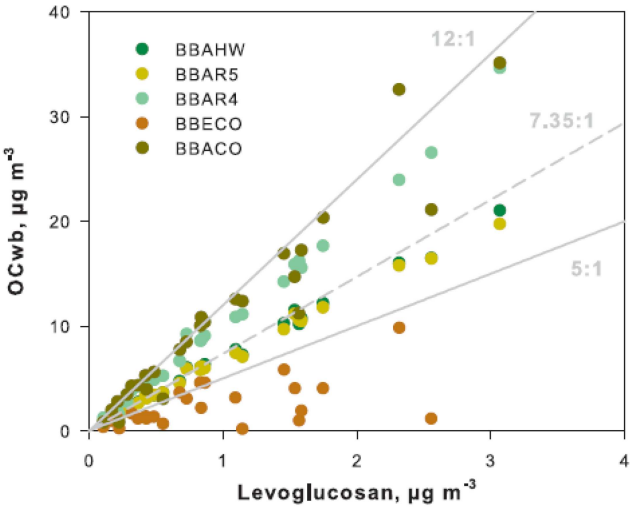


Fig. 3. Biomass burning organic carbon (OC_{wb}) estimated using CMB modeling with the five selected biomass burning profiles as a function of levoglucosan. The dotted grey line represent the OC-to-Levoglucosan ratio recommended by Puxbaum et al. (2007) for European background environments, while grey lines as used here as indicators.

They include vegetative detritus (Rogge et al., 1993a), natural gas combustion (Rogge et al., 1993a), and French vehicular emissions (El Haddad et al., 2009). Biomass burning emissions have received considerable attention in the last decade and many emission profiles have been established for a lot of wood species and combustion conditions (e.g. Puxbaum et al., 2007, and references therein). This variability makes the selection of the biomass burning profile a challenging issue. As no quantitative data regarding wood types used in the area under study are currently available, several wood combustion profiles were tested. These profiles are listed in Table 2. The BBAHW profile is based on Fine et al. (2002) and corresponds to an average calculated for hardwood combustion emissions. The BBAR4 and BBAR5 profiles are representative of biomass smoke aerosol in the south-eastern US (EPA region 4) and the Midwestern US (EPA region 5) respectively (Sheesley et al., 2007). Finally, BBACO and BBECO correspond to composite profiles calculated for the two most prevalent wood species in the French Alpine valleys (i.e., spruce and beech). These profiles are basically drawn from Fine et al. (2004) and Schmidl et al. (2008) respectively, and have been calculated according to the levoglucosan-to-mannosan ratios encountered during the field campaign. This ratio allows differentiating the two wood types as beech smoke are characterized by rather high levoglucosan-to-mannosan ratios (∼15) whereas spruce smoke aerosol exhibits low levoglucosan-to-mannosan ratios (∼4) (Fine et al., 2004; Schmidl et al., 2008). A mean levoglucosan-to-mannosan ratio of 10.6 is obtained in this study, suggesting a contribution from beech smoke of 89% in the case of BBACO and of 94% in the case of BBECO. This result makes sense with the assumption of the prevalence of hardwood combustions in French cities.

Sensitivity tests were performed by running the model with each biomass burning profile in combination with the other source profiles. OC_{wb} obtained considering the five different profiles is then plotted vs. levoglucosan concentrations (Fig. 3). Good correlations are obtained for the BBAHW, BBAR4, BBAR5 and BBACO profiles, suggesting that the levoglucosan-to-OC ratio dominates the biomass burning apportionment. Contrarily, the use of the BBECO profile does not show a clear linear dependence between the measured levoglucosan and the modelled OC_{wb}, and only 27% of the measured levoglucosan is explained by the model in this case. Moreover, the model greatly overestimates EC (Table 2). For these reasons, the BBECO profile can be excluded. It should be noted that such high discrepancies between the measurements and the outputs of the model primarily arise from the high EC-to-OC ratio in BBECO (∼0.4), which was not originally obtained using the EC-OC NIOSH thermo-optical method. Although this composite profile could be consider as the most representative because obtained from wood originated from the Alps, the later result underlines the overwhelming importance of analytical approaches for EC/OC measurements for CMB applications. For BBAHW, BBAR4, BBAR5 and BBACO, levoglucosan and EC amounts are quantitatively explained by the model (see Table 2). Differences in the levoglucosan-to-OC_{wb} ratios (Fig. 3) underlie the different slopes observed for the different profiles, and thereby the systematic biases between the different CMB solutions. On the one hand, the use of both the BBAR4 and BBACO profiles lead to physically unrealistic results with OC_{wb} often exceeding the total OC (see Table 2). These two profiles can then be excluded. On the other hand, BBAHW and BBAR5 lead to physically realistic and very similar results (Fig. 3), both profiles attributing ∼68% of the organic carbon to biomass burning. These two latter profiles can be used almost indifferently in this study. This also seems to confirm the accuracy of the BBAHW profile for modelling wood burning emissions in European regions, as previously suggested by Puxbaum et al. (2007). Results presented below were obtained with the BBAHW profile.

It should be kept in mind that filter sampling artefacts and hypothesis made for assessing OC-to-OM ratios are sources of uncertainty for the CMB model (as well as for the Aethalometer model, presented in Sect. 6). From the comparison between off-line filter analyses and AMS measurements, sampling artefacts were estimated as representing about 10% of OC concentrations measured on HiVol filters. The relative uncertainties for OM contributions of a source j associated to a modification $\Delta(\text{OC-to-OM})_j$ correspond to $\Delta(\text{OC-to-OM})_j/(\text{OC-to-OM})_{j\ \text{init}}$. For example an increase of 0.1 of the OC-to-OM ratio for wood combustion (initial value 1.7) leads to an increase of ∼6% of the OM concentration attributed to biomass burning.

4.2 Results

In order to compare the CMB results with those obtained using the AMS-PMF and Aethalometer models, OM mass related to the different sources was calculated applying an OC-to-OM conversion factor specific for each source, i.e., 1.7 for OC_{wb} (based on Puxbaum et al., 2007, and references therein), 1.2 for vehicular emissions and natural gas combustion (based on Aiken et al., 2008; Mohr et al., 2009), and 2.0 for vegetative detritus (based on Kunit and Puxbaum, 1996; Matthias-Maser, 1998). The difference between the total OM, determined by applying an OC-to-OM conversion factor of 1.78 to total OC (see Sect. 3), and the apportioned OM attributed to primary sources represents the "other OM", often considered as a surrogate for SOA (Sheesley et al., 2007). According to these calculations, an OM-to-OC factor of 2.2 can be inferred for "other OM", which is consistent with an overwhelmingly secondary origin of this "other OM" fraction (Aiken et al., 2008).

Time series of the ambient OM apportioned by CMB are presented in Figure 4. Biomass burning appears as the dominant source of OM during the whole period, accounting on average for 67% of the total mass. Vehicular emissions contributed on average for 6% of the total OM. The contributions of vegetative detritus and natural gas combustion emissions were negligible during the field campaign (less than 2%). The "other OM" fraction is 26% on average. A diurnal trend was observed with higher contributions of biomass burning to OM during the night (∼79%) than during the day (∼58%). This result can be partly explained by an increase of residential heating during the night. In contrast, vehicular emissions and "other sources" daytime contributions were 8% and 31%, respectively, whereas their nocturnal contributions were 6% and 15%, respectively. These diurnal patterns are consistent with higher vehicular traffic and photochemical activity during the day.

The CMB analysis clearly suggests a predominance of POA with ∼75% of the total OM originating from wood burning, traffic and natural gas combustion aerosol. It is important to note that such source apportionment models are expected to overestimate primary emissions, due to experimental conditions of the source profile measurements (e.g. Donahue et al., 2009, and references therein). Indeed, organic markers-to-OC ratios are generally measured at higher concentrations (e.g. in laboratory studies or in tunnels) than that existing in the real atmosphere. Dilution of primary emissions in the atmosphere modifies the partitioning of primary organics between the gaseous and particulate phases. Dilution process leads to a loss of carbon from the POA and then to an overestimation of POA by CMB modelling. However this loss of carbon cannot be considered as a net loss since a fraction of the volatilized primary carbon reacts in the atmosphere and re-condenses in the particulate phase. Thus the question of POA overestimation by CMB mostly depends of the net carbon balance between losses by dilution and efficiency of the oxidation/condensation processes of the volatilized carbonaceous materials. Finally, as recently shown by Hoffmann et al. (2010), levoglucosan – if present in deliquescent particles – may not be as stable as initially thought. Any levoglucosan degradation in the atmosphere might lead to an underestimation of wood burning OM by CMB.

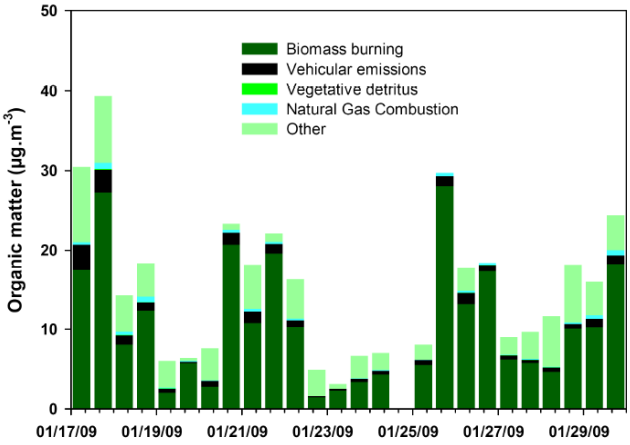


Fig. 4. Source contributions to ambient organic matter (OM) determined by the CMB modelling study (sampling intervals: 06:00–18:00 and 18:00–06:00 UT).

5 Positive Matrix Factorization (PMF)

5.1 Methodology

Factor analysis has recently been shown to allow extracting information on OA sources from a linear decomposition of AMS organic mass spectra (Zhang et al., 2005) and considerable work has been performed on this issue over the last few years. In particular, a custom software tool, i.e., the PMF evaluation tool (PET) working in Igor Pro (Wavemetrics Inc.), has been developed to run and evaluate PMF2 outputs and related statistics. Results presented here were obtained using this methodology. A complete description of PMF2 and PET can be found in Paatero and Tapper (1994), Lanz et al. (2007) and Ulbrich et al. (2009). Briefly, time series of organic mass spectra, arranged as a matrix (**X**), are factorized into a linear combination of smaller matrices following:

$$x_{i,j} = \sum_{p} g_{i,p} f_{p,j} + e_{i,j} \quad (4)$$

where $x_{i,j}$ correspond to the elements of matrix **X**, p represents the number of factors in the solution, $g_{i,p}$ and $f_{p,j}$ correspond to the element of matrices **G** and **F** representing respectively time series and mass spectra of each factor, and $e_{i,j}$ correspond to the elements of matrix **E** of residuals not fitted by the model for each data point. Within PMF2, no a

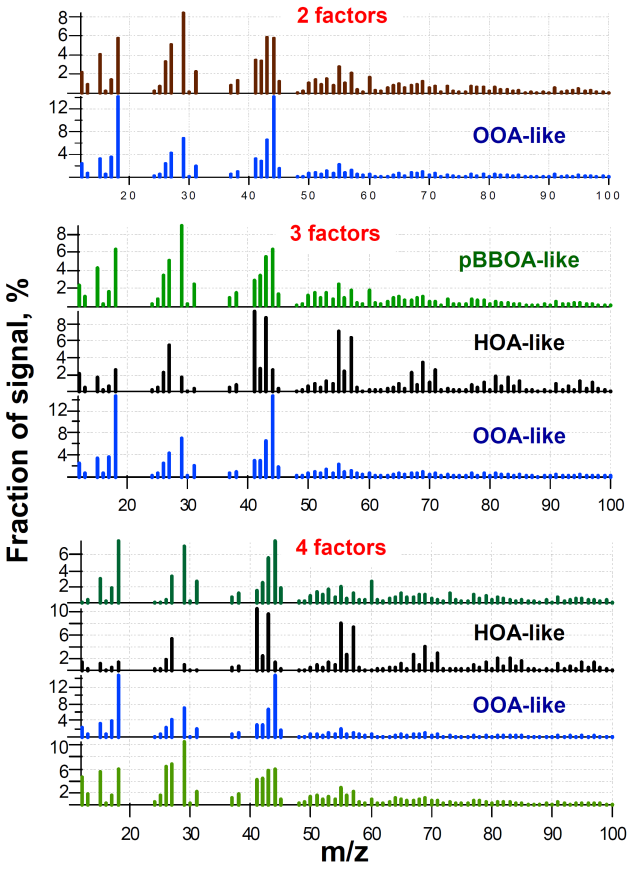


Fig. 5. Spectra of all PMF factors calculated by 2-, 3- and 4-factorial PMF (PMF analysis for the 18–29 January period, with "FPEAK" = −0.2 and "seed" = 0).

priori information is required about the values in **G** and **F**, which are estimated based on an uncertainty-weighted least-square algorithm. This model makes use of a data matrix (of organic fragments) and an instrumental error matrix, both typically being obtained from the AMS-data-analysis Squirrel software. In this study, the data matrix is composed of 7698 data points (time series) of 246 *m/z*. These 246 *m/z* correspond to the different *m/z*'s comprised in the range 12–278 and with plausible significant organic fragments. The error matrix calculated in the Squirrel software was modified following the recommendations of Ulbrich et al. (2009) and references therein.

The first step of the PMF analysis is to determine the number of factors. An example of mass spectra obtained considering 2, 3 and 4 factors are presented in Fig. 5. For the 2-factor solutions, only one factor could be related to a meaningful OA component, i.e., Oxygenated Organic Aerosols (OOA). This interpretation is based on comparisons with representative OOA spectra reported in previous studies and in the AMS Mass Spectral Database (http://cires.colorado.edu/jimenez-group/AMSsd). The other factor is assessed to correspond to the mixing of the two factors that appeared in the 3-factor solutions, i.e., Hydrogenated Organic Aerosols (HOA) and primary Biomass Burning Organic Aerosols (pBBOA). This 3-factor-solution, which allows accounting for ∼99% of the total OA mass, is assumed to correspond to the "best number" of meaningful factors. Indeed, adding a fourth factor led to the splitting of the pBBOA factor (Fig. 5) and is thus assumed to be useless in this study. This splitting of the pBBOA factor within 4-factor solutions is hypothesized based on the co-variation of time series of the 2 "undefined" factors.

In order to explore the different linear transformations of the factor time series and mass spectra (usually referred as rotations), "FPEAK" parameters (see e.g. Lanz et al., 2007) ranging from −3.0 to 3.0 (with steps of 0.1) were then investigated. These calculations indicate two main groups of solutions, the first one corresponding to "FPEAK" values below −0.1 and the other one corresponding to "FPEAK" above −0.1. The first group is preferred as it allows a much better separation of HOA and pBBOA time series than solutions obtained for "FPEAK" above −0.1. Mass spectra and time series of the different solutions were then compared (i) to reference mass spectra found in the AMS Mass Spectral Database (e.g. to those reported by Lanz et al., 2008, for wintertime conditions in Zurich, Switzerland), and (ii) to independent "external" tracer datasets of our study (i.e., concentrations of NO_x for fossil fuel emissions, levoglucosan for wood burning emissions, and the sum $\{NO_3^- + NH_4^+ + SO_4^{2-}\}$ for secondary processes possibly leading to OOA). Results of these inter-comparisons suggest that the "best solution" is obtained for "FPEAK" = −0.2, for which *m/z*'s and time series correlation coefficients are presented in Table 3. This solution also corresponds to minimum Q/Q_{exp} ratios, i.e., the total sum of the squares of the scaled residuals divided by the degrees of freedom of the fitted data, calculated for the different 3-factor solutions. Finally, in order to check that the retained solution does not correspond to a local minimum of the solution's space, different "seed" parameters (corresponding to pseudorandom starting-points of the PMF2 algorithm) ranging from 0 to 60 (with steps of 2) were tested. Based on these analyses, the 3-factor solution corresponding to "FPEAK" = −0.2 and "seed" = 0 is chosen for the dataset investigated here.

5.2 Results

The "best solution" described above indicates mean contributions of about 10%, 38% and 50% respectively for HOA, pBBOA and OOA during the period of study. It should be mentioned that, when considering the whole variety of the different 3-factor solutions (varying "FPEAK" between −3.0 and +3.0), HOA, pBBOA and OOA contributions were found to be comprised in the ranges 5–25%, 25–50% and 40%–55% respectively. Therefore, as observed worldwide (Jimenez et al., 2009), OOA was found to be the dominant fraction of OA, suggesting high contributions of secondary

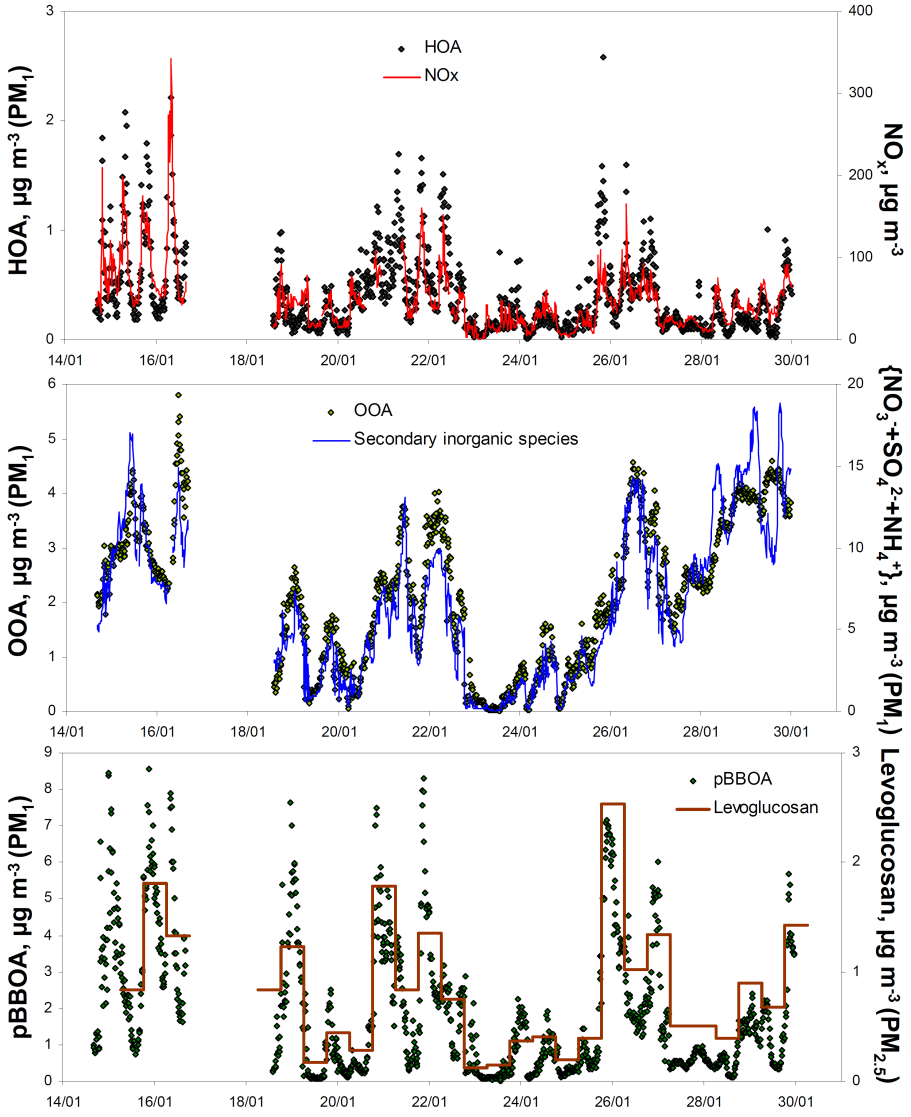


Fig. 6. Time series of each PMF factor (3-factorial PMF, "FPEAK" = −0.2 and "seed" = 0) along with some of their corresponding tracers (NO_x, secondary inorganic species and levoglucosan respectively for HOA, OOA and pBBOA).

organic aerosols. The latter hypothesis is supported by the good correlation obtained between OOA and secondary inorganic aerosols (Table 3 and Fig. 6). However, it should be mentioned that such a satisfactory correlation may also be explained by the role of meteorological conditions in pollution level control over the two-week period investigated here. Moreover, as discussed below, OOA may actually comprise a non-negligible fraction of wood burning aerosols.

Among combustion sources, primary organics appeared to be largely dominated by wood burning emissions (pBBOA/HOA ratio of ∼5). The separation between HOA and pBBOA is probably one of the most important issue when applying PMF analyses to AMS organic datasets (Lanz et al., 2008). In this study, high correlation coefficients are obtained between pBBOA and levoglucosan measurements, as well as between HOA and NO_x (and BC) loadings (Table 3 and Fig. 6). The pBBOA mass spectrum obtained in this study correlates well with mass spectra previously reported for this factor (e.g. r^2=0.93 when compared to that in Lanz et al., 2008). Interestingly, it also correlates well with the average of total organic mass spectra obtained in laboratory by Weimer et al. (2008) for 5 different types of wood burned under flaming conditions (r^2=0.92). The latter study reported significant spectral discrepancies for OA emitted during the two main burning phases, i.e., flaming and smoldering. Typically, high amounts of mass fragments usually considered as wood burning markers (e.g. *m/z* 29, 60 and 73) were observed during the flaming phase, whereas mass spectra obtained during the smoldering phase were dominated by "oxygenated fragments" (e.g. *m/z* 18 and 44). In the present field

Table 3. Mean contributions of each PMF factor during the period of study, and correlation coefficients obtained between their mass spectra and reference mass spectra as well as between their time series and tracer time series.

	HOA	pBBOA	OOA
Mean contributions to OA	10%	38%	50%
Correlations with reference mass spectra (r^2)			
HOA (Lanz et al., 2008)	**0.80**	0.17	0.07
Diesel bus exhaust (Canagartna et al., 2004)	**0.84**	0.34	0.44
pBBOA (Lanz et al., 2008)	0.43	**0.93**	0.57
Levoglucosan (Schneider et al., 2006)	0.25	**0.83**	0.43
Wood smoke (Weimer et al., 2008), flaming	0.60	**0.92**	0.69
Wood smoke (Weimer et al., 2008), smoldering	0.20	0.52	**0.95**
OOA (Lanz et al., 2008)	0.30	0.71	**0.99**
Fulvic acid (Alfarra et al., 2004)	0.15	0.41	**0.91**
Correlations with "external" datasets (r^2)			
NO_x (15-m averages)	**0.69**	0.46	0.21
BC (15-m averages)	**0.73**	0.48	0.27
Levoglucosan (12-h averages)	0.45	**0.89**	0.19
$\{NO_3^- + NH_4^+ + SO_4^{2-}\}$ (15-m averages)	0.06	0.09	**0.84**

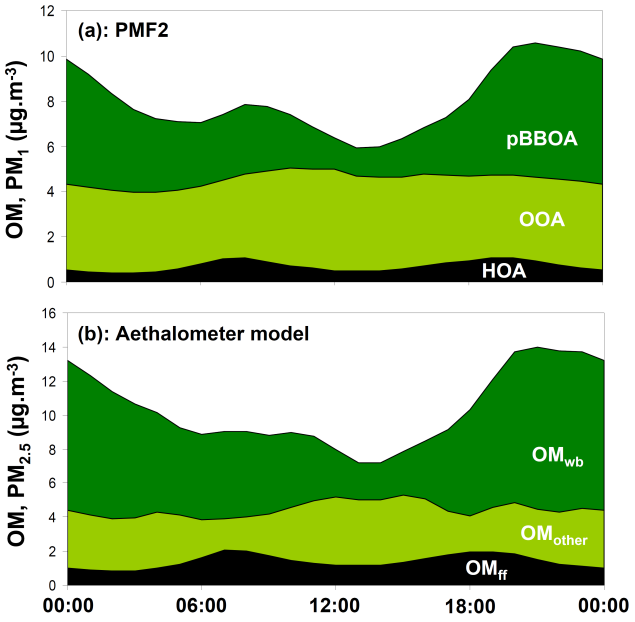


Fig. 7. Mean diurnal variations of each OA components obtained **(a)** using PMF2 as detailed in Sect. 5, and **(b)** using the Aethalometer model as detailed in Sect. 6.

study, pBBOA correlates much better with flaming-related organic spectra than with smoldering-related ones. However, wood burning aerosols investigated in the present study are expected to originate from both flaming and smoldering conditions. It might thus be hypothesized that the OOA fraction may actually contain some mass fragments related to primary (oxygenated) wood burning OA.

Mean diurnal variations of each OA components calculated using PMF2 are presented in Fig. 7a. Well-marked diurnal patterns could be observed for HOA and pBBOA. Maximum HOA loadings were obtained during traffic rush-hours, when they represented on average ∼12% of OM_{PM1} (as compared to ∼5% during nighttime). pBBOA loadings were found to peak between 21:00 and 02:00 (∼55% of OM_{PM1}), with a second maximum during the morning. Compared to HOA and pBBOA, a relatively flat diurnal cycle was obtained for OOA. However, concentrations of OOA increased on average by ∼20% during the afternoon, when OOA accounted for about 2/3 of the total organic matter. This afternoon maximum is likely to be related to photochemical processes.

6 The aethalometer model

6.1 Methodology

The Aethalometer instrument was originally developed in order to quantify light absorption by black carbon (BC), which is considered as the predominant light absorbing aerosol species at visible wavelengths (Hansen et al., 1984). However, several studies recently pointed out that brown carbon (contained in some part of the particulate organic matter), could significantly absorb light around 400–500 nm (e.g. Kirchstetter et al., 2004). Light absorption by aerosols is usually parameterized as proportional to $\lambda^{-\alpha}$, where λ is the light wavelength and α represents the Ångstrom absorption exponent. While the spectral dependence of BC light absorption is low ($\alpha \sim 1$; Bond and Bergstrom, 2006), brown carbon exhibits a much higher Ångstrom absorption exponent (up to 7; see e.g. Hoffer et al., 2006). Based on these differences in optical properties, a few studies recently used multi-wavelength Aethalometers to detect the presence of biomass burning aerosols in ambient air (e.g. Jeong et al. , 2004; Sandradewi et al., 2008a; Yang et al., 2009). In a more quantitative way, using a multi-wavelength Aethalometer and carbon analyses, Sandradewi et al. (2008b, c) proposed two different methodologies allowing the quantification of wood burning carbonaceous aerosols. Based on the latter works we applied to our datasets a source apportionment model where total carbonaceous material (CM_{total}) could be primarily considered as the sum of brown-carbon-containing carbonaceous material (i.e., CM_{wb} here), non-brown-carbon-containing carbonaceous material originating from fossil fuel combustion (CM_{ff}), and non-combustion OA (CM_{other}), as follows:

$$CM_{total} = CM_{ff} + CM_{wb} + CM_{other} \quad (5)$$
$$= C_1 \times b_{abs,ff,950\ nm} + C_2 \times b_{abs,wb,470\ nm} + C_3$$

where $b_{abs,ff,950\ nm}$ represents the absorption coefficient of CM_{ff} at 950 nm, $b_{abs,wb,470\ nm}$ represents the absorption coefficient of CM_{wb} at 470 nm, C_1 and C_2 relate the light absorption to the particulate mass of both sources, and C_3 corresponds to the amount of non-combustion OA. It should be

Table 4. Fitting of the Aethalometer model C_2 and C_3 parameters, using the two different carbonaceous aerosol datasets (see Eq. 5, α_{ff}=1.0, α_{wb}=2.0 , and C_1=2.6×10^5).

	HiVol filter + Aethalometer datasets[a]	AMS + Aethalometer datasets[b]
C_2 (± std. error)	$8.1\times10^5\pm0.3\times10^5$	$6.7\times10^5\pm0.8\times10^4$
C_3 (± std. error)	3.1±0.5	2.9±1.1
Correlation coef. (r^2)	0.96	0.84

[a] 28 data points; [b] 1471 data points.

noted that CM_{ff} is assumed here to comprise traffic emissions as well as carbonaceous aerosols originating from fuel oil and natural gas combustion. Equation (5) can be solved when combined with Eqs. (6)–(9):

$$CM_{total} = BC + OM \quad (6)$$

$$b_{abs,\,\lambda} = b_{abs,\,ff,\,\lambda} + b_{abs,\,wb,\,\lambda} \quad (7)$$

$$\frac{b_{abs,\,ff,\,470\,nm}}{b_{abs,\,ff,\,950\,nm}} = \left(\frac{470}{950}\right)^{-\alpha_{ff}} \quad (8)$$

$$\frac{b_{abs,\,wb,\,470\,nm}}{b_{abs,\,wb,\,950\,nm}} = \left(\frac{470}{950}\right)^{-\alpha_{wb}} \quad (9)$$

where α_{ff} and α_{wb} represent the Angstrom absorption exponents of both combustion aerosol sources. Several studies reported consistent α_{ff} values of about 1.0±0.1 from various field and laboratory experiments (see e.g. Bond and Bergstrom, 2006). In this study, α_{ff} is set to 1.0, corresponding to the mean α value obtained for the 10% lowest OM/BC ratios (15 min-averaged data obtained from AMS and Aethalometer measurements), i.e. corresponding to the periods when biomass burning emissions probably have the weakest influence on the total carbonaceous aerosol content. The absorption exponent of CM_{wb} (α_{wb}) is very likely to be affected by the type of wood burned, by the combustion regime, and by the internal mixing with non-absorbing materials, leading to high discrepancies between the different values reported for α_{wb} in previous studies (see e.g. Lewis et al., 2008). In the present study, α_{wb} is set to 2.0, corresponding to a typical α_{wb} value previously reported for wood burning aerosols (Kirchstetter et al., 2004; Day et al., 2006; Lewis et al. 2008). C_1, C_2 and C_3 may also strongly depend on the nature of the aerosols. However, for the same reasons than those exposed above, C_1 (related to fossil fuel combustions) can be considered as less variable than C_2 (notably influenced by the wood type and the combustion regime) and C_3 (related to different aerosol sources). It thus appears reasonable to use a fixed C_1 value in Eq. (5), and then calculate site-specific C_2 and C_3 constants. In the present study, C_1 is set to 260 000, based on the work of Sandradewi et al. (2008b) and of Favez et al. (2009), both studies showing a very good agreement for this parameter.

Assuming these hypotheses, only C_2 and C_3 are unknown in Eq. (5), and a linear regression can be used to determine the mean values of these parameters during the period of study (Table 4). C_2, corresponding to the slope of this linear regression, is then applied to the whole dataset to evaluate CM_{wb}. Finally, CM_{other} is calculated for each data point as the difference between CM_{total} and the sum {CM_{ff}+CM_{wb}}. In order to estimate the total uncertainties of the Aethalometer model outputs, sensitivity tests are performed here by varying α_{ff} from 0.9 to 1.1, α_{wb} from 1.5 to 3.0, and C_1 from 200 000 to 320 000. Results of these sensitivity tests are given in Table 5.

Finally, in order to apportion the contribution of each component to elemental carbon (BC_{ff} and BC_{wb}) and to organic carbon (OM_{ff}, OM_{wb} and OM_{other}), BC_{ff} and BC_{wb} are assumed to have equivalent mass absorption efficiencies, following:

$$BC_{ff} = BC_{total} \times \frac{b_{abs,\,ff,\,950\,nm}}{b_{abs,\,total,\,950\,nm}} \quad (10)$$

Based on Liousse et al. (1993), the latter hypothesis could lead to a BC_{wb} overestimate of about 50% and an OC_{wb} underestimate of about 10%.

With the use of accurate absorption exponents, one of the trickiest issues of the Aethalometer model is probably the neglecting of brown-carbon-containing OA with other origins than primary biomass burning emissions. In particular, the presence of light absorbing SOA may not be excluded (Shapiro et al., 2009), possibly leading to an overestimation of primary wood burning OA using the Aethalometer model. Moreover, semi-volatile primary wood burning OA may rapidly evaporate after emissions, and later re-condense in the particulate phase after being (photo-)chemically processed (Grieshop et al., 2009a). Whether these compounds should be referred as SOA or as oxidized-POA is nowadays a subject of debate (Donahue et al., 2009). At this point, it is not possible to evaluate how much this phenomenon could affect the Aethalometer model. An overestimation of C_2, due to a possible correlation of SOA (originating from the oxidation of gaseous compounds) and oxidized-POA, may also not be excluded.

Table 5. Mean contributions (± one standard deviation) of fossil fuel combustion, wood burning and non-combustion OA sources to carbonaceous aerosols obtained with the Aethalometer model and using the two different {EC/BC+OM} datasets (see Sect. 6.2). Lower and higher limits correspond to mean contributions obtained when ranging α_{ff} from 0.9 to 1.1, α_{wb} from 1.5 to 3.0, and C_1 from 2.0×10^5 to 3.2×10^5 (see Sect. 6.1) .

	Fossil fuel			Wood burning			Non-comb. OA sources		
	campaign average	lower limit	higher limit	campaign average	lower limit	higher limit	campaign average	lower limit	higher limit
HiVol filter + Aethalometer datasets[a]									
EC	**83**±8%	50%	96%	**17**±8%	4%	50%			
OM	**13**±5%	6%	18%	**60**±21%	43%	74%	**28**±19%	20%	39%
AMS + Aethalometer datasets[b]									
BC	**82**±11%	51%	96%	**18**±11%	4%	49%			
OM	**14**±27%	3%	25%	**56**±40%	38%	68%	**30**±34%	26%	37%

[a] 28 data points; [b] 1471 data points.

6.2 Results

As Aethalometer measurements were performed for the $PM_{2.5}$ fraction, these calculations have been computed using EC and OC concentrations obtained from HiVol filter measurements (12-h sampling periods, total number of 28 data points), assuming an OC-to-OM conversion factor of 1.8 (see Sect. 3) and replacing BC by EC in Eqs. (6) and (10). Based on these calculations, fossil fuel, wood burning and non-combustion sources were found to account respectively for 13%, 60% and 28% of total OM on average for the period of study. Due to the number of approximations, these mean values were found to be associated with large confidence ranges (6–18%, 43–74% and 20–39% respectively, see Table 5). These uncertainties are mostly related to the choice of absorption exponents. In particular, α_{ff} reveals to be the most sensitive parameter for the determination of OM_{wb} (and OM_{other}), with the contribution of wood burning emissions ranging from 48% to 69% (and the contribution of non-combustion aerosols ranging from 21% to 38%) when varying α_{ff} from 0.9 to 1.1 (for α_{wb}=2.0 and C_1=260 000). By contrast, the choice of α_{wb} and C_1 has only little impact (±3%) on the determination of OM_{wb} and OM_{other}. However, α_{wb} and C_1 reveal to be the most sensitive parameters for the determination of OM_{ff}, with the contribution of fossil fuel emissions ranging from 8% to 15% when varying α_{wb} from 1.5 to 3.0 (for α_{ff}=1.0 and C_1=260 000) and from 10% to 16% when varying C_1 from 200 000 to 320 000 (for α_{ff}=1.0 and α_{wb}=2.0). Due to the hypothesis made in Eq. (10), even higher uncertainties were calculated for fossil fuel and wood burning contributions to EC (50–96% and 4–50% for fossil fuel and wood burning respectively).

Despite these high uncertainties, results obtained using the Aethalometer model clearly suggest that wood burning is the major OA contributor and, nevertheless, could poorly contribute to total EC, in good agreement with previous studies (e.g. Szidat et al., 2007). The accuracy of these results can be checked via comparisons with specific tracers of both sources (Fig. 8). Nitrogen oxide and dioxide (NO_x), which are mainly related to fossil fuel emissions, correlate well with OM_{ff} (r^2=0.93) and EC_{ff} (r^2=0.94). For wood burning aerosols, satisfactory correlations are obtained for OM_{wb} versus levoglucosan and for EC_{wb} versus levoglucosan (r^2=0.82 in both cases). Moreover, OM_{wb} and EC_{wb} are also found to correlate well with potassium concentrations measured on filter samples (r^2=0.85 and 0.79 respectively), as well as with the WSOC contents also measured on HiVol filters (r^2=0.94 and 0.88 respectively). It should also be noted that the mean OC_{wb}/levoglucosan (i.e., about 6, see Fig. 8), as well as mean OC/EC ratios (about 0.5 and 10 for fossil fuel and wood burning emissions respectively), calculated this way are in good agreement with those generally reported in source profile studies (e.g. Fine et al., 2002; El-Haddad et al., 2009). All of these results suggest that the Aethalometer model is able to accurately estimate fossil fuel and wood burning OA in this study.

In an attempt to investigate OA sources at a high time resolution (15 min averages, total number of 1471 data points) and to compare the Aethalometer model to the AMS-PMF approach, calculations presented in Sect. 6.1 have also been computed using BC and OM datasets obtained from real-time instruments, i.e., $BC_{PM2.5}$ obtained from Aethalometer measurements (see Sect. 2.3) and $OM_{PM2.5}$ calculated as OM_{PM1} concentrations measured by the AMS multiplied by 1.2 (corresponding to the mean $OC_{PM2.5}/OC_{PM1}$ ratio from the size distribution measurements using the LPI, see Sect. 3). Mean contributions of each source obtained from these calculations are very similar to those presented above (Table 5). Moreover, as shown in Fig. 9, OM_{wb} obtained this way correlates well with the AMS *m/z* 60 mass fraction, which is widely

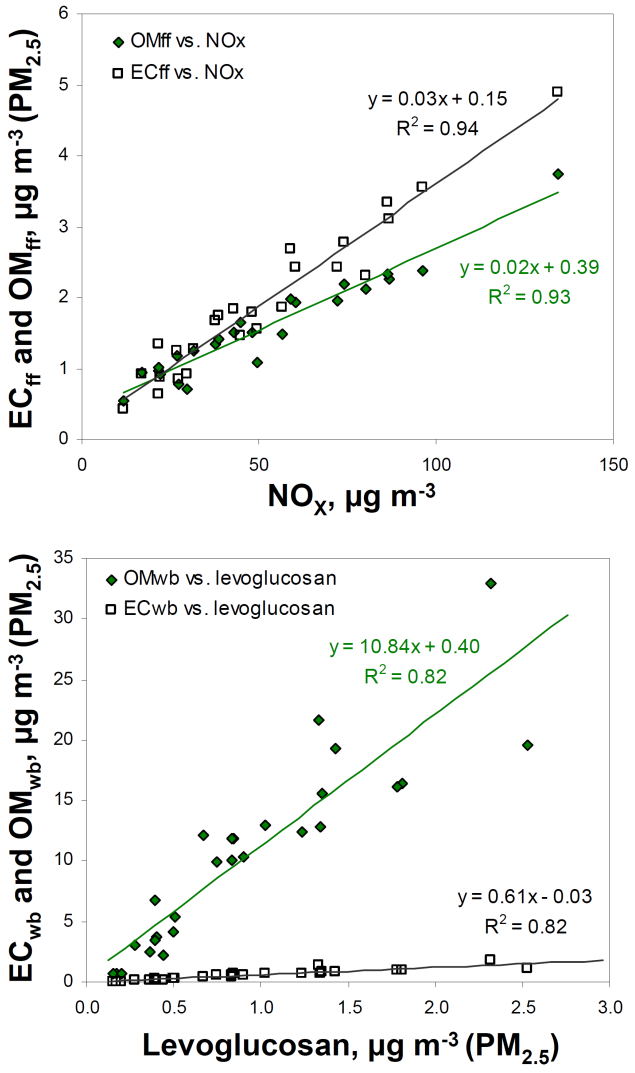


Fig. 8. Scatterplots of EC_{ff} and OM_{ff} as well as of EC_{wb} and OM_{wb}, as calculated by the Aethalometer model, versus NO_x and levoglucosan concentrations respectively.

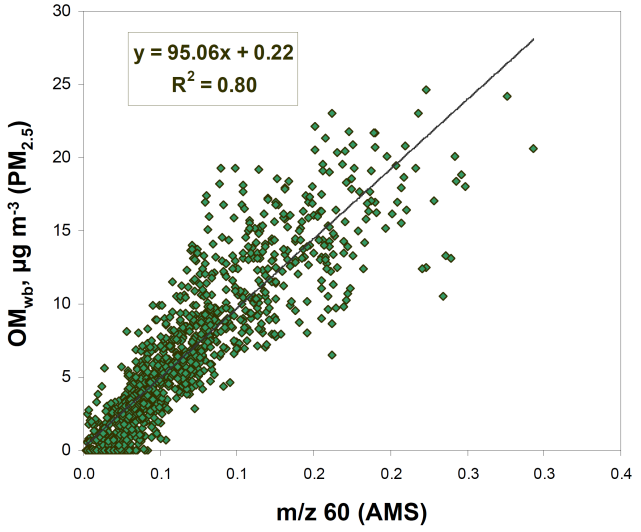


Fig. 9. Scatterplot of OM_{wb}, as calculated by the Aethalometer model, versus the *m/z* 60 mass fraction measured by the AMS (15-min averaged data).

used as a signature of biomass burning aerosols (e.g. Schneider et al., 2006). Such high correlation between OM_{wb} and the *m/z* 60 signal has been reported previously by Sandradewi et al. (2008c).

The temporal variability of the contributions of each aerosol source is mainly related to diurnal variations, rather than to day-to-day variations. As presented in Fig. 7b, pronounced diurnal cycles were observed for each component of the organic fraction. Fossil fuel emissions were found to peak during traffic rush-hours, with mean OM contributions of about 23% at 08:00 and 20% at 19:00 LT (local time) (as compared to ∼8% during nighttime). Maximum contributions of wood burning aerosols were obtained between 20:00 and 02:00, when OM_{wb} accounted for approximately 70% of the aerosol total organic matter content, whereas a second maximum was obtained after 07:00. This could be explained by an increase of residential wood burning during the evening and early morning. The mean contribution of other OA sources, i.e., non-combustion sources, ranged from ∼20% during traffic rush-hours to ∼50% in the middle of the day. This afternoon maximum may be related to the formation of SOA.

7 Inter-comparison of the different source apportionment models

This inter-comparison exercise is not straightforward, notably because the different models are not apportioning the same sources/factors and are related to different size fractions (i.e., $PM_{2.5}$ for the CMB and Aethalometer models, PM_1 for the AMS-PMF model). On a more conceptual view, AMS-PMF and Aethelometer models are linked to the whole chemical state of ambient OA while the CMB approach is based on a small fraction of the OA mass and apportions the total carbon mass whatever its chemical state (reacted or unreacted).

Concentrations of wood burning organic matter (OM_{wb}) obtained from the CMB and the Aethalometer models ($PM_{2.5}$ fraction) are compared in Fig. 10a. A very good consistency is obtained for both datasets (r^2=0.84), with the CMB model generally indicating higher (of about 10% on average) concentrations than the Aethalometer model. It is worth mentioning here that results of the Aethalometer model are pretty much the same (discrepancies below 5%) whether the CM_{total} concentrations used in Eq. (6) are obtained using the EUSAAR2 or the NIOSH thermo-optical protocols. In order to compare the PMF and the Aethalometer models, OM_{wb}

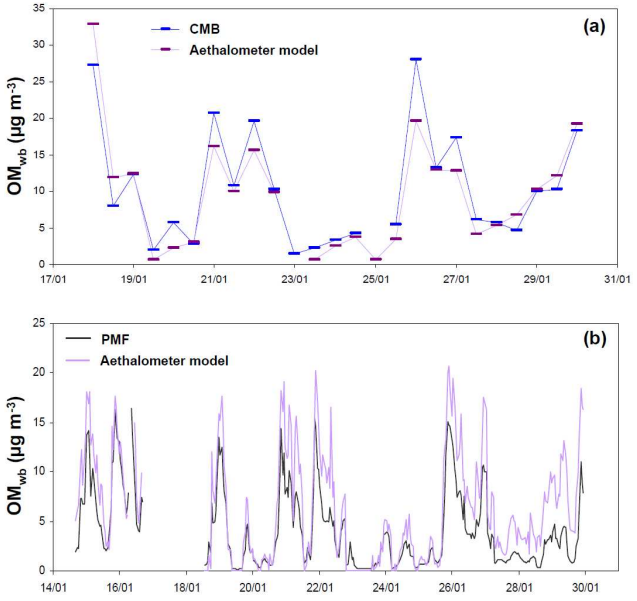


Fig. 10. Inter-comparisons of the time series of OM_{wb} concentrations calculated by the different source apportionment models. **(a)** Outputs of the CMB and Aethalometer models (12h-averaged data, from 17 January 2009, 18:00 to 30 January 2009, 06:00). **(b)** Outputs of the AMS-PMF and Aethalometer models (15 min-averaged data, from 14 January 2009, 16:00 to 29 January 2009, 23:30).

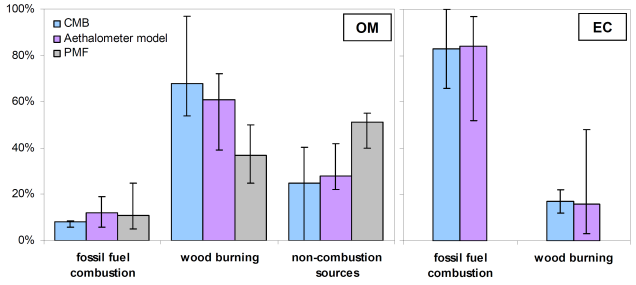


Fig. 11. Contributions of the three major sources (i.e., fossil fuel combustion, wood burning and non-combustion sources) to total fine organic matter (OM) and elemental carbon (EC) obtained from the different source apportionment models. The CMB and Aethalometer models were computed for $PM_{2.5}$ carbonaceous aerosols, while PMF analyses were achieved on the organic data matrix obtained by the AMS for submicron aerosols. For PMF analyses, HOA, pBBOA and OOA were assumed here to correspond to fossil fuel combustion, wood burning and non-combustion sources respectively. Mean contribution presented were obtained for periods when CMB, PMF and Aethalometer modelling studies overlapped, i.e., from 17 January 2009, 18:00 to 29 January 2009, 18:00 (with the exceptions of 22 January 2009, 18:00 to 23 January 2009, 06:00 and of 24 January 2009, 18:00 to 25 January 2009, 06:00).

modelled by the PMF for submicron aerosols were multiplied by a factor of 1.2, corresponding to the mean $PM_{2.5}/PM_1$ ratio measured for organic aerosols (see Sect. 3). As presented in Fig. 10b, similar time series are obtained with both short-time-scale models (r^2=0.85), reinforcing the accuracy of our results. However, concentrations obtained using PMF are on average 30% lower than that obtained using the Aethalometer model.

Based on these inter-comparisons, a good consistency could thus be observed between the temporal variations of OM_{wb} datasets obtained from the different source apportionment models, but PMF indicated significantly lower concentrations than the CMB and the Aethalometer models. As presented in Fig. 11, during the period when the three modelling studies overlapped, mean contributions of wood burning organics to OM of 68%, 61% and 37% are obtained using the CMB, the Aethalometer model and PMF respectively.

Lower OM_{wb} concentrations (and contributions) obtained using the AMS-PMF model may be due to approximations made. In particular, it could be hypothesized that wood smoke contribute less importantly to PM_1 as to $PM_{2.5}$, so that the 1.2 value used to convert PM_1-OM_{wb} to $PM_{2.5}$-OM_{wb} may not be accurate. However, very similar volume size distributions are obtained for the 21:00–02:00 period (highly influenced by wood burning aerosols) and the 06:00–09:00 traffic rush-hours. Moreover, some previous studies reported that wood burning aerosols, and especially those generated from the combustion of beech (the dominant tree species used for residential heating in Grenoble, see Sect. 4), display aerodynamic properties similar to those of diesel soot (Schneider et al., 2006), and display an accumulation mode centred roughly at the same diameter than traffic emissions (e.g. Weimer et al., 2009). It is also to note that, based on LPI measurement and assuming that the entire $PM_{2.5}$ organic fraction not accurately measured by the AMS (0.8–2.5 µm) is composed of wood burning OA (which is quite unrealistic), the mean OM_{wb} contribution obtained using PMF would not be above 55%.

Besides elevated uncertainties related to each source apportionment model, discrepancies between quantitative results of these models may also be related to (i) the overestimation of primary OA using the CMB model, due to modifications of the marker-to-OC ratios from sources to receptor site (see Sect. 4), (ii) the overestimation of primary OA using the Aethalometer model, due to the possible contribution of anthropogenic SOA within OM_{wb} (see Sect. 6), and (iii) the underestimation of primary OA using the PMF model, due to the probable accounting of (oxygenated) mass fragments from primary wood burning OA within the OOA factor (see Sect. 5). It may also be hypothesized that the aging of primary wood burning OA could lead to mass fragments accounted for by the OOA fraction. The latter hypothesis could partly explain the presence of higher *m/z* 60 mass fraction in OOA mass spectra reported for winter experiments (e.g. Lanz et al., 2008, and the present study) than in mass spectra reported for summer experiments (e.g. Zhang et al., 2005; Lanz et al., 2007).

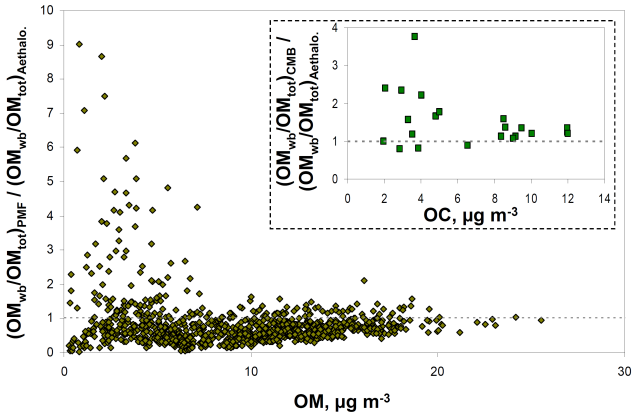


Fig. 12. Ratios of OM_{wb} contributions obtained using the Aethalometer model and PMF (and using the Aethalometer and CMB models) as a function of OM (OC) mass loadings.

Further, it is very likely that lower OM_{wb} contributions obtained from the AMS-PMF model are partly related to the presence of Oxidized Primary Organic Aerosols (OPOA), resulting from the rapid oxidation in the gas phase of low-volatile and/or semi-volatile organics that were present in the particulate phase during emission (Donahue et al., 2009; Grieshop et al., 2009a). Such wood-smoke-related OPOA display mass spectra very similar to that of the OOA factor (Grieshop et al., 2009b), and can thus lead to mass fragments interpreted in this OOA fraction. Conversely, light-absorbing OPOA, if any, could be accounted as OM_{wb} within the Aethalometer model; and the presence of OPOA in the particulate phase could partly compensate the above-described POA overestimation by CMB.

Another interesting result arising from this inter-comparison exercise is that the Aethalometer model is likely to underestimate the contribution of biomass burning OA in relatively clean atmospheres. Indeed, compared to other models, lower OM_{wb} contributions are obtained with the Aethalometer model when OM loadings are relatively low (i.e., below $\sim 5\,\mu g\,m^{-3}$), as shown in Fig. 12. This has to be related to the loss of semi-volatile light absorbing organics from the Aethalometer filter tape during long-time sampling/measurement on a given "spot". Such an artefact has already been observed in laboratory at Magee Scientific, investigating the loss from the filter tape, and under clean air conditions, of previously sampled wood burning OA (T. Hansen, personal communication, 2009).

Finally, it is to note that a relatively good consistency was observed for the apportionment of fossil fuel OA using the three different models, as well as for the source apportionment of EC concentrations (Fig. 11). Discrepancies between the contributions of other organic sources (than fossil fuel and biomass burning emissions) obtained by the three models may be mainly related to considerations discussed above.

8 Conclusions

In the present study, we investigated the chemical composition of the fine aerosol fractions (PM_1 and $PM_{2.5}$) in an Alpine city (Grenoble, France) during the winter season. Carbonaceous aerosols (BC+OM) were found to account for about 65% of these fine aerosol fractions. Three different source apportionment models (i.e., the CMB, AMS-PMF and Aethalometer models) were used to determine the influence of wood burning emissions on high organic aerosol loadings. A very good consistency was observed between OM_{wb} temporal variations obtained from each model. However, OM_{wb} concentrations (and contributions) estimated using PMF were on average 30% lower than that calculated using the Aethalometer model, and more than 40% lower than that calculated using CMB. Besides uncertainties related to each source apportionment model, these discrepancies are assessed to be mainly due to differences in the conceptual hypotheses made for each model. In other words, these discrepancies raise the issue whether source apportionment studies should estimate the remaining unreacted constituents of primary emissions or the amount of particulate matter that are related to unreacted and to processed primary emissions. In the first case, CMB and Aethalometer modelling studies certainly overestimate POA contributions, due to the loss of SVOM during transport and to the probable accounting by the Aethalometer model of anthropogenic SOA within OM_{wb}. In the second case, AMS-PMF models probably underestimate the impacts of wood burning primary emissions, notably due to the accounting of wood-smoke related OPOA within the OOA factor.

It is also worth mentioning here that the recently-developed Aethalometer model seems to be able to provide satisfactory estimates of the contribution of wood burning emissions to carbonaceous aerosols, even in environments where secondary aerosols cannot be neglected. However, it also appears that this model certainly underestimate OM_{wb} concentrations in relatively clean atmospheres. Further works are moreover still needed in order to investigate the ability of this model to account for wood-smoke-related OPOA and/or SOA.

Finally, based on converging results of this inter-comparison exercise, wood burning OA could reasonably be considered as representing at least 50% of $OM_{PM2.5}$ in Grenoble during the period of study. These results are somehow higher than contributions previously reported for other large European urban centres (see introduction). Moreover, preliminary CMB modelling studies performed on the whole $PM_{2.5}$ fraction (including EC, sulfate, nitrate and ammonium) indicate that biomass burning remains the major source of $PM_{2.5}$ (data not shown). Such high biomass burning contributions have to be related to the importance of residential wood burning emissions in France, which is the first wood consumer country in Europe (with about 7.5 tonnes of oil equivalent per year). Furthermore, the topography of the

Grenoble area prevents any efficient wind-driven dispersion of atmospheric pollutants, and important pollution episodes are often observed there. Public policies dedicated to the reduction of residential wood burning emissions might thus allow a considerable improvement of the air quality during the winter season in this urban centre, as well as in other French/European cities.

Acknowledgements. This work was supported by the Agence gouvernementale De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) under the PRIMEQUAL2 grant no. 0001135 (FORMES program), the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the Institut National des Sciences de l'Univers (INSU). O. F. gratefully acknowledges Ingrid M. Ulbrich (CIRES/University of Colorado) and Valentin Lanz (EMPA, Switzerland) for shared discussions about PMF2.

Edited by: A. S. H. Prevot



The publication of this article is financed by CNRS-INSU.

References

Aiken, A. C., DeCarlo, P. F., Kroll, J. H., et al.: O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry, Environ. Sci. Technol., 12, 4478–4485, 2008.

Alfarra, M. R.: Insights into atmospheric organic aerosols using an aerosol mass spectrometer, PhD Thesis, University of Manchester, 2004.

Allan, J. D., Delia, A. E., Coe, H., et al.: A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from aerodyne aerosol mass spectrometer data, J. Aerosol Sci., 35, 909–922, 2004.

Andreae, M. O. and Gelencsér, A.: Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols, Atmos. Chem. Phys., 6, 3131–3148, doi:10.5194/acp-6-3131-2006, 2006.

Aymoz, G., Jaffrezo, J. L., Chapuis, D., Cozic, J., and Maenhaut, W.: Seasonal variation of PM_{10} main constituents in two valleys of the French Alps, I: EC/OC fractions, Atmos. Chem. Phys., 7, 661–675, doi:10.5194/acp-7-661-2007, 2007.

Arnott, W. P., Hamasha, K., Moosmüller, H., Sheridan, P. J., and Ogren, J. A.: Towards aerosol light-absorption measurements with a 7-wavelength aethatolometer: evaluation with a photoacoustic instrument and a 3-wavelength nephelometer, Aerosol Sci. Tech., 39, 17–29, 2005.

Birch, M. E. and Cary, R. A.: Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, Aerosol Sci. Tech., 25, 221–241, 1996.

Bond, T. C. and Bergstrom, R. W.: Light absorption by carbonaceous particles: an investigative review, Aerosol Sci. Tech., 40, 27–67, 2006.

Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Ghertner, D. A., et al.: Chase studies from in-use New-York city vehicles, Aerosol Sci. Tech., 38, 555–573, 2004.

Caseiro, A., Bauer, H., Schmidl, C., Pio, C. A., and Puxbaum, H.: Wood burning impact on PM_{10} in three Austrian regions, Atmos. Environ., 43, 2186–2195, 2009.

Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., and Putaud, J.-P.: Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol, Atmos. Meas. Tech., 3, 79–89, doi:10.5194/amt-3-79-2010, 2010.

Drewnick, F., Hings, S. S., DeCarlo, P., et al.: A new time-of-flight aerosol mass spectrometer (TOF-AMS) – Instrument description and first field deployment, Aerosol Sci. Tech., 39, 637–658, 2005.

Donahue, N. M., Robinson, A. L., Stanier, C. O., and Pandis, S. N.: Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics, Environ. Sci. Technol., 8, 2635–2643, 2006.

Donahue, N. M., Robinson, A. L., and Pandis, S. N.: Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol, Atmos. Environ., 43, 94–106, 2009.

El Haddad, I., Marchand, N., Dron, J., et al.: Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France, Atmos. Environ., 43, 6190–6198, 2009.

Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Sarda-Estève, R., and Martinon, L.: Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to $PM_{2.5}$ during the winter season in Paris, France, Atmos. Environ., 43, 3640–3644, 2009.

Fine, P. M., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the Southern United States, Environ. Sci. Technol., 36, 1442–1451, 2002.

Fine, P. M., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the Midwestern and Western United States, Environ. Eng. Sci., 21, 387–409, 2004.

Grieshop, A. P., Logue, J. M., Donahue, N. M., and Robinson, A. L.: Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 1: measurement and simulation of organic aerosol evolution, Atmos. Chem. Phys., 9, 1263–1277, doi:10.5194/acp-9-1263-2009, 2009a.

Grieshop, A. P., Donahue, N. M., and Robinson, A. L.: Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 2: analysis of aerosol mass spectrometer data, Atmos. Chem. Phys., 9, 2227-2240, doi:10.5194/acp-9-2227-2009, 2009b.

Hansen, A. D. A., Rosen, H., and Novakov, T.: The Aethalometer – An instrument for the real-time measurement of optical absorption by aerosol particles, Sci. Total Environ., 36, 191–196, 1984.

Hoffer, A., Gelencsér, A., Guyon, P., Kiss, G., Schmid, O., Frank, G. P., Artaxo, P., and Andreae, M. O.: Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols, Atmos. Chem. Phys., 6, 3563–3570, doi:10.5194/acp-6-3563-2006, 2006.

Hoffmann, D., Tilgner, A., Iinuma, Y., and Herrmann, H.: Atmospheric stability of levoglucosan: a detailed laboratory and modeling study, Environ. Scechnol., 44, 694–699, 2010.

Jaffrezo, J. L., Calas, N., and Boucher, M.: Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, Atmos. Environ., 32, 2705–2708, 1998.

Jaffrezo, J.-L., Aymoz, G., Delaval, C., and Cozic, J.: Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps, Atmos. Chem. Phys., 5, 2809–2821, doi:10.5194/acp-5-2809-2005, 2005.

Jeong, C.-H., Hopke, P. K., Kim, E., and Lee, D.-W.: The comparison between thermal-optical transmittance elemental carbon and Aethalometer black carbon measured at multiple monitoring sites, Atmos. Environ., 38, 5193–5204, 2004.

Jeong, C.-H., Evans, G. J., Dann, T., et al.: Influence of biomass burning on wintertime fine particulate matter: Source contribution at a valley site in rural Bristish Columbia, Atmos. Environ., 42, 3684–3699, 2008.

Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., et al.: Evolution of organic aerosols in the atmosphere, Science, 11, 1525–1529, 2009.

Ke, L., Ding, X., Tanner, R. L., Schauer, J. J., and Zheng, M.: Source contributions to carbonaceous aerosols in the Tennessee Valley Region, Atmos. Environ., 39, 8898–8923, 2007.

Kingham, S., Durand, M., Harrison, J., Cavanagh, J., and Epton, M.: Temporal variations in particulate exposure to wood smoke in a residential school environment, Atmos. Environ., 42, 4619–4631, 2008.

Kirchstetter, T. W., Novakok, T., and Hobbs, P. V.: Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon, J. Geophys. Res., 109, D21208, doi:10.1029/2004JD004999, 2004.

Kunit, M. and Puxbaum, H.: Enzymatic determination of the cellulose content of atmospheric aerosols, Atmos. Environ., 30, 1233–1236, 1996.

Lack, D., Cappa, C., Covert, D., et al.: Bias in filter-based aerosol light absorption measurements due to organic aerosol loading: evidence from ambient measurements, Aerosol Sci. Tech., 42, 1033–1041, 2008.

Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., and Prévôt, A. S. H.: Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra, Atmos. Chem. Phys., 7, 1503–1522, doi:10.5194/acp-7-1503-2007, 2007.

Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., et al.: Source attribution of submicron organic aerosols during wintertime inversions by advanced factor analysis of aerosol mass spectra, Environ. Sci. Technol., 42, 214–220, 2008.

Lanz, V. A., Prévôt, A. S. H., Alfarra, M. R., Mohr, C., DeCarlo, P. F., Weimer, S., Gianini, M. F. D., Hueglin, C., Schneider, J., Favez, O., D'Anna, B., George, C., and Baltensperger, U.: Characterization of aerosol chemical composition by aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 9, 24985–25021, doi:10.5194/acpd-9-24985-2009, 2009.

Lee, S., Baumann, K., Schauer, J. J., Sheesley, R. J., Naeher, L. P., Meinardi, S., Blake, D. R., Edgerton, E. S., Russell, A. G., and Clements, M.: Gaseous and Particulate Emissions from Prescribed Burning in Georgia, Environ. Sci. Technol., 23, 9049–9056, 2005.

Lewis, K., Arnott, W. P., Moosmüller, H., and Wold, C. E.: Strong spectral variation of biomass smoke light absorption and single scattering albedo observed with a novel dual-wavelength photoacoustic instrument, J. Geophys. Res., 113, D16203, doi:10.1029/2007JD009699, 2008.

Lewtas, J.: Air pollution combustion emissions: characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects, Mutat. Res. – Rev. Mutat., 636, 95–133, 2007.

Liousse, C., Cachier, H., and Jennings, S. G.: Optical and thermal measurements of black carbon aerosol content in different environments – variation of the specific attenuation cross section, sigma (σ), Atmos. Environ., 27A, 1203–1211, 1993.

Matthew, B. M., Middlebrook, A. M., and Onasch, T. B.: Collection efficiencies in an aerodyne aerosol mass spectrometer as a function of particle phase for laboratory generated aerosols, Aerosol Sci. Tech., 42, 884–898, 2008.

Mattias-Maser, S.: Primary biological aerosol particles: their significance, sources, sampling methods and size distribution in the atmosphere, in: Atmospheric Particles, edited by: Harrison, R. M. and Van Grieken, R., Wiley, West Sussex, UK, 349–368, 1998.

Mohr, C., Huffman, J. A., Cubison, M. J., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Kimmel, J. R., Ulbrich, I. M., Hannigan, M., and Jimenez, J. L.: Characterization of Primary Organic Aerosol Emissions from Meat Cooking, Trash Burning, and Motor Vehicles with High-Resolution Aerosol Mass Spectrometry and Comparison with Ambient and Chamber Observations, Environ. Sci. Technol., 7, 2443–2449, 2009.

NIOSH: Elemental Carbon (Diesel exhaust), in: NIOSH Manual of Analytical Methods, National Institute of Occupational Safety and Health, Cincinnati, OH, 1996.

Nolte, C. G., Schauer, J. J., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Trimethylsilyl Derivatives of Organic Compounds in Source Samples and in Atmospheric Fine Particulate Matter, Environ. Sci. Technol., 20, 4273–4281, 2002.

Paatero, P. and Tapper, U.: Positive matrix factorization: a nonnegative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, Environmetrics, 5, 111–126, 1994.

Park, K., Kittelson, D. B., Zachariah, M. R., and McMurry, P. H.: Measurement of inherent material density of nanoparticle agglomerates, J. Nanopart. Res., 6, 267–272, 2004.

Piot, C., Pissot, N., Mettra, B., El Haddad, I., Marchand, N., Jaffrezo, J.-L., and Besombes, J.-L.: Determination of levoglucosan and its isomers by High Performance Liquid Chromatography – Electrospray Ionization tandem Mass Spectrometry and its application to atmospheric and soils samles, in perparation, 2010.

Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., and Pio, C.: Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the aerosol European background, J. Geophys. Res., 112, D23S05, doi:10.1029/2006JD008114, 2007.

Ricard, V., Jaffrezo, J. L., Kerminen, V. M., Hillamo, R. E., Sillanpää, M., Ruellan, S., Liousse, C., and Cachier, H.: Two years of continuous aerosol measurements in northern Finland, J. Geophys. Res., 107, 409, doi:10.1019/2001JD000952, 2002.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Sources of Fine Organic Aerosol, 4. Particulate Abrasion Products from Leaf Surfaces of Urban Plants, Environ. Sci. Technol., 13, 2700–2711, 1993a.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Sources of Fine Organic Aerosol, 5. Natural-Gas Home Appliances, Environ. Sci. Technol., 13, 2736–2744, 1993b.

Sandradewi, J., Prévôt, A. S. H., Weingartner, E., Schmidhauser, R., Gysel, M., and Baltensperger, U.: A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength, Aethalometer, Atmos. Environ., 42, 101–112, 2008a.

Sandradewi, J., Prévôt, A. S. H., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M. R., Lanz, V. A., Weingartner, E., and Baltensperger, U.: Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter, Environ. Sci. Technol., 42, 3316–3323, 2008b.

Sandradewi, J., Prévót, A. S. H., Alfarra, M. R., Szidat, S., Wehrli, M. N., Ruff, M., Weimer, S., Lanz, V. A., Weingartner, E., Perron, N., Caseiro, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Wacker, L., and Baltensperger, U.: Comparison of several wood smoke markers and source apportionment methods for wood burning particulate mass, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 8, 8091–8118, doi:10.5194/acpd-8-8091-2008, 2008c.

Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Source apportionment of airborne particulate matter using organic tracers, Atmos. Environ., 30, 3837–3855, 1996.

Sheesley, R. J., Schauer, J. J., Zheng, M., and Wang, B.: Sensitivity of molecular marker-based CMB models to biomass burning source profiles, Atmos. Environ., 39, 9050–9063, 2007.

Schneider, J., Weimer, S., Drewnick, F., Borrmann, S., Helas, G., Gwaze, P., Schmid, O., Andreae, M. O., and Kirchner, U.: Mass spectrometric analysis and aerodynamic properties of various types of combustion-related aerosol particles, Int. J. Mass Spectrom., 258, 37–49, 2006.

Schmidl, C., Marr, I. L., Caseiro, A., Kotianová, P., Berner, A., Bauer, H., Kasper-Giebl, A., and Puxbaum, H.: Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions, Atmos. Environ., 42, 126–141, 2008.

Shapiro, E. L., Szprengiel, J., Sareen, N., Jen, C. N., Giordano, M. R., and McNeill, V. F.: Light-absorbing secondary organic material formed by glyoxal in aqueous aerosol mimics, Atmos. Chem. Phys., 9, 2289–2300, doi:10.5194/acp-9-2289-2009, 2009.

Szidat, S., Jenk, T. M., Synal, H.-A., Kalberer, M., Wacker, L., Hajdas, I., Kasper-Giebl, A., and Baltensperger, U.: Contributions of fossil fuel, biomass burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zürich as traced by ^{14}C, J. Geophys. Res., 111, D07206, doi:10.1029/2005JD006590, 2006.

Szidat, S., Prévôt, A. S. H., Sandradewi, J., Alfarra, M. R., Synal, Wacker, L., and Baltensperger, U.: Dominant impact of residential wood burning on particulate matter in Alpine valleys during winter, Geophys. Res. Lett., 34, L05820, doi:10.1029/2006GL028325, 2007.

Turpin, B. J. and Lim, H. J.: Species contribution to $PM_{2.5}$ mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass, Aerosol Sci. Tech., 35, 602–610, 2001.

Ulbrich, I. M., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Worsnop, D. R., and Jimenez, J. L.: Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data, Atmos. Chem. Phys., 9, 2891–2918, doi:10.5194/acp-9-2891-2009, 2009.

Viana, M., Kuhlbusch, T. A. J., Querol, X., et al.: Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of method and results, J. Aerosol Sci., 39, 827–849, 2008.

Weimer, S., Alfarra, M. R., Schreiber, D., Mohr, M., Prévôt, A. S. H., and Baltensperger, U.: Organic aerosol mass spectral signatures from wood-burning emissions: Influence of burning conditions and wood type, J. Geophys. Res., 113, D10304, doi:10.1029/2007JD009309, 2008.

Weimer, S., Mohr, C., Richter, R., Keller, J., Mohr, M., Prévôt, A. S. H., and Baltensperger, U.: Mobile measurements of aerosol number and volume size distributions in an Alpine valley: Influence of traffic versus wood burning, Atmos. Environ., 43, 624–630, 2009.

Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., and Baltensperger, U.: Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of Aethalometers, J. Aerosol Sci., 34, 1445–1463, 2003.

Yang, M., Howell, S. G., Zhuang, J., and Huebert, B. J.: Attribution of aerosol light absorption to black carbon, brown carbon, and dust in China - interpretations of atmospheric measurements during EAST-AIRE, Atmos. Chem. Phys., 9, 2035–2050, doi:10.5194/acp-9-2035-2009, 2009.

Yttri, K. E., Dye, C., Braathen, O.-A., Simpson, D., and Steinnes, E.: Carbonaceous aerosols in Norwegian urban areas, Atmos. Chem. Phys., 9, 2007–2020, doi:10.5194/acp-9-2007-2009, 2009.

Zdráhal, Z., Oliveira, J., Vermeyelen, R., Clayes, M., and Maenhaut, W.: Improved method for quantifying levoglucosan and related monosaccharide anhydrides in atmospheric aerosols and application to samples from urban and tropical locations, Environ. Sci. Technol., 36, 747–753, 2002.

Zhang, Q., Alfarra, M. R., Worsnop, D. R., Allan, J. D., Coe, H., Canagaratna, M. R., and Jimenez, J. L.: Deconvolution and quantification of hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols based on aerosol mass spectrometry, Environ. Sci. Technol., 39, 4938–4952, 2005.

Zheng, M., Cass, G. R., Schauer, J. J., and Edgerton, E. S.: Source apportionment of $PM_{2.5}$ in the southeastern United States using solvent-extractable organic compounds as tracers, Environ. Sci. Technol., 36, 2361–2371, 2002.

Annexe III-3

Effets des régimes de combustion de bois sur les profils des marqueurs

Les profils de combustion de biomasse ne dépendent pas uniquement de l'essence de bois brulé, mais ils sont également influencés par le régime de combustion (Andreae et al., 1998;Fine et al., 2004;Kjallstrand and Olsson, 2004;Schmidl et al., 2008). En effet, le processus de combustion de bois dans un foyer de chauffage domestique n'est pas constant au cours du temps : Il débute par une étape initiale de basse température (*smoldering*) qui dure typiquement quelques minutes durant laquelle toutefois la grande majorité de la masse de $PM_{2.5}$ est émise. Cette étape est suivie par une autre période plus longue de combustion à haute température atteignant 800°C (*flaming*) durant laquelle les émissions particulaires décroissent considérablement (Fine et al., 2004). Ces régimes de combustion n'ont pas exclusivement une incidence sur la quantité totale de particules émises, mais ils influencent aussi significativement la composition chimique de ces particules. Durant l'étape initiale (*smoldering*), l'aérosol est dominé OC contenant des composés polaires à faibles poids moléculaires comme, par exemple, les produits de dégradation thermique de la lignine ou des résines (Andreae et al., 1998). En revanche, la combustion à haute température (*flaming*) favorise la pyrolyse des molécules organiques générant des HAP, de la suie et des cendres inorganique dominées par du potassium hydrosoluble (Andreae et al., 1998;Fine et al., 2004;Kjallstrand and Olsson, 2004;Hoffer et al., 2006). Dans ce contexte, Schmidl et al. (Schmidl et al., 2008) ont clairement démontré que durant l'étape initiale de combustion d'épicéa le ratio levoglucosan/OC est en moyenne égal à 0.260 g g^{-1}, alors que durant l'étape de combustion à haute température, ce ratio est significativement plus faible, compris entre 0.050 g g^{-1} et 0.110 g g^{-1} (Schmidl et al., 2008). Le déroulement du processus de combustion est influencé par beaucoup de paramètres tel le type de bois brulé, l'humidité du bois, l'apport en air et le foyer de combustion utilisé (Fine et al., 2004;Schmidl et al., 2008). En étudiant la combustion de bois dans plusieurs types de foyer, Fine et al. (2004) ont conclue que les poêles à bois favorisent les processus de pyrolyse par rapport aux cheminés aux foyers ouverts. Ils rapportent ainsi des teneurs relatives plus élevées en EC, HAP et levoglucosan pour les combustions ayant lieu dans des poêles à bois modernes (Levo/OC=0.130 g g^{-1} pour les cheminés traditionnelles contre environ 0.240 g g^{-1} pour les poêle à bois, Figure III-5). Ils

constatent, par ailleurs, que l'association des systèmes de traitements des effluents aux poêles à bois tend à augmenter le rapport EC/OC (~0.2 g g^{-1} en moyenne).

(1) Andreae, M. O.; Andreae, T. W.; Annegarn, H.; Beer, J.; Cachier, H.; le Canut, P.; Elbert, W.; Maenhaut, W.; Salma, I.; Wienhold, F. G.; Zenker, T.: Airborne studies of aerosol emissions from savanna fires in southern Africa: 2. Aerosol chemical composition, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D24, 32119-32128, 1998.
(2) Fine, P. M.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Wood Stove Combustion of Prevalent United States Tree Species, Environmental Engineering Science, 6, 705-721, 2004.
(3) Hoffer, A.; Gelencser, A.; Blazso, M.; Guyon, P.; Artaxo, P.; Andreae, M. O.: Diel and seasonal variations in the chemical composition of biomass burning aerosol, Atmospheric Chemistry and Physics, 3505-3515, 2006.
(4) Kjallstrand, J.; Olsson, M.: Chimney emissions from small-scale burning of pellets and fuelwood - examples referring to different combustion appliances, Biomass & Bioenergy, 6, 557-561, 2004.
(5) Schmidl, C.; Marr, I. L.; Caseiro, A.; Kotianová, P.; Berner, A.; Bauer, H.; Kasper-Giebl, A.; Puxbaum, H.: Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions, Atmospheric Environment, 1, 126-141, 2008.

Annexe III-4

Aperçu de la qualité de l'air dans l'environnement Marseillais (2000-2006)

AIII-4.1. Ozone

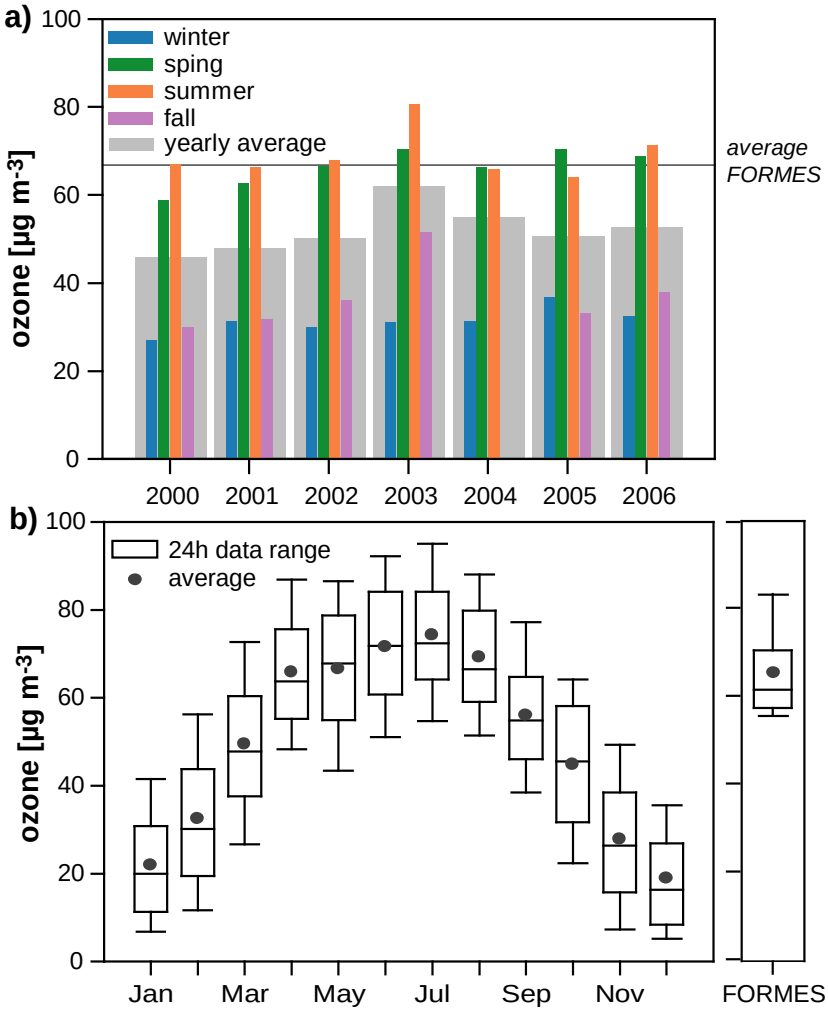


Figure AIII-4 (1) : **a)** Concentrations annuelles et saisonnières en ozone entre 2000 et 2006, sur le site de « cinq avenues » à Marseille. **b)** Cycle annuel de l'ozone sur le même site calculé à partir des concentrations **journalières** sur la période 2000-2006. Les concentrations journalières en ozone enregistrées au cours de la campagne FORMES-2008 sont également représentées.

La figure III-4 (1a) montre les concentrations annuelles et saisonnières en ozone entre 2000 et 2006, sur le site de fond-urbain de « cinq avenues » (station de référence pour AtmoPACA, site de mesure FORMES), à Marseille. Les concentrations annuelles en ozone apparaissent comme stables entre 2000 et 2006 (à l'exception d'une augmentation courant la canicule de l'été 2003), avec des concentrations annuelles moyennes comprises entre 45 et 60 µg m^{-3}. L'ozone montre un cycle annuel typique avec des concentrations maximales au mois de Juillet (concentration journalière moyennes de 74 µg m^{-3}, contre 20 µg m^{-3} au mois de décembre).

AIII-4.2. PM10 et PM2.5

AIII-4.2.1 Distribution spatiale des concentrations de particules

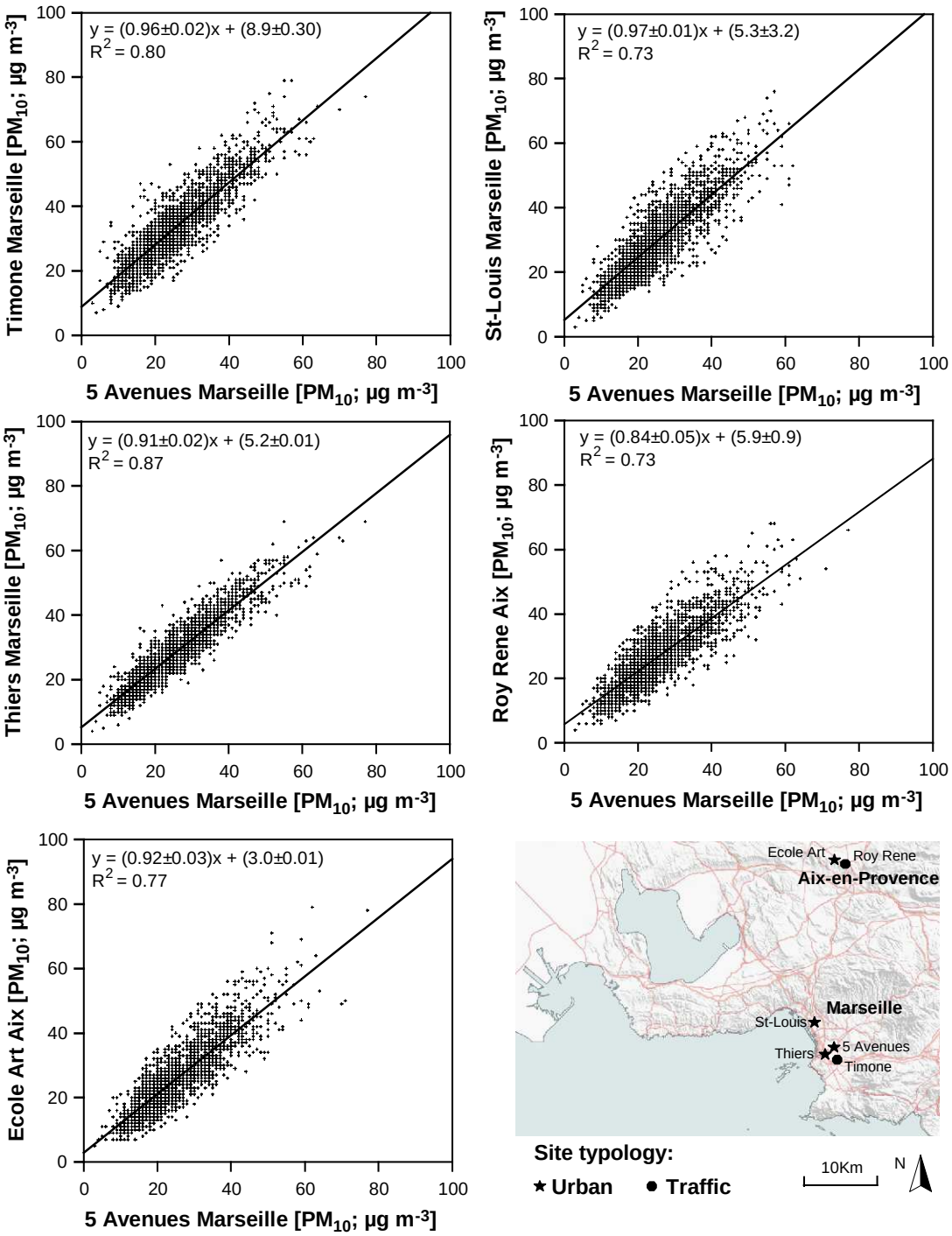


Figure AIII-4 (2) : Comparaison des concentrations journalières en PM_{10} entre le site de référence, « cinq avenues », et cinq autres sites ayant des typologies distinctes (Sites urbains et trafic).

Nous avons comparé les concentrations de PM_{10} observées entre 2000 et 2006 sur le site de « cinq avenues » avec celles observées sur 5 autres sites ayant différentes typologies (figure AIII-4 (2)). Ces sites incluent deux stations de fond-urbain (St-Louis et Thiers), une station

trafic (Timone) à Marseille et une station de fond-urbain (Ecole des arts) et une station trafic (Roy Rene) à Aix-en-Provence, distant d'environ 40 km des stations marseillaises (Figure AIII-4 (2)). On observe une bonne corrélation entre les concentrations de PM_{10} observées sur le site de cinq avenues et celles observées sur les 5 autres sites. Ces corrélations indiquent que les concentrations sur les différents sites sont relativement équivalentes quelque soit la typologie ou la localisation de ce site.

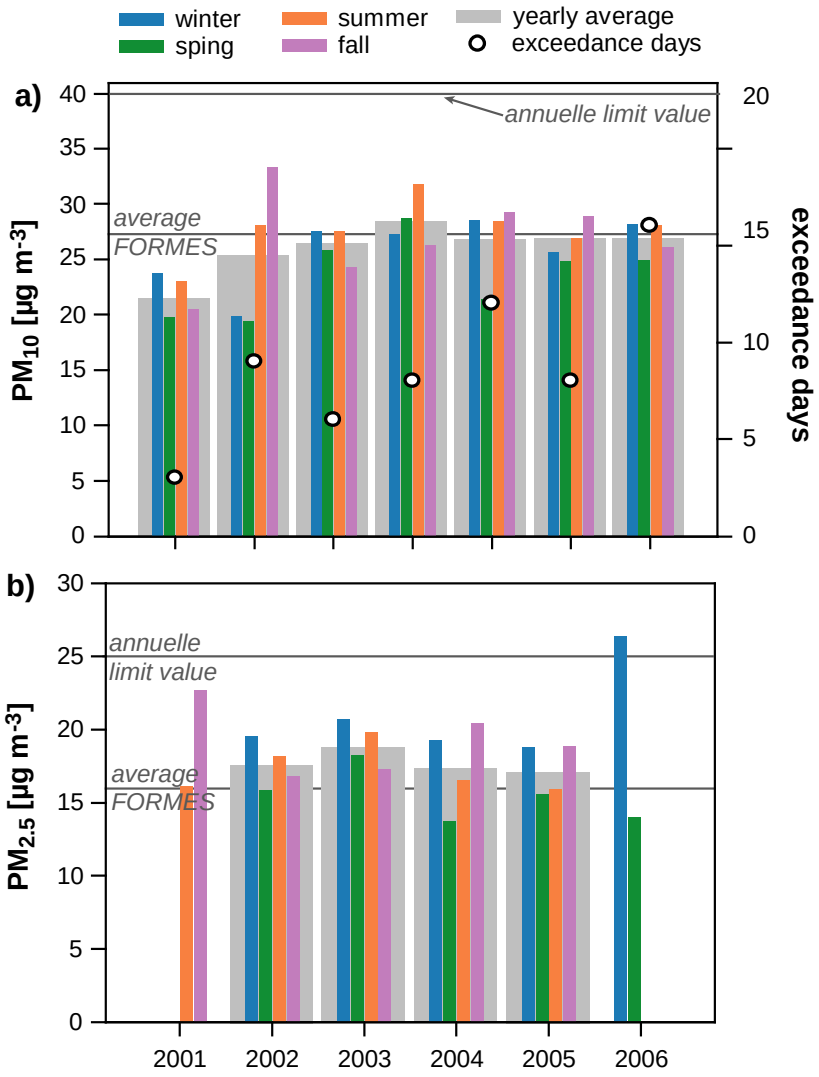


Figure AIII-4 (3) : **a)** Concentrations annuelles et saisonnières en PM_{10} **(a)** et $PM_{2.5}$ **(b)** entre 2000 et 2006, sur le site de « cinq avenues » à Marseille. Les concentrations moyennes enregistrées courant la campagne FORMES-2008 sont également représentées. Les valeurs seuils annuelles sont également montrées pour les PM_{10} (40 µg m^{-3}) et les $PM_{2.5}$ (25 µg m^{-3}). Le nombre annuel de journées de dépassement des seuils réglementaires, 50 µg m^{-3} pour le PM_{10} (2008/50/EC, 2008), est représenté par les points. Ces valeurs ne doivent pas être dépassées plus de 35 jours par ans (2008).

Une part de la corrélation observée au niveau de la Figure III-19 est clairement associée aux conditions météorologiques qui règnent sur l'ensemble de la région. Le fait que les concentrations observées dépendent faiblement de la typologie ou de la localisation du site indique également que la concentration de l'aérosol est peu influencée par les sources locales.

Par conséquent, les concentrations en PM_{10} semblent être dominées principalement par des apports à l'échelle régionale.

AIII-4.2.2. Niveaux de concentrations et variations temporelles

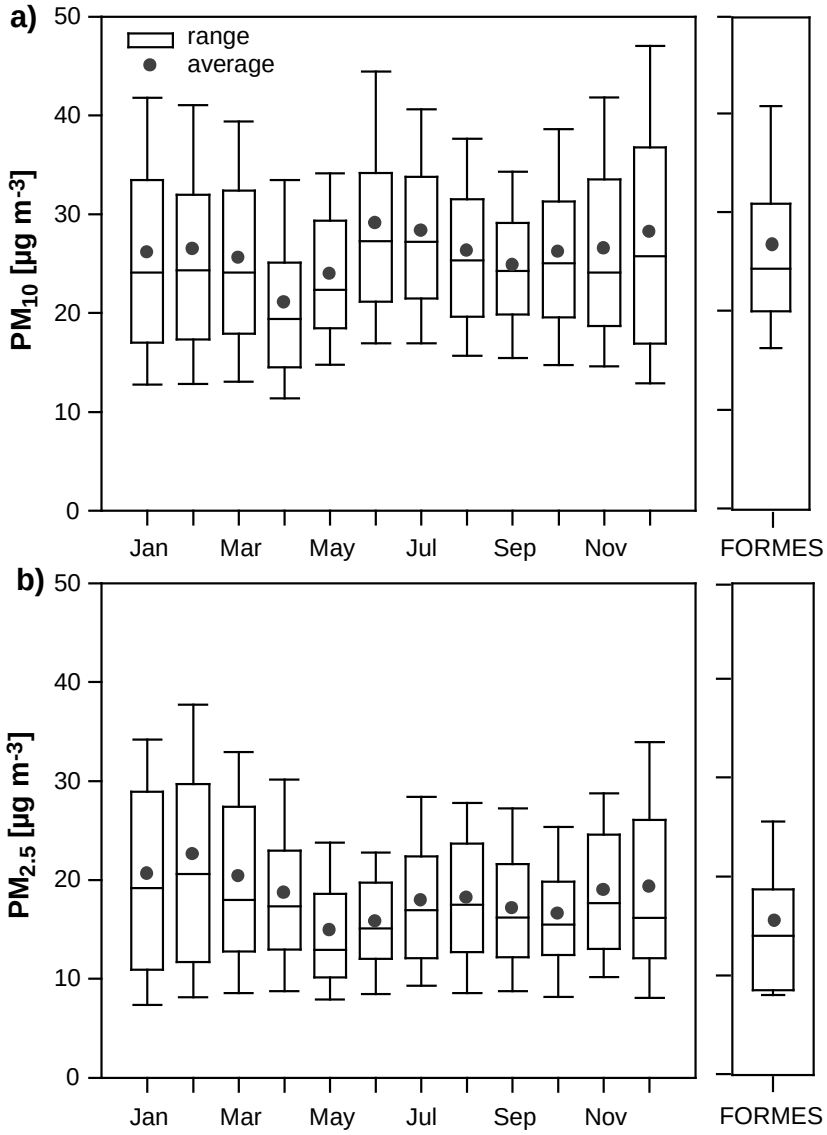


Figure AIII-4 (4) : **a)** Concentrations mensuelles en PM_{10} **(a)** et $PM_{2.5}$ **(b)** calculés à partir des concentrations **journalières** mesurées sur le site de « cinq avenues » à Marseille, entre 2000 et 2006. Les concentrations enregistrées courant la campagne FORMES-2008 sont également représentées.

Comme pour l'ozone, les niveaux annuels de particules PM_{10} et $PM_{2.5}$, présentés figure AIII-4 (3), n'évoluent pas significativement entre les années 2000 et 2006. La concentration annuelle moyenne en PM_{10} (26 µg m^{-3}) est comprise dans l'intervalle de concentrations reportées pour des sites urbains en Europe (24 µg m^{-3} pour Zurich et 55 µg m^{-3} pour Vienne ; Van Dingenen et al., 2004). En revanche, la concentration annuelle moyenne en $PM_{2.5}$ (17 µg m^{-3}) est légèrement inférieure à celles observées sur des sites urbains Européens (19.2 µg m^{-3} pour

Basel et 40 µg m^{-3} pour Bologna (Van Dingenen et al., 2004)). Notons que les valeurs de $PM_{2.5}$ à Marseille sont non corrigées de la fraction volatile.

Contrairement à l'ozone, les PM_{10} et $PM_{2.5}$ ne montrent pas un cycle annuel marqué, comme l'illustre la Figure AIII-4 (4). Toutefois, les deux types de particules montrent des tendances disparates : Les particules PM_{10} montrent des concentrations maximales en périodes estivales (29 µg m^{-3} en juin contre 15 µg m^{-3} en avril) alors que les concentrations de $PM_{2.5}$ sont maximales l'hiver (23 µg m^{-3} en février contre 15 µg m^{-3} en mai).

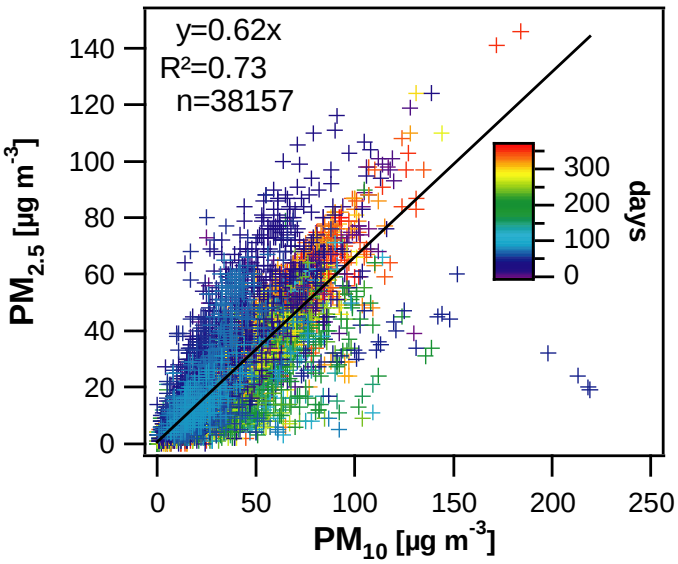


Figure AIII-4 (5) : Concentrations horaires en $PM_{2.5}$ en fonction de celles en PM_{10}, sur la période 2000-2006. Les couleurs des points sont nuancées par les jours de l'année.

La différence entre le comportement des $PM_{2.5}$ et celui des PM_{10} peut être mieux appréhendée en rapportant les concentrations des deux classes de particules l'une en fonction de l'autre (Figure AIII-4 (5)). Le rapport moyen $PM_{2.5}/PM_{10}$ est égal à 0.62, compris dans l'intervalle de rapports caractéristiques de l'aérosol européen (0.57 pour Bern et 0.85 pour Basel (Van Dingenen et al., 2004)). La faible valeur du coefficient de régression entre les deux variables (R^2=0.73, n=38157) confirme que les deux classes de particules montrent des comportements disparates. Les rapports $PM_{2.5}/PM_{10}$ les plus faibles sont observés l'été (points verts au-dessous de la droite, Figure AIII-4 (5)) lorsque les concentrations de PM_{10} sont élevées (Figure AIII-4 (4)), alors que les rapports les plus élevés sont rencontrés l'hiver (points bleus au-dessus de la droite, Figure AIII-4 (5)) lorsque les concentrations de $PM_{2.5}$ sont maximales.

Annexe III-5

Comparaisons des concentrations des principaux marqueurs organiques entre Marseille (été 2008) et Grenoble (hiver 2009)

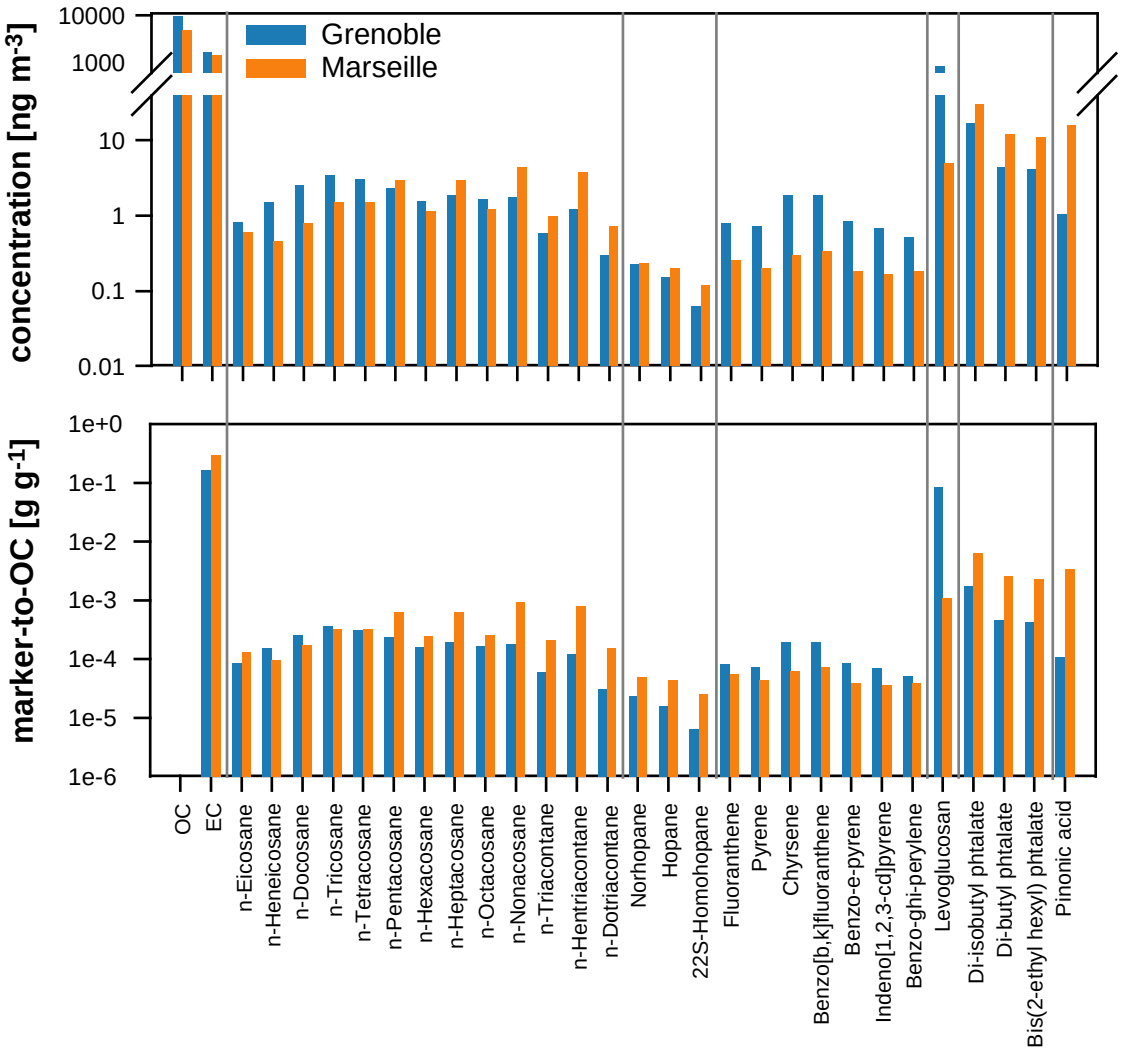


Figure AIII-5 (1) : Comparaison, entre Marseille et Grenoble, des concentrations et des abondances relatives (marker-to-OC) des différents principaux marqueurs organiques.

La figure AIII-5 (1) présente une comparaison des concentrations et abondances relatives des principaux marqueurs organiques mesurés entre Marseille (été 2008) et Grenoble (hiver 2009). Cette simple comparaison apporte déjà une série d'enseignements pertinents quant aux sources de l'aérosol. Ces enseignements peuvent être résumés comme suit :

1) Le levoglucosan est le composé organique prédominant à Grenoble (815 ng m^{-3} en moyenne sur la période contre 5.02 ng m^{-3} à Marseille) indiquant la prépondérance de la combustion de bois ;

2) Les rapports EC/OC de l'aérosol grenoblois (0.16 g g^{-1}) sont sensiblement plus faibles que ceux trouvés à Marseille (0.3 g g^{-1}). Cette différence peut s'expliquer par un impact significatif, à Grenoble, d'une source très riche en OC par rapport à EC (typiquement la combustion de bois) ;

3) Les alcanes linéaires à faible poids moléculaires (C20-C25), caractéristiques des processus de combustion (Simoneit et al., 1990;Rogge et al., 1993;Rogge et al., 1997;Simoneit, 1999), présentent une signature chimique analogue entre Marseille et Grenoble. Les alcanes linéaires à hauts poids moléculaires (C26-C32) présentent, quant à eux, des signatures sensiblement différentes entre ces deux environnements. A Marseille, cette signature montre une prédominance des alcanes à nombre de carbone impaire tandis qu'à Grenoble aucune parité est observée, témoignant d'un apport biogénique significatif à Marseille (Simoneit et al., 1990).

4) Les hopanes, indicateurs des émissions véhiculaires, sont légèrement plus abondants à Marseille.

5) Les concentrations en HAP sont quatre fois plus élevées à Grenoble qu'à Marseille. La quasi-totalité de ces HAP est attribuée par la modélisation CMB à la combustion de bois dans le cas de Grenoble, une source qui contribue très faiblement dans le cas de Marseille.

6) Les esters de phthalates, des additifs amplement utilisés comme plastifiants, présentent des abondances relatives significativement plus élevées à Marseille (par exemple, pour le bis(2-ethylhexyl)phthalate, son abondance relative à Grenoble est de 4.3×10^{-4} g g^{-1} alors qu'à Marseille elle est de 2.3×10^{-3} g g^{-1}). Cette différence est probablement liée à la différence de température entre les deux campagnes. Les phthalates sont, a priori, préférentiellement émis par migration au sein de la matrice polymérique suivie de leur exsudation et leur volatilisation ; processus favorisé quand la température augmente. Cependant on ne peut exclure une source supplémentaire à Marseille. Il existe pour l'heure peu de mesures de ces composés dans l'atmosphère.

7) L'acide pinonique, un marqueur de l'aérosol secondaire biogénique issu de la photo-oxydation de l'α-pinène, est très significativement plus abondant à Marseille (facteur 100), suggérant qu'à Grenoble les processus de formation de SOA biogénique à partir de l'α-pinene sont négligeables. Evidement l'émission de l'α-pinene par la végétation est en hiver très faible, mais l'importance de la combustion de bois dans cet environnement pouvait laisser envisager une présence plus abondante de ces composés secondaires (déjà mis en évidence dans les panaches de combustion de bois.)

(1) Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks., Environmental Science and Technology 4, 636-651, 1993.
(2) Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol .8. Boilers burning No. 2 distillate fuel oil, Environmental Science & Technology, 10, 2731-2737, 1997.
(3) Simoneit, B. R. T.: A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution, Environmental Science and Pollution Research, 3, 159-169, 1999.
(4) Simoneit, B. R. T.; Cardoso, J. N.; Robinson, N.: An Assessment of the Origin and Composition of Higher Molecular-Weight Organic-Matter in Aerosols over Amazonia, Chemosphere, 10-11, 1285-1301, 1990.

Annexe III-5 : Comparaisons des concentrations des principaux marqueurs organiques entre Marseille (été 2008) et Grenoble (hiver 2009)

Annexe III-6

Incertitudes liées aux estimations CMB pour le cas de Marseille (été 2008)

En dehors des incertitudes liées à la représentativité des profils de sources et de la variabilité de ces sources, d'autres sources d'incertitudes peuvent influencer d'une manière implicite les estimations CMB. Ces incertitudes enferment : la contribution de sources primaires inconsidérées, la réactivité des marqueurs organiques et les artefacts de prélèvements.

AIII-6.1. Sources primaires non-considérées

Une contribution significative de sources primaires non-considérées dans le modèle CMB peut engendrer une surestimation de la fraction secondaire considérée dans le CMB comme la fraction non-attribuée aux sources primaires. Le large spectre de composés quantifiés au cours de cette étude permet d'appréhender l'influence de sources primaires autres que celles incluses dans le CMB sans qu'il soit possible, à l'heure actuelle, de proposer une estimation fiable de leur contribution, principalement faute de traceurs spécifiques et/ou de profils représentatifs. La section ci-dessous met en lumière quelques unes de ces sources potentielles.

A - Sources anthropiques primaires

Une série de 4 esters de phtalates, comprenant le dibutyl phtalate, le diisobutyl phtalate, le benzyl butyl phtalate et le bis(2-ethylhexyl)phtalate (BEHP), a été quantifiée dans l'aérosol à Marseille. Ces composés d'origine anthropique, étudiés notamment pour leur effet néfaste sur la santé, sont des additifs amplement utilisés comme plastifiants. Du fait de leur utilisation universelle, ces composés sont ubiquistes dans l'environnement. Pourtant, ils n'ont que rarement été mis en évidence dans l'aérosol (Teil et al., 2006;Wang et al., 2006). A Marseille, ces phtalates constituent la fraction la plus abondante des composés organiques quantifiés (~50 $ng.m^{-3}$), contribuant à 0.7% de la masse de la matière organique.

A l'image du BEHP (figure AIII-6 (1a)), les phtalates sont étroitement corrélés à l'OC, suggérant une source diffuse plutôt qu'une source ponctuelle. La littérature suggère deux processus d'émission des phtalates dans l'environnement : (i) ils sont émis par migration au sein de la matrice polymérique suivie de leur exsudation et leur volatilisation ; dans ce cas, leur taux d'émission augmente avec la température (Staples et al., 1997) (ii) ils peuvent aussi être émis suite à l'incinération de matières plastiques (Simoneit et al., 2005). La figure AIII-6 (1b) présente la variation de la contribution du BEHP à l'OM en fonction de la température.

L'augmentation de la contribution du BEHP à OM en fonction de la température ambiante suggère que le taux d'émission de ce produit augmente avec la température et semble accréditer le premier processus d'émission.

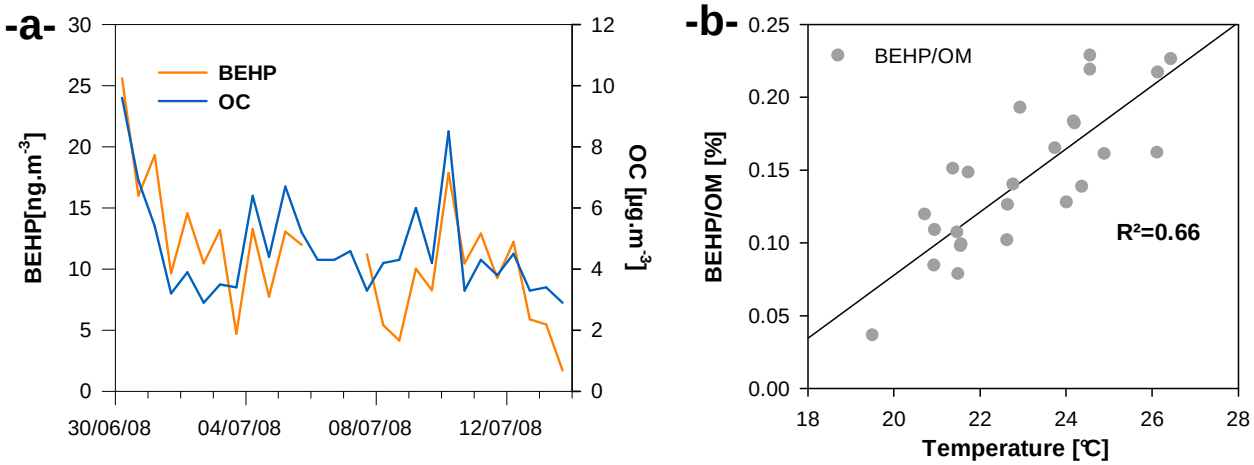


Figure AIII-6 (1) : Variation des esters de phtalates durant la période de mesure. -a- série temporelle du BEHP et de l'OC. -b- contribution du BEHP à OM en fonction de la température.

B - Sources biogéniques primaires

Tableau AIII-6 (1) : Coefficient de corrélation de Pearson (R^2) entre les différents traceurs de l'aérosol biogénique primaire : monosaccarides, disaccarides, alcool de sucres et alcanes biogéniques.

R^2	Glucose	fructose	arabitol	mannitol	sucrose	trehalose	veg. detritus	CMB SOC
glucose	1	**0.64**	0.24	0.15	**0.72**	0.34	0.01	0.02
fructose		1	**0.59**	**0.52**	**0.70**	**0.51**	0.01	0.01
arabitol			1	**0.92**	0.14	0.37	0.02	0.01
mannitol				1	0.10	0.44	0.02	0.01
sucrose					1	0.34	0.01	0.03
trehalose						1	0.01	0.02
alcanes							1	0.21
CMB SOC								1

Récemment, plusieurs études ont montré que les sucres et leurs dérivées constituent une fraction significative de la matière organique particulaire (Ion et al., 2005;Medeiros et al., 2006;Yttri et al., 2007;Kourtchev et al., 2008;Wang et al., 2008). Les auteurs suggèrent comme sources majoritaires les émissions biogéniques directes dont le pollen, les bactéries, les spores, les champignons et la remise en suspension du biotope terrestre. A Marseille, les contributions des sucres à l'OC sont considérablement plus faibles que celles rapportées dans la littérature, ces études étant pour la plupart menées en forêt. Bauer et al., 2008 proposent le mannitol et l'arabitol comme marqueurs pour la quantification de la contribution des spores au carbone organique. En considérant le rapport de OC/(mannitol + arabitol) de 4.5 (Bauer et al., 2008), la contribution des spores peut être estimé à seulement 0.1 % de l'OC.

La faible corrélation entre les différents types de sucres (tableau AIII-6 (1)) suggère que différents processus sont impliqués dans leur émission. Par ailleurs, ces processus apparaissent différents des ceux impliqués dans les émissions des cires vasculaires et des débris végétaux compte tenue la faible corrélation entre les sucres et les alcanes biogéniques. Finalement, les sucres montrent des faibles corrélations avec la fraction du carbone non-attribuée par le CMB aux sources primaires, suggérant que les sources biogéniques responsables de leur émission ne semblent pas influencer fortement cette fraction dernière.

AIII-6.2. Dégradation atmosphérique des marqueurs : Cas des hopanes

Nous avons utilisé une approche ratio-ratio pour examiner la stabilité atmosphérique des hopanes. Les deux hopanes les plus abondants (i.e. norhopane et hopane) sont normalisés par l'EC, un marqueur inerte vis-à-vis de la photo-oxidation atmosphérique et qui partage avec les hopanes un même processus d'émission prédominant, le trafic routier (Robinson et al., 2006;Subramanian et al., 2006). Le rapport entre ces traceurs étant normalement caractéristique de la source considérée, sur la courbe ratio-ratio, une source se présente en tant qu'un simple point (ex : le carré blanc sur la figure AIII-6 (2) qui présente les rapports mesurés dans le tunnel de Marseille). Dans le cas ou les marqueurs examinés sont dominés par la source considérée, les points représentant les données observées sur le site récepteur sont regroupées autour du point représentant la source dominante.

Dans l'exemple ci-dessus, un déficit des 2 hopanes par rapport à EC est observé. Ce déficit peut s'expliquer soit par le mélange de la source véhiculaire avec une autre source émettant de l'EC mais pas d'hopanes, soit par la dégradation des hopanes (l'EC étant inerte).

Afin de distinguer entre ces deux hypothèses, il est nécessaire d'introduire un troisième paramètre. A Marseille, la principale interrogation réside dans la capacité des sources industrielles à modifier sensiblement la signature chimique en hopanes et EC. Les HAP, fortement émis par les activités industrielles, ont donc été introduits en tant de troisième paramètre (figure AIII-6 (2)). Les fortes concentrations en HAP correspondent à des points pour lesquels la signature chimique en EC et hopanes n'est pas modifiée par rapport à celle relative aux émissions véhiculaires. En revanche, le déficit en hopanes est observé pour les masses d'air plus âgées (figure AIII-6 (2b)), caractérisées par de fortes concentrations en ozone, suggérant une dégradation des hopanes par les oxydants atmosphériques.

Cette réactivité partielle des hopanes, qui n'avait pas encore été mise aussi clairement en évidence, transgresse une des hypothèses implicites du CMB, une conséquence étant une

sous-estimation de la contribution de la source véhiculaire. Cette sous-estimation peut être approximativement évaluée en considérant la magnitude de l'appauvrissement des hopanes par rapport à l'EC quantifiée en comparant les ratios hopane-to-EC au niveau de l'aérosol ambiant avec ceux retrouvés à l'émission. Cet appauvrissement est compris entre 1 et 2.5 avec une moyenne de 1.25 (soit 0 à 60% avec une moyenne de 20% des hopanes sont dégradés). Une correction des estimations CMB pour tenir compte de la dégradation des hopanes attribuerait 4% additionnelles de l'OC aux sources véhiculaires (21% au lieu de 17%), ne permettant pas d'expliquer l'importante contribution de la fraction non-attribuée aux sources primaires.

Au même titre que les hopanes d'autres marqueurs organiques (comme le levoglucosan, les HAP et les alcanes) peuvent également présenter une certaine réactivité vis-à-vis des oxydants atmosphérique (Weitkamp et al., 2008a;Weitkamp et al., 2008b;Lambe et al., 2009;Hoffmann et al., 2010), entrainant une sous-estimation des sources primaires par le CMB. Cette sous-estimation ne peut pas être chiffrée, à l'heure actuelle, mais doit être gardée à l'esprit pour l'exploitation des données issues du CMB, particulièrement quand la concentration en ozone est élevée.

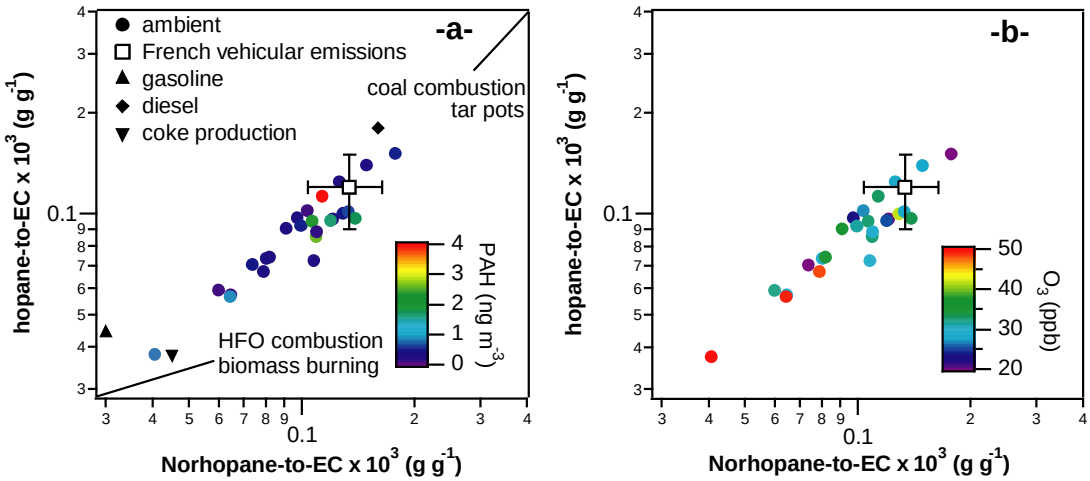


Figure AIII-6 (2) : hopane-to-EC en fonction de norhapane-to-EC au niveau de l'aérosol à Marseille et dans les profils de sources. Les points en (a) sont différenciés par rapport aux concentrations en HAP, des indicateurs des sources industrielles comme la combustion de fuel et la production de coke. Les points en (b) sont différenciés par rapport aux concentrations en ozone, un indicateur de l'activité photochimique.

AIII-6.3. Artefacts de prélèvement

Une autre source d'incertitude influençant implicitement les estimations des sources par le CMB est celle des artefacts de prélèvement qui influent la mesure de l'OC. Il est admis globalement que l'effet net des artefacts est positif, ou en d'autre terme les artefacts

d'adsorption dominent les artefacts de désorption et de volatilisation (Turpin et al., 2000;Subramanian et al., 2004;Bae et al., 2006). En considérant que les marqueurs utilisés ne sont pas assujettis à des artefacts significatifs, une correction des artefacts positifs sur l'OC entrainerais une réduction de la quantité totale de la fraction non-attribuée aux sources primaires. Les artefacts positifs sur le carbone organique à Marseille peuvent être estimés à environ 20% en se basant sur une comparaison des concentrations d'OC mesurées sur des échantillons conventionnels et celles mesurées sur des échantillons prélevés par un préleveur muni du HFAD. En tenant compte de ces artefacts, la contribution de la fraction non-attribuée aux sources primaires serait estimée à environ 58% de l'OC total, au lieu de 78%.

Cependant, il faut, **en premier lieu**, garder à l'esprit que cette correction ne considère que les artefacts positifs et qu'une correction aussi des artefacts négatifs augmenterait la contribution de la fraction non-attribuée aux sources primaires. Il faut noter, **en second lieu**, qu'en générale l'ampleur des artefacts positifs est encore plus importante au niveau des expériences à l'émission lors de la détermination des profils de source (Hildemann et al., 1991;Bae et al., 2006;Lipsky and Robinson, 2006). Donc, une correction des profils de sources tenant en considération ces artefacts réduirait les rapports marqueurs/OC et par la même la fraction de l'OC imputables par le CMB aux sources primaires dans l'aérosol ambiant. Une telle correction engendrerait, de la sorte, une augmentation de la part des sources secondaires. Idéalement, si les magnitudes des artefacts positifs au niveau des profils de sources et au niveau des données ambiantes sont équivalentes, leur effet sur l'estimation de la contribution s'annulerait.

Il apparaît suite à cette discussion que les incertitudes implicites associées à la modélisation CMB ne permettent pas d'expliquer cette fraction importante de carbone non-attribué. Il est en conséquence très probable que la très grande majorité de ce carbone soit d'origine secondaire, c'est-à-dire résultant de transfert gaz-particules suite à des processus de photo oxydation en phase gazeuse.

(1) Bae, M. S.; Schauer, J. J.; Turner, J. R.: Estimation of the monthly average ratios of organic mass to organic carbon for fine particulate matter at an urban site, Aerosol Science and Technology, 12, 1123-1139, 2006.
(2) Bauer, H.; Claeys, M.; Vermeylen, R.; Schueller, E.; Weinke, G.; Berger, A.; Puxbaum, H.: Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores, Atmospheric Environment, 3, 588-593, 2008.
(3) Hildemann, L. M.; Markowski, G. R.; Cass, G. R.: Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol, Environmental Science & Technology, 4, 744-759, 1991.
(4) Hoffmann, D.; Tilgner, A.; Iinuma, Y.; Herrmann, H.: Atmospheric Stability of Levoglucosan: A Detailed Laboratory and Modeling Study, Environmental Science & Technology, 2, 694-699, 2010.
(5) Ion, A. C.; Vermeylen, R.; Kourtchev, I.; Cafmeyer, J.; Chi, X.; Gelencser, A.; Maenhaut, W.; Claeys, M.: Polar organic compounds in rural PM2.5 aerosols from K-puszta, Hungary, during a 2003 summer field campaign: Sources and diel variations, Atmospheric Chemistry and Physics, 1805-1814, 2005.
(6) Kourtchev, I.; Warnke, J.; Maenhaut, W.; Hoffmann, T.; Claeys, M.: Polar organic marker compounds in PM2.5 aerosol from a mixed forest site in western Germany, Chemosphere, 8, 1308-1314, 2008.
(7) Lambe, A. T.; Miracolo, M. A.; Hennigan, C. J.; Robinson, A. L.; Donahue, N. M.: Effective Rate Constants and Uptake Coefficients for the Reactions of Organic Molecular Markers (n-Alkanes, Hopanes, and Steranes) in Motor Oil and Diesel Primary Organic Aerosols with Hydroxyl Radicals, Environmental Science & Technology, 23, 8794-8800, 2009.
(8) Lipsky, E. M.; Robinson, A. L.: Effects of dilution on fine particle mass and partitioning of semivolatile organics in diesel exhaust and wood smoke, Environmental Science & Technology, 1, 155-162, 2006.
(9) Medeiros, P. M.; Conte, M. H.; Weber, J. C.; Simoneit, B. R. T.: Sugars as source indicators of biogenic organic carbon in aerosols collected above the Howland Experimental Forest, Maine, Atmospheric Environment, 9, 1694-1705, 2006.
(10) Robinson, A. L.; Donahue, N. M.; Rogge, W. F.: Photochemical oxidation and changes in molecular composition of organic aerosol in the regional context, Journal of Geophysical Research-Atmospheres, D3, 2006.
(11) Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks., Environmental Science and Technology 4, 636-651, 1993.
(12) Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol .8. Boilers burning No. 2 distillate fuel oil, Environmental Science & Technology, 10, 2731-2737, 1997.
(13) Simoneit, B. R. T.: A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution, Environmental Science and Pollution Research, 3, 159-169, 1999.
(14) Simoneit, B. R. T.; Cardoso, J. N.; Robinson, N.: An Assessment of the Origin and Composition of Higher Molecular-Weight Organic-Matter in Aerosols over Amazonia, Chemosphere, 10-11, 1285-1301, 1990.
(15) Simoneit, B. R. T.; Medeiros, P. M.; Didyk, B. M.: Combustion products of plastics as indicators for refuse burning in the atmosphere, Environmental Science & Technology, 18, 6961-6970, 2005.

(16) Staples, C. A.; Peterson, D. R.; Parkerton, T. F.; Adams, W. J.: The environmental fate of phthalate esters: a literature review. , Chemosphere, 4, 667-749, 1997.
(17) Subramanian, R.; Donahue, N. M.; Bernardo-Bricker, A.; Rogge, W. F.; Robinson, A. L.: Contribution of motor vehicle emissions to organic carbon and fine particle mass in Pittsburgh, Pennsylvania: Effects of varying source profiles and seasonal trends in ambient marker concentrations, Atmospheric Environment, 40, 8002-8019, 2006.
(18) Subramanian, R.; Khlystov, A. Y.; Cabada, J. C.; Robinson, A. L.: Positive and negative artifacts in particulate organic carbon measurements with denuded and undenuded sampler configurations, Aerosol Science and Technology, 27-48, 2004.
(19) Teil, M. J.; Blanchard, M.; Chevreuil, M.: Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France). , Science of the Total Environment 2-3, 212-223, 2006.
(20) Turpin, B. J.; Saxena, P.; Andrews, E.: Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, Atmospheric Environment, 18, 2983-3013, 2000.
(21) Wang, G.; Kawamura, K.; Lee, S.; Ho, K.; Cao, J.: Molecular , Seasonal , and Spatial Distributions of Organic Aerosols from Fourteen Chinese Cities., Environmental Science & Technology 15, 4619-4625, 2006.
(22) Wang, W.; Wu, M. H.; Li, L.; Zhang, T.; Liu, X. D.; Feng, J. L.; Li, H. J.; Wang, Y. J.; Sheng, G. Y.; Claeys, M.; Fu, J. M.: Polar organic tracers in PM2.5 aerosols from forests in eastern China, Atmospheric Chemistry and Physics, 24, 7507-7518, 2008.
(23) Weitkamp, E. A.; Hartz, K. E. H.; Sage, A. M.; Donahue, N. M.; Robinson, A. L.: Laboratory measurements of the heterogeneous oxidation of condensed-phase organic molecular makers for meat cooking emissions, Environmental Science & Technology, 14, 5177-5182, 2008a.
(24) Weitkamp, E. A.; Lambe, A. T.; Donahue, N. M.; Robinson, A. L.: Laboratory Measurements of the Heterogeneous Oxidation of Condensed-Phase Organic Molecular Makers for Motor Vehicle Exhaust, Environmental Science & Technology, 21, 7950-7956, 2008b.
(25) Yttri, K. E.; Dye, C.; Kiss, G.: Ambient aerosol concentrations of sugars and sugar-alcohols at four different sites in Norway, Atmospheric Chemistry and Physics, 4267-4279, 2007.

Annexe III-7

Supplementary information for:

Primary sources of PM2.5 particles in an industrial Mediterranean city, Marseille

Imad El Haddad[1]*, Nicolas Marchand[1], Henri Wortham[1], Christine Piot[2,3], Jean-Luc Besombes[2], Julie Cozic[3], Catherine Chauvel[4], Alexandre Armengaud[5], Dominique Robin[5] and Jean-Luc Jaffrezo[3]

[1] Universités d'Aix-Marseille-CNRS, UMR 6264: Laboratoire Chimie Provence, Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, Marseille, F-13331, France

[2] Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université Savoie-Polytech'Savoie, Chambéry, France

[3] Université Joseph Fourier-Grenoble 1-CNRS, UMR 5183, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, Saint Martin d'Hères, F-38402, France

[4] Université Joseph Fourier-Grenoble 1-CNRS, UMR 5025, Laboratoire de Geodynamique des Chaines Alpines, BP 53, Grenoble, F-38048, France

[5] Regional Network for Air Quality Monitoring (ATMO-PACA), 146 rue Paradis 13006 Marseille, France

*Corresponding author:

Université Aix-Marseille I, II, III, CNRS UMR 6264

Laboratoire Chimie Provence (LCP)

Saint Charles Campus (Case 29)

3 Place Victor Hugo, 13331 Marseille

Tel: +33 4 91 10 65 90

Fax: +33 4 91 10 63 77

Email : IMAD.El-Haddad@etu.univ-provence.fr

Table S1: average, min and max concentrations [µg m^{-3}] of $PM_{2.5}$ components measured during the sampling period.

	Average	**Min**	**Max**
$PM_{2.5}$	15.565	6.917	33.167
OC	4.668	2.900	9.600
EC	1.342	0.700	3.400
WSOC	2.164	1.231	4.196
NH_4^+	1.108	0.289	2.197
K^+	0.093	0.042	0.193
Mg^{2+}	0.025	0.012	0.041
Na^+	0.048	<dl	0.175
Cl^-	0.072	0.010	0.263
NO_3-	0.622	0.300	1.833
SO_4^{2-}	3.924	0.529	9.438

Table S2: average, min and max concentrations [ng m^{-3}] of elements measured during the sampling period.

Elements	Average	Min	Max	Elements	Average	Min	Max
Na	101.31	27.55	207.7	Sb	1.14	0.3	5.61
Mg	19.52	3.2	73.66	Cs	0.04	<dl	0.22
Al	34.72	8.47	115.45	Ba	0.86	0.38	1.58
Ca	62.1	14.26	113.53	La	0.12	0.03	0.43
V	7.18	0.77	22.72	Ce	0.09	0.02	0.27
Cr	5.4	0.70	13.41	Pr	0.005	<dl	0.01
Mn	1.41	0.27	5.14	Nd	0.01	<dl	0.05
Fe	52.77	14.55	131.42	Sm	<dl	<dl	<dl
Co	0.15	0.04	0.5	Eu	<dl	<dl	<dl
Ni	5.08	1.85	13.3	Tb	<dl	<dl	<dl
Cu	3.29	0.5	7.27	Gd	<dl	<dl	<dl
Zn	10.55	0.84	45.71	Dy	<dl	<dl	<dl
Ga	0.02	0.01	0.05	Ho	<dl	<dl	<dl
As	2.17	1.34	2.93	Er	<dl	<dl	<dl
Se	<dl	<dl	<dl	Yb	<dl	<dl	<dl
Rb	0.3	0.07	0.81	Lu	<dl	<dl	<dl
Sr	0.41	0.16	1.58	Hf	<dl	<dl	<dl
Y	0.01	<dl	0.04	Ta	0.01	<dl	0.04
Zr	0.21	0.03	2.42	W	0.13	0.03	0.44
Nb	<dl	<dl	<dl	Tl	0.03	<dl	0.11
Mo	1.63	0.11	9.08	Pb	2.4	0.57	8.85
Cd	0.05	0.01	0.26	Th	<dl	<dl	<dl
Sn	<dl	<dl	<dl	U	0.01	<dl	0.05

Table S3: average, min and max concentrations [ng m^{-3}] of organic compounds measured during the sampling period.

Compounds	Average	Min	Max	Compounds	Average	Min	Max
n-nonadecane	0.08	<dl	0.28	n-octacosane	1.19	0.48	2.07
n-eicosane	0.60	0.10	2.00	n-nonacosane	4.44	1.48	10.10
n-heneicosane	0.45	<dl	0.99	n-triacontane	0.90	0.27	1.63
n-docosane	0.80	0.36	1.19	n-hentriacontane	3.79	1.35	7.93
n-tricosane	1.51	0.81	2.47	n-dotriacontane	0.72	0.13	1.32
n-tetracosane	1.51	0.78	2.31	n-tritriacontane	1.58	<dl	4.25
n-pentacosane	2.99	1.72	4.62	n-tetratriacontane	0.61	<dl	3.46
n-hexacosane	1.15	0.51	2.08	n-pentatriacontane	0.24	<dl	0.91
n-heptacosane	2.96	1.08	5.94	n-hexatriacontane	0.06	<dl	0.91
fluoranthene	0.26	0.01	1.12	benzo-e-pyrene	0.18	0.02	0.81
acephenanthrene	0.03	<dl	0.09	benzo-a-pyrene	0.14	0.01	0.85
pyrene	0.20	0.03	0.67	indeno[1,2,3-cd] fluoranthene	0.06	<dl	0.21
benzo[a]anthracene	0.16	0.02	1.19	indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.17	0.02	0.84
chyrsene/triphenylene	0.29	0.07	1.17	dibenzoanthracene	0.08	<dl	0.55
benzo[b,k]fluoranthene	0.34	0.05	1.69	benzo-ghi-perylene	0.18	0.02	0.66
benzo[j]fluoranthene	0.03	<dl	0.21				
20R+S,5α(H),14β(H),17β(H)-cholestane	0.09	0.04	0.15	20R+S-5α(H)-14β(H)-17β(H)-ergostane	0.10	0.04	0.29
20R,5α(H),14α(H),17α(H)-cholestane	0.10	0.06	0.18	20R+S-5α(H)-14β(H)-17β(H)-stigmastane	0.13	0.06	0.37
trisnorneohopane	0.04	0.01	0.08	17α(H)-21β(H)-22R-homohopane	0.09	0.03	0.18
17α(H)-trisnorhopane	0.04	0.01	0.10	17α(H)-21β(H)-22S-bishomohopane	0.09	<dl	0.19
17α(H)-21β(H)-norhopane	0.23	0.12	0.61	17α(H)-21β(H)-22R-bishomohopane	0.06	<dl	0.13
17α(H)-21β(H)-hopane	0.20	0.09	0.55	17α(H)-21β(H)-22S-trishomohopane	0.03	<dl	0.18
17α(H)-21β(H)-22S-homohopane	0.12	0.05	0.26	17α(H)-21β(H)-22R-trishomohopane	0.02	<dl	0.11
di-isobutyl phtalate	24.20	6.79	69.45	benzyl butyl phtalate	0.72	0.11	3.85
di-butyl phtalate	12.23	2.80	30.29	bis(2-ethyl hexyl) phtalate	10.85	1.79	25.58
cholesterol	0.41	0.13	3.32	stigmasterol	0.10	<dl	0.18
campesterol	0.09	<dl	0.13	β-sitosterol	0.25	<dl	0.98
palmitic acid	24.88	4.61	66.88	oleic acid	0.78	0.09	6.19
stearic acid	9.12	1.17	19.68	linoleic acid	1.77	0.06	12.70
1,2-phtalic acid	2.66	0.29	8.17	1,4-phtalic acid	0.68	0.09	4.16
1,3-phtalic acid	0.20	0.04	1.08				
D-fructose α	0.26	<dl	1.16	D-mannose α	<dl	<dl	<dl
D-fructose β	0.32	<dl	1.60	D-mannose β	<dl	<dl	<dl
D-galactose α	<dl	<dl	<dl	D-glucose α	2.40	<dl	15.54
D-galactose β	<dl	<dl	<dl	D-glucose β	2.38	<dl	11.98
D-arabitol	0.51	<dl	2.40	D-mannitol	0.45	<dl	2.39
sucrose	0.98	<dl	7.91	trehalose	0.10	<dl	0.57
galactosan	0.25	<dl	1.12	levoglucosan	5.02	0.26	18.70
mannosan	0.38	<dl	1.96				

Table S3: continues.

Compounds	Average	Min	Max	Compounds	Average	Min	Max
vanillin	0.26	<dl	1.28	3-guaiacylpropanol	0.01	<dl	0.04
acetovanillone	0.14	<dl	0.51	vanillic acid	0.16	<dl	0.40
coniferyl aldehyde	0.07	<dl	0.25				
syringalaldehyde	0.14	<dl	0.51	3-syringyllpropanol	<dl	<dl	<dl
acetosyringone	0.39	<dl	0.39	synapyl aldehyde	0.09	<dl	0.32
propionyl syringol	<dl	<dl	<dl	syringic acid	0.08	<dl	0.30
syringyl acetone	<dl	<dl	<dl	homosyringic acid	<dl	<dl	<dl
abietic acid	<dl	<dl	<dl				
glyceric acid	0.39	<dl	1.73				
2-methylglyceric acid	1.80	0.03	5.90	2-methylerythritol	1.34	0.02	9.20
2-methylthreitol	0.55	<dl	3.50		0.00	0.00	0.00
3-hydroxyglutaric acid	3.50	0.26	14.00	3-isopropylglutaric acid	1.73	0.16	6.15
3-(2-hydroxyethyl)-2,2-dimethylcyclobutane carboxylic acid	0.43	0.13	1.10	3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic	5.01	0.33	17.93
3-hydroxy-4,4-dimethylglutaric acid	0.95	<dl	2.20	pinonic acid	15.18	1.63	34.46
3-acetylglutaric acid	2.40	0.30	7.30	pinic acid	4.50	0.80	11.68
3-acetyladipic acid	0.98	0.17	2.80				
β-caryophyllenic acid	0.27	<dl	1.10				
3-carboxyheptanedioic acid	0.83	0.16	2.20				
oxalic acid	82.20	35.70	322.00				

Table S4: Set of markers and source profiles injected in the CMB model

Markers	**Profiles**	
	Sources	**References**
EC, V, Ni , Pb, n-heptacosane, n-octacosane, n-nonacosane, n-triacontane, n-hentriacontane, n-dotriacontane, benzo[b,k]fluoranthene, benzo[e]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, benzo-ghi-perylene, 17α(H)-21β(H)-norhopane, 17α(H)-21β(H)-hopane, 17α(H)-21β(H)-22S-homohopane and levoglucosan	Vehicular emissions	El Haddad et al. (2009)
	Biomass burning	Fine et al., (2002)
	Natural gas combustion	Rogge et al. (1993a)
	Vegetative detritus	Rogge et al. (1993b)
	Metallurgical coke production	Weitkamp et al. (2005)
	HFO combustion/Shipping	Agrawal et al. (2008)
	Steel manufacturing	Tsai et al. (2007)

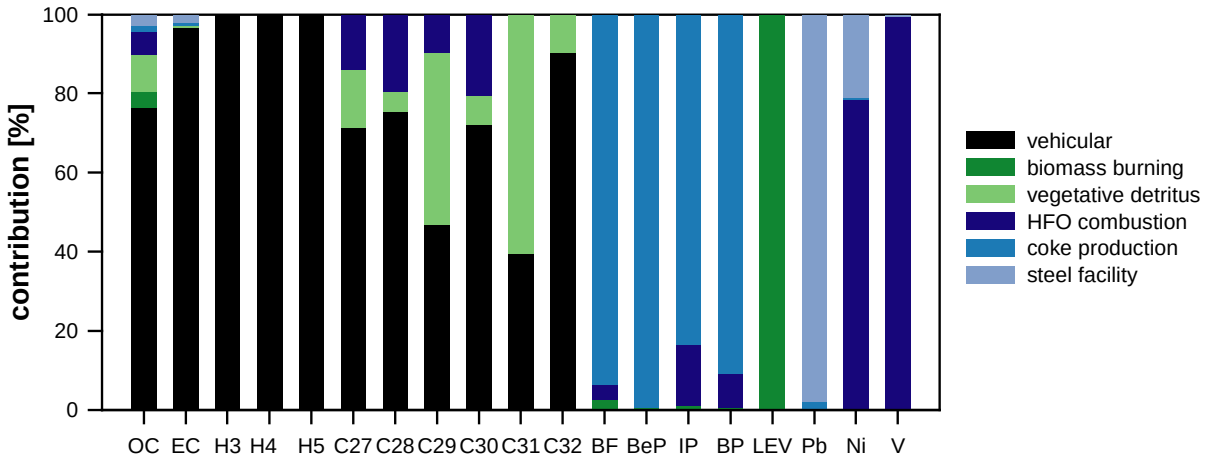


Figure S1: Average contributions of primary sources to markers included in the CMB model. For the OC, the contributions of different primary sources are normalized to total primary fraction of OC. These results are in total agreement with the preliminary PCA (Figure 2) performed in section 3.2. EC, hopanes and even carbon number n-alkanes are dominated by vehicular emissions. Odd carbon number n-alkanes are dominated by vehicular emissions. PAH and heavy metals (Pb, Ni and V) are dominated by industrial processes.

Table S5: comparison between concentrations [ng m^{-3}] of sugars and sugar derivatives in Marseille and those obtained in other sites.

sugars and sugar alcohols	Potential sources[c]	This study[d]	K-puszta forest summer[e]	western Germany forest summer[f]	Norway urban background fall[g]	Eastern China forests summer[h]	Howland forest, USA[i]		
							spring	summer	fall
glucose	lichens, soil biota, pollen, fungi, bacteria, viruses, biomass burning.	4.78 (<0.05-27.5)	ND	16.4	7.20	20.4	28.7	9.75	26.2
fructose	lichens, soil biota, pollen.	0.57 (<0.05-2.71)	ND	10.9	3.30	6.17	4.33	0.37	0.93
arabitol	fungal spores	0.51 (<0.05-2.40)	4.80	15.2	1.00	6.36	2.35	2.65	4.97
mannitol	fungal spores	0.45 (<0.05-2.39)	5.30	13.5	1.60	13.2	3.35	3.65	7.43
sucrose	pollen, soil biota	0.98 (<0.05-7.91)	ND	ND	15.0	ND	2.43	<DL	<DL
trehalose	yeast, bacteria, fungi	0.11 (<0.05-0.57)	ND	ND	5.30	ND	6.88	6.27	14.7
n-alkanes (C23-C34)	anthropogenic and biogenic sources	25.8 (6.20-33.2)	ND	ND	ND	ND	2.27	3.15	2.1
biogenic n-alkanes (C23-C34)[a]	vegetative detritus	12.4 (4.41-27.5)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
total OC[b]		4.7 (2.9-9.6)	4.2	4.6	ND	5.5	ND	ND	ND
Modern OC		3.2 (2.1-6.2)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND: not determined
<DL: < detection limit. Galactose and mannose were not detected.
a Sum of biogenic linear alkanes determined according to Simoneit et al., 1991
b OC [µg.m^{-3}] measured by NIOSH method
c references: (Ion et al., 2005;Medeiros et al., 2006;Yttri et al., 2007;Bauer et al., 2008;Kourtchev et al., 2008;Wang et al., 2008)
d mean value (min-max)
e (Ion et al., 2005) ($PM_{2.5}$ median value)
f (Kourtchev et al., 2008) ($PM_{2.5}$ mean value)
g (Yttri et al., 2007) ($PM_{2.5}$ mean value)
h (Wang et al., 2008) ($PM_{2.5}$ mean value for 4 sites)
I (Medeiros et al., 2006) (Bulk aerosol mean value for each season; for the summer value the biomass burning episodes were not considered in the calculation of the mean).

References

Agrawal, H., Welch, W. A., Miller, J. W., and Cocker, D. R.: Emission measurements from a crude oil tanker at sea; Environ. Sci. Technol., 42, 7098-7103, 2008.

Bauer, H.; Claeys, M.; Vermeylen, R.; Schueller, E.; Weinke, G.; Berger, A.; Puxbaum, H.: Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores; Atmosph. Environ., 3, 588-593, 2008.

El Haddad, I., Marchand, N., Dron, J., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Wortham, H., Jaffrezo, J. L., Baduel, C., Voisin, D., Besombes, J. L., and Gille, G.: Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France; Atmos. Environ., 43, 6190-6198, 2009.

Fine, P. M., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Woods Grown in the Southern United States; Environ. Sci. Technol., 36, 1442-1451, 10.1021/es0108988, 2002.

Ion, A. C.; Vermeylen, R.; Kourtchev, I.; Cafmeyer, J.; Chi, X.; Gelencser, A.; Maenhaut, W.; Claeys, M.: Polar organic compounds in rural PM2.5 aerosols from K-puszta, Hungary, during a 2003 summer field campaign: Sources and diel variations; Atmos. Chem. Phys., 1805-1814, 2005.

Kourtchev, I.; Warnke, J.; Maenhaut, W.; Hoffmann, T.; Claeys, M.: Polar organic marker compounds in PM2.5 aerosol from a mixed forest site in western Germany; Chemosphere, 8, 1308-1314, 2008.

Medeiros, P. M.; Conte, M. H.; Weber, J. C.; Simoneit, B. R. T.: Sugars as source indicators of biogenic organic carbon in aerosols collected above the Howland Experimental Forest, Maine; Atmos. Environ., 9, 1694-1705, 2006.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Sources of Fine Organic Aerosol .4. Particulate Abrasion Products from Leaf Surfaces of Urban Plants; Environ. Sci. Technol., 27, 2700-2711, 1993a.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Sources of Fine Organic Aerosol .5. Natural-Gas Home Appliances; Environ. Sci. Technol., 27, 2736-2744, 1993b.

Tsai, J.-H., Lin, K.-H., Chen, C.-Y., Ding, J.-Y., Choa, C.-G., and Chiang, H.-L.: Chemical constituents in particulate emissions from an integrated iron and steel facility; J. Hazard Mater, 147, 111-119, 2007.

Wang, W.; Wu, M. H.; Li, L.; Zhang, T.; Liu, X. D.; Feng, J. L.; Li, H. J.; Wang, Y. J.; Sheng, G. Y.; Claeys, M.; Fu, J. M.: Polar organic tracers in PM2.5 aerosols from forests in eastern China; Atmos. Chem. Phys., 24, 7507-7518, 2008.

Weitkamp, E. A., Lipsky, E. M., Pancras, P. J., Ondov, J. M., Polidori, A., Turpin, B. J., and Robinson, A. L.: Fine particle emission profile for a large coke production facility based on highly time-resolved fence line measurements; Atmos. Environ., 39, 6719-6733, 2005.

Yttri, K. E.; Dye, C.; Kiss, G.: Ambient aerosol concentrations of sugars and sugar-alcohols at four different sites in Norway; Atmos. Chem. Phys., 4267-4279, 2007.

Annexe III-8

Supplementary information for:

Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille

Imad El Haddad[1]*, Nicolas Marchand[1], Brice Temime-Roussel[1], Henri Wortham[1], Christine Piot[2,3], Jean-Luc Besombes[2], Christine Baduel[3], Didier Voisin[3], Alexandre Armengaud[4], Jean-Luc Jaffrezo[3]

[1] Universités d'Aix-Marseille-CNRS, UMR 6264: Laboratoire Chimie Provence, Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, Marseille, F-13331, France

[2] Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université Savoie-Polytech'Savoie, Chambéry, France

[3] Université Joseph Fourier-Grenoble 1-CNRS, UMR 5183, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, Saint Martin d'Hères, F-38402, France

[4] Regional Network for Air Quality Monitoring (ATMO-PACA), 146 rue Paradis 13006 Marseille, France

*Corresponding author

Universités Aix-Marseille I, II, III, CNRS UMR 6264

Laboratoire Chimie Provence (LCP)

Saint Charles Campus (Case 29)

3 Place Victor Hugo, 13331 Marseille

Tel : +33 4 91 10 65 90

Fax : +33 4 91 10 63 77

Email : IMAD.El-Haddad@etu.univ-provence.fr

Notations

2-MGA : 2-methylglyceric acid
2-MT1 : 2-methylthreitol
2-MT2 : 2-methylerythritol
2-MT : 2-methyltetrols (sum of 2-MT1 and 2-MT2)
A1 : 3-hydroxyglutaric acid
A2 : 3-(2-hydroxyethyl)-2,2-dimethylcyclobutane carboxylic acid
A3 : 3-hydroxy-4,4-dimethylglutaric acid
A4 : 3-acetylglutaric acid
A5 : 3-acetyladipic acid
A6 : 3-isopropylglutaric acid
A7 : 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic
BSOA : Biogenic Secondary Organic Aerosol
BSOC : Biogenic Secondary Organic Carbon
BSTFA : N,O-bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide
C : β-caryophyllenic acid
CI : Chemical Ionization
CMB : Chemical Mass balance
CMB-SOC : CMB unapportioned OC (mostly from secondary origin)
EC : Elemental Carbon
EI : Electron Ionization
f_c : Contemporary Fraction
f_f : Fossil Fraction
f_m : Modern Fraction
f_{SOC} : marker based approach established by Kleindienst et al., 2007 for the apportionment of SOC derived from specific hydrocarbons
HULIS : HUmic LIke Substances
$HULIS_{WS}$: Water Soluble HUmic LIke Substances
$HULIS_T$: Total HUmic LIke Substances
iEPOX : isoprene dihydroxyperoxide
iRO_2 : isoprene hydroxyperoxy radicals
iROOH : isoprene hydroxyhydroperoxides
L : 3-carboxyheptanoic acid
MACR : methacrolein
MD : Molecular Weight of TMS Derivatives
MVK : methylvinylketone
MW : Molecular Weight
OA : Organic Aerosol
OC : Organic Carbon
OM : Organic Matter

OOA : Oxygenated Organic Aerosol derived from AMS/PMF analysis

OPOA : Oxidized Primary Organic Aerosol

Other SOC : OC fraction that is not attributed to traditional BSOC or to POC

PA : pinic acid

PC_C : Primary Contemporary Carbon

PC_F : Primary Fossil Carbon

PM : Particulate Matter

POA : Primary Organic Aerosol

POC : Primary Organic Carbon

POC_C : Primary Contemporary Organic Carbon

POC_F : Primary Fossil Organic Carbon

PNA : pinonic acid

RT : Retention time

SOA : Secondary Organic Aerosol

SOC : Secondary Organic Carbon

SOC_C : Secondary Contemporary Organic Carbon

SOC_F : Secondary Fossil Organic Carbon

TC_C : Total Contemporary Carbon

TC_F : Total Fossil Carbon

TEOM-FDMS : Tapered Element Oscillating Microbalance – Filter Dynamic Measurement System

TMS : trimethylsilyl

TOC : Total Organic Carbon

Traditional BSOC : sum of BSOC derived from isoprene, α-pinene and β-caryophyllene estimated using f_{SOC} approach

VOC : Volatile Organic Compounds

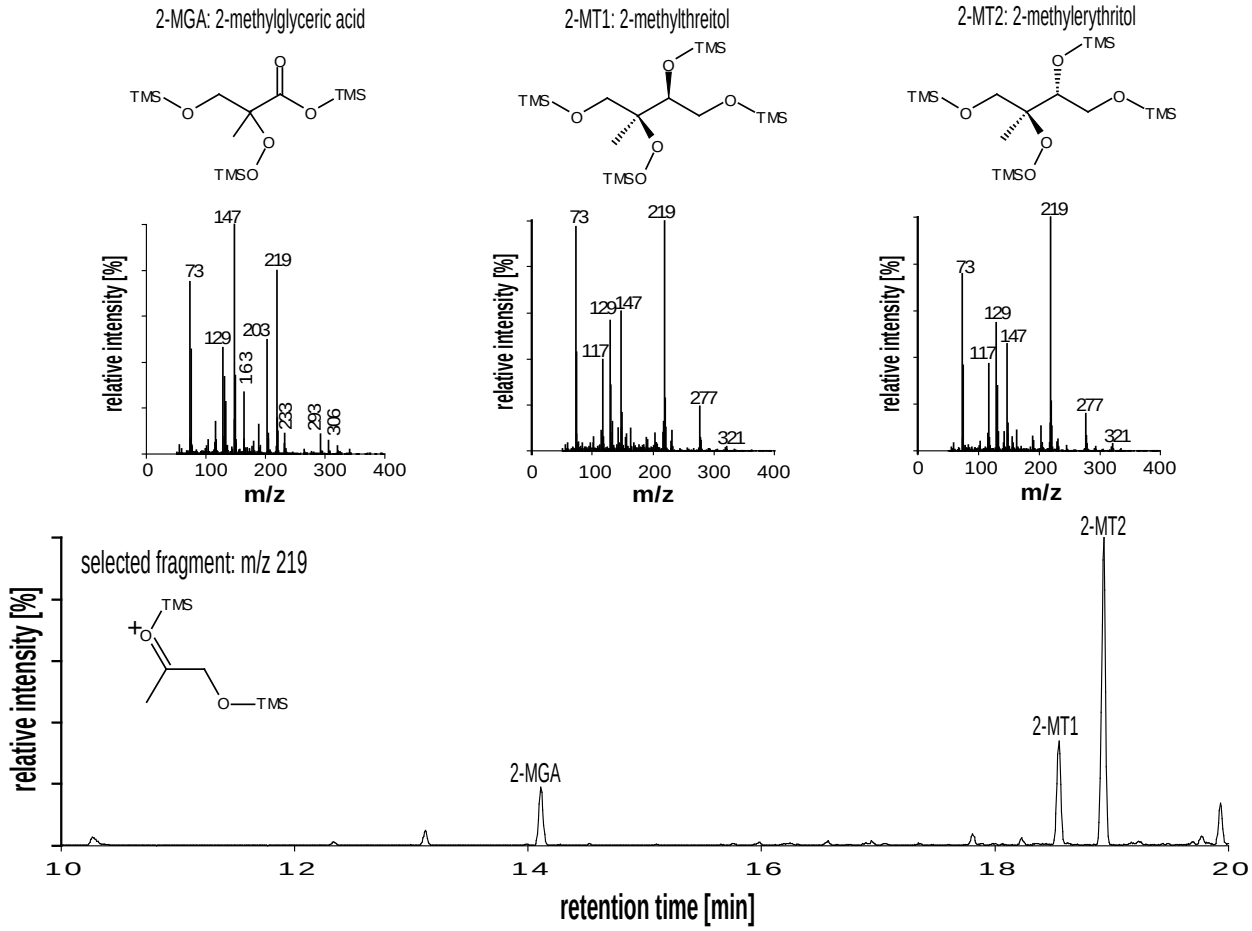


Figure S1: GC-MS chromatogram (selected ion: m/z 219) of BSTFA derivatives of isoprene SOC markers in ambient $PM_{2.5}$.

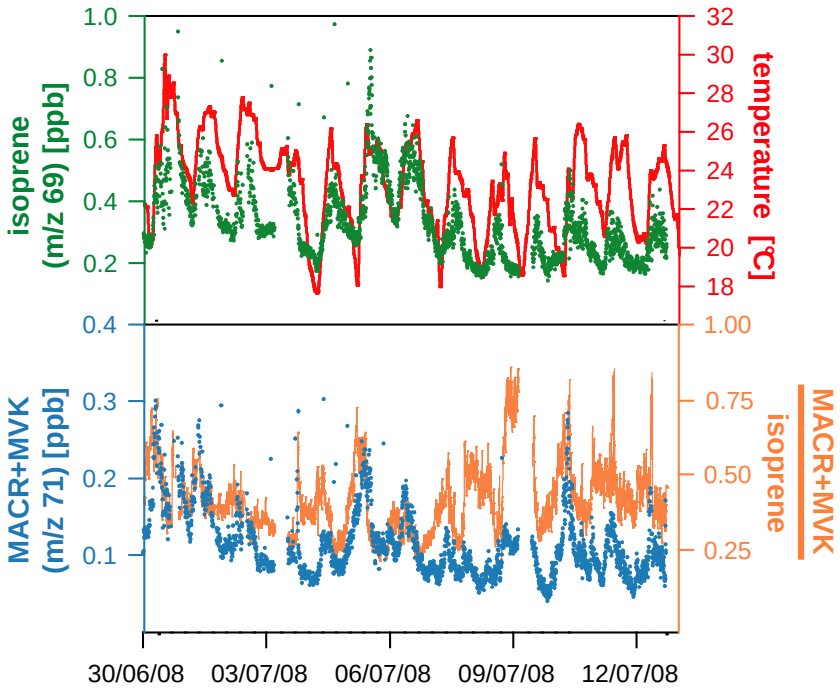


Figure S2: Temporal trends of isoprene (m/z 69) [ppb] and the sum of methacrolein and methylvinylketone (MACR+MVK, m/z 71) [ppb] measured by HS-PTRMS. Also shown are temporal trends of temperature [℃] and (MACR+MVK)-to-isopre ne ratio.

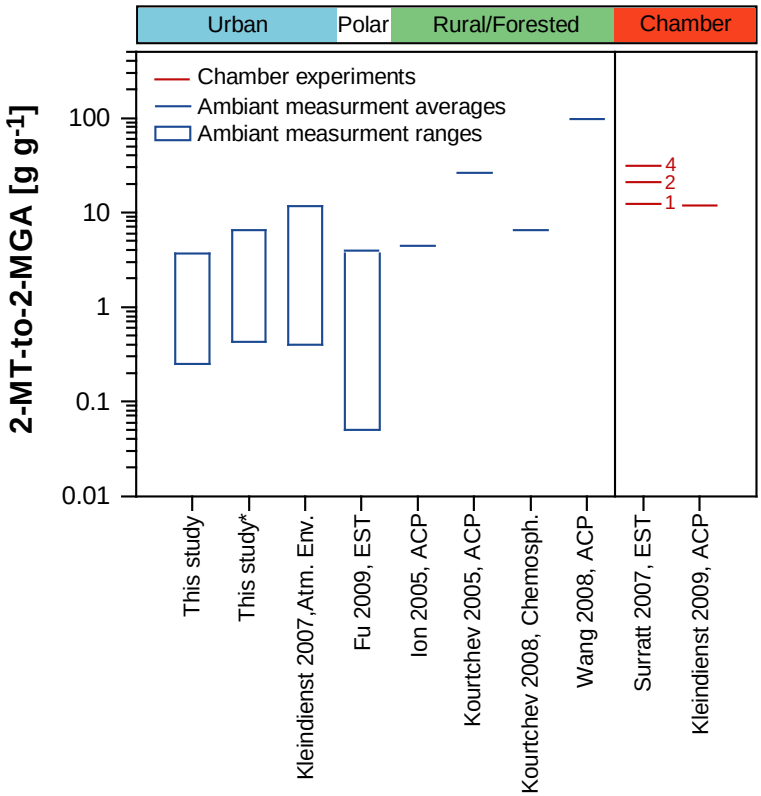


Figure S3: comparison of 2-MT-to-2-MGA ratios found in ambient aerosol and chamber experiments (Ion et al., 2005;Kourtchev et al., 2005;Kleindienst et al., 2007;Surratt et al., 2007;Kourtchev et al., 2008;Wang et al., 2008;Fu et al., 2009;Kleindienst et al., 2009). For Surratt et al. (2007), the numbers 1, 2, and 4 denote neutral, mid acidic and high acidic seed aerosol.

The 2-MT-to-2-MGA ratio represents a key parameter in the estimation of isoprene SOA, as discussed in section 4.1.3. In this study this ratio ranges from 0.3 to 3.7 g g^{-1} and a strong dependence upon the NO_X concentrations has been highlighted (higher ratios at lower NO_X concentrations). This result suggests that the fate of isoprene RO_2 plays a major role in the formation of 2-methyltetrols (2-MT) and 2-methylglyceric acid (2-MGA).

Figure S3 compares 2-MT-to-2-MGA ratios obtained in this study with those reported in different environments and chamber experiments (Ion et al., 2005;Kourtchev et al., 2005;Kleindienst et al., 2007;Surratt et al., 2007;Kourtchev et al., 2008;Wang et al., 2008;Fu et al., 2009;Kleindienst et al., 2009). The first noteworthy feature in this figure is that 2-MT-to-2-MGA ratios found in ambient measurements span more than three orders of magnitude [0.05-100 g g^{-1}], suggesting that this ratio and hence the fate of isoprene RO_2 seems to be highly dependant on the ambient oxidation conditions. It can be noticed furthermore that this wide range of ratios encompasses the one found in our study.

In order to compare our 2-MT-to-2-MGA ratios with those reported in Kleindienst et al. (2007) at the urban site of the Research Triangle Park, North Carolina, one has to consider the biases induced by the use of different quantification surrogates. In our case, we have used the glyceric acid and the threitol as surrogate standards to quantify the atmospheric concentrations of 2-MGA and 2-MT,

respectively. For contrast, a single compound (cis-ketopinic acid) was used in Kleindienst et al. (2007) for the quantification of both compounds in ambient aerosol and chamber experiments. Using a single compound instead of the two surrogates used here would increase our 2-MT-to-2-MGA ratios by a systematic factor of 1.7 (indicated in Figure 1 by the term **"This study*"**) and allows the direct comparison with Kleindienst et al. (2007) data. In such conditions, the range of ratios found in this study matches the range measured by Kleindienst et al. (2007).

With respect to the same ratio reported in chamber experiments, the measured values are significantly higher than those found in urban environments (This study, Kleindienst et al. (2007)), which is one of the most influencing sources of uncertainty in the estimation of isoprene SOA (section 4.1.3). In particular, under no NO_X where the 2-MT are predominant compounds and the 2-MT-to-2-MGA are the highest (Surratt et al., 2006;Paulot et al., 2009), the value reported in Kleindienst et al. (2009) for isoprene OH-oxidation is 12 g g^{-1} (Kleindienst et al., 2009). Consequently, in urban sites, one would expect that inputs of NO_X would lead to lower values (Surratt et al., 2006;Paulot et al., 2009), which is totally in agreement with our findings.

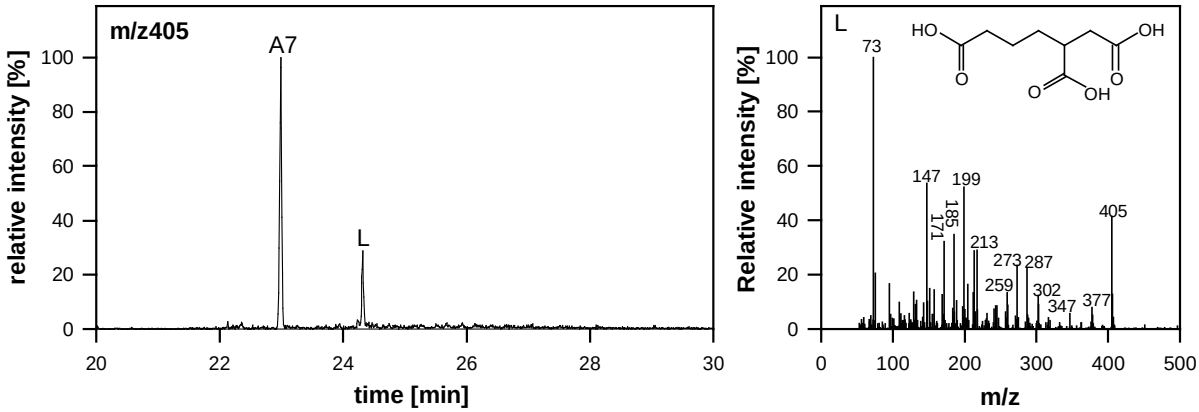


Figure S4: GC-MS chromatogram (selected ion: m/z 405) of BSTFA derivatives of C8-tricarboxylic acids in ambient $PM_{2.5}$. A7 denotes 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid a marker of α-pinene, which originate from further reaction of pinic acid (Szmigielski et al., 2007;Kourtchev et al., 2009). L is tentatively identified as 3-carboxyheptanedioic acid, a specific marker of δ-limonene SOA by comparison of its mass spectral patterns to that reported in Kourtchev et al. (2009).

References

(1) Fu, P.; Kawamura, K.; Chen, J.; Barrie, L. A.: Isoprene, Monoterpene, and Sesquiterpene Oxidation Products in the High Arctic Aerosols during Late Winter to Early Summer, Environmental Science & Technology, 43(11), 4022-4028, 2009.
(2) Ion, A. C.; Vermeylen, R.; Kourtchev, I.; Cafmeyer, J.; Chi, X.; Gelencser, A.; Maenhaut, W.; Claeys, M.: Polar organic compounds in rural PM2.5 aerosols from K-puszta, Hungary, during a 2003 summer field campaign: Sources and diel variations, Atmospheric Chemistry and Physics, 5(1805-1814, 2005.
(3) Kleindienst, T. E.; Jaoui, M.; Lewandowski, M.; Offenberg, J. H.; Lewis, C. W.; Bhave, P. V.; Edney, E. O.: Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location, Atmospheric Environment, 41(37), 8288-8300, 2007.
(4) Kleindienst, T. E.; Lewandowski, M.; Offenberg, J. H.; Jaoui, M.; Edney, E. O.: The formation of secondary organic aerosol from the isoprene plus OH reaction in the absence of NOx, Atmospheric Chemistry and Physics, 9(17), 6541-6558, 2009.
(5) Kourtchev, I.; Copolovici, L.; Claeys, M.; Maenhaut, W.: Characterization of Atmospheric Aerosols at a Forested Site in Central Europe, Environmental Science & Technology, 43(13), 4665-4671, 2009.
(6) Kourtchev, I.; Ruuskanen, T.; Maenhaut, W.; Kulmala, M.; Claeys, M.: Observation of 2-methyltetrols and related photo-oxidation products of isoprene in boreal forest aerosols from Hyytiala, Finland, Atmospheric Chemistry and Physics, 5(2761-2770, 2005.
(7) Kourtchev, I.; Warnke, J.; Maenhaut, W.; Hoffmann, T.; Claeys, M.: Polar organic marker compounds in PM2.5 aerosol from a mixed forest site in western Germany, Chemosphere, 73(8), 1308-1314, 2008.
(8) Paulot, F.; Crounse, J. D.; Kjaergaard, H. G.; Kurten, A.; St Clair, J. M.; Seinfeld, J. H.; Wennberg, P. O.: Unexpected Epoxide Formation in the Gas-Phase Photooxidation of Isoprene, Science, 325(5941), 730-733, 2009.
(9) Surratt, J. D.; Lewandowski, M.; Offenberg, J. H.; Jaoui, M.; Kleindienst, T. E.; Edney, E. O.; Seinfeld, J. H.: Effect of acidity on secondary organic aerosol formation from isoprene, Environmental Science & Technology, 41(15), 5363-5369, 2007.
(10) Surratt, J. D.; Murphy, S. M.; Kroll, J. H.; Ng, N. L.; Hildebrandt, L.; Sorooshian, A.; Szmigielski, R.; Vermeylen, R.; Maenhaut, W.; Claeys, M.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.: Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene, Journal of Physical Chemistry A, 110(31), 9665-9690, 2006.
(11) Szmigielski, R.; Surratt, J. D.; Gomez-Gonzalez, Y.; Van der Veken, P.; Kourtchev, I.; Vermeylen, R.; Blockhuys, F.; Jaoui, M.; Kleindienst, T. E.; Lewandowski, M.; Offenberg, J. H.; Edney, E. O.; Seinfeld, J. H.; Maenhaut, W.; Claeys, M.: 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid: An atmospheric tracer for terpene secondary organic aerosol, Geophysical Research Letters, 34(24), 2007.
(12) Wang, W.; Wu, M. H.; Li, L.; Zhang, T.; Liu, X. D.; Feng, J. L.; Li, H. J.; Wang, Y. J.; Sheng, G. Y.; Claeys, M.; Fu, J. M.: Polar organic tracers in PM2.5 aerosols from forests in eastern China, Atmospheric Chemistry and Physics, 8(24), 7507-7518, 2008.

Annexe III-9

Atmos. Chem. Phys., 10, 7041–7055, 2010
www.atmos-chem-phys.net/10/7041/2010/
doi:10.5194/acp-10-7041-2010
© Author(s) 2010. CC Attribution 3.0 License.

Atmospheric Chemistry and Physics

Functional group composition of ambient and source organic aerosols determined by tandem mass spectrometry

J. Dron[1,*], I. El Haddad[1], B. Temime-Roussel[1], J.-L. Jaffrezo[2], H. Wortham[1], and N. Marchand[1]

[1]Université d'Aix-Marseille-CNRS, Laboratoire Chimie Provence (UMR 6264), Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, 3 place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 3, France
[2]Université Joseph Fourier – Grenoble 1 -CNRS (UMR 5183), Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, 54 Rue Molière, BP 96, 38 402 St. Martin d'Hères Cedex France
[*]now at: Laboratoire d'Analyses Radiochimiques et Chimiques (Bˆat. 152), CEA Cadarache, 13108 St.-Paul-lez-Durance, France
Received: 8 December 2009 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 13 April 2010
Revised: 22 July 2010 – Accepted: 24 July 2010 – Published: 3 August 2010

Atmos. Chem. Phys., 10, 7041–7055, 2010
www.atmos-chem-phys.net/10/7041/2010/
doi:10.5194/acp-10-7041-2010
© Author(s) 2010. CC Attribution 3.0 License.

Atmospheric Chemistry and Physics

Functional group composition of ambient and source organic aerosols determined by tandem mass spectrometry

J. Dron[1,*], I. El Haddad[1], B. Temime-Roussel[1], J.-L. Jaffrezo[2], H. Wortham[1], and N. Marchand[1]

[1]Université d'Aix-Marseille -CNRS, Laboratoire Chimie Provence (UMR 6264), Équipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, 3 place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 3, France
[2]Université Joseph Fourier – Grenoble 1 -CNRS (UMR 5183), Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, 54 Rue Molière, BP 96, 38 402 St. Martin d'Hères Cedex France
[*]now at: Laboratoire d'Analyses Radiochimiques et Chimiques (Bât. 152), CEA Cadarache, 13108 St.-Paul-lez-Durance, France

Received: 8 December 2009 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 13 April 2010
Revised: 22 July 2010 – Accepted: 24 July 2010 – Published: 3 August 2010

Abstract. The functional group composition of various organic aerosols (OA) is investigated using a recently developed analytical approach based on atmospheric pressure chemical ionisation-tandem mass spectrometry (APCI-MS/MS). The determinations of three functional groups contents are performed quantitatively by neutral loss (carboxylic and carbonyl groups, R-COOH and R-CO-R′ respectively) and precursor ion (nitro groups, R-NO_2) scanning modes of a tandem mass spectrometer. Major organic aerosol sources are studied: vehicular emission and wood combustion for primary aerosol sources; and a secondary organic aerosol (SOA) produced through photooxidation of *o*-xylene. The results reveal significant differences in the functional group contents of these source aerosols. The laboratory generated SOA is dominated by carbonyls while carboxylics are preponderate in the wood combustion particles. On the other hand, vehicular emissions are characterised by a strong nitro content. The total amount of the three functional groups accounts for 1.7% (vehicular) to 13.5% (*o*-xylene photooxidation) of the organic carbon. Diagnostic functional group ratios are then used to tentatively discriminate sources of particles collected in an urban background environment located in an Alpine valley (Chamonix, France) during a strong winter pollution event. The three functional groups under study account for a total functionalisation rate of 2.2 to 3.8% of the organic carbon in this ambient aerosol, which is also dominated by carboxylic moieties. In this particular case study of a deep alpine valley during winter, we show that the nitro- and carbonyl-to-carboxylic diagnostic ratios can be a useful tool to discriminate sources. In these conditions, the total OA concentrations are highly dominated by wood combustion OA. This result is confirmed by an organic markers source apportionment approach which assess a wood burning organic carbon contribution of about 60%. Finally, examples of functional group mass spectra of all aerosols under study are presented, and additional perspectives offered by the mass spectra in terms of OA characterisation are discussed.

Correspondence to: J. Dron
(julien.dron@cea.fr)

1 Introduction

It is now well known that climate and air quality are significantly affected by the composition of the atmospheric organic aerosol (OA) (Kanakidou et al., 2005; IPCC, 2007). However, in spite of the wide range of analytical techniques employed, our knowledge and understanding of the physicochemistry, formation mechanisms, sources, and toxicity of the atmospheric OA are still very incomplete (Fuzzi et al., 2006). The OA is a complex environmental matrix composed of thousands organic compounds including a significant fraction of high molecular weight compounds (Pio et al., 2001; Graber and Rudich, 2006). Its chemical characterisation is generally only achieved at best for 20% by mass using molecular analysis techniques, mainly owing to the insufficient resolution and identification capabilities offered by chromatographic systems (Cappiello et al., 2003; Hamilton

et al., 2005; Decesari et al., 2006). On the other hand, total carbon analysis and aerosol mass spectrometer analysis (AMS) provide a complete description of the POM, but only limited information relative to the chemical composition (Ruellan and Cachier, 2001; Cao et al., 2005; Lanz et al., 2008). Although huge progress has been accomplished during the last decade regarding OA chemical characterisation, analytical efforts should be pursued to improve the chemical compositional data set and reduce the uncertainties related to the organic fraction chemistry of atmospheric aerosol. In particular, functional group analysis appears as a valuable approach in order to better assess the processes involved in new emerging issues regarding OA, such as chemical aging of both primary and secondary OA (Donahue et al., 2009; Hallquist et al., 2009).

The usual analytical technique for functional group analysis is Fourier-Transform InfraRed spectroscopy (FTIR). However, this technique suffers from relatively weak robustness in quantitative determination and, until recently, difficulties in separating carbonyls from other carboxylics (Blando et al., 2001; Maria et al., 2002). Recent developments in the FTIR approaches for OA (Russell et al., 2009; Liu et al., 2009) have however greatly improved the separation of these two functional groups. In the past decade, quantitative results were also achieved using proton nuclear magnetic resonance (^{1}H-NMR) for the analysis of the carboxylic and carbonyl functional groups (Decesari et al., 2000; Moretti et al., 2008), and using solid-state ^{13}C-NMR for the determination of carboxylic acids (Sannigraphi et al., 2007). The NMR methods still present difficulties for precise signal assignment in complex mixtures as well as high detection limits, especially using ^{13}C-NMR. However, recent applications of ^{1}H-NMR to the functional group chemical characterisation of atmospheric aerosol samples gave promising results for the study of the secondary organic aerosol (SOA) formation (Moretti et al., 2008) and for source attribution of marine, biomass burning, and SOA impacted atmospheric aerosols (Decesari et al., 2007).

Recently, tandem mass spectrometry (MS/MS) was applied to develop quantitative methods for the analysis of carboxylics (R-COOH), carbonyl (R-CO-R′), and nitro (R-NO_2) functional groups (Dron et al., 2007, 2008a, b). These MS/MS methods combine high sensitivity and good accuracy, and additionally make it possible to obtain an apparent molecular weight profile of the compounds bearing the functional group under study. In the present study, these analytical methods are applied to characterise the carboxylic, carbonyl, and nitro content of various aerosols. We studied some major sources of fine organic aerosol, i.e. vehicular exhaust, wood combustion, and SOA formed through photooxidation of *o*-xylene under laboratory conditions. On the other hand, we investigated the functionalisation of ambient atmospheric aerosols collected in a suburban site of an alpine valley in winter (Chamonix, France). All of these types of aerosols are compared in terms of molecular weight profiles, functional group distributions, and functionalisation rates. Finally, further interpretations regarding the influence of combustion processes and the use of the results for source apportionment of the atmospheric aerosol are also discussed and evaluated.

2 Experimental

2.1 Sampling sites and conditions

Samples from various experiments and field campaigns were studied; the sampling conditions and the analyses performed on the sample series are synthesised in Table 1.

2.1.1 Secondary organic aerosols from *o*-xylene photooxidation

A series of 4 secondary organic aerosol (SOA) samples were collected during *o*-xylene photooxidation experiments initiated with HONO, in the EUPHORE simulation chamber (European Photoreactor, Valencia – Spain, Becker et al., 1996). Experiment A was carried out at high initial concentration levels in *o*-xylene and HONO (600 ppbv *o*-xylene, 150 ppbv HONO). Two filters were collected during the whole time of experiment A which lasted for 04:15. Experiment B was carried out at moderate initial concentrations (200 ppbv *o*-xylene, 100 ppbv HONO). Two samples were collected during the whole time of experiment B, which lasted for 5 h 50. Particles were collected on 47 mm quartz fiber filters (QM-A, Whatman) at a flow rate of 1.5 $m^3 h^{-1}$, downstream a charcoal-impregnated denuder used to remove the volatile organic compounds (Eatough et al., 1999).

2.1.2 Emission sources aerosols

Aerosols emitted by combustion of the same sets of wood in 3 different burning devices were studied. The sets of wood were composed of beechwood logs (50 cm long and at least 6 cm large) containing 16% relative humidity. The wood combustion devices were one recent and one old model heating stoves both used for personal heating and an indoor fireplace. In each cases, 47 mm quartz fiber filters (QM-A, Whatman) were collected at reduced and nominal (optimal) combustion efficiencies. These 6 aerosol samples were collected in the chimney outlets on the roofs of residential homes, through a heated tube (125 °C) at a flow rate of 1 $m^3 h^{-1}$ and during 6 h.

Organic aerosol emitted by road traffic in a roadway tunnel was also considered. A full description of the sampling site and the sample collection procedures has been presented in El Haddad et al. (2009). Briefly, the sampling site was located in a French roadway tunnel (Tunnel, Marseilles) where heavy-duty trucks are prohibited and speed is limited to 50 $km h^{-1}$. $PM_{2.5}$ and PM_{10} samples were collected on two separate days, on 150 mm quartz fiber filters (QM-A,

Table 1. Overview of the samples under study: analyses performed, sampling conditions and number of filters collected (N) for each series.

Samples and analyses	Sampling conditions	Filter collection	N
Urban background			
Functional group	Chamonix, Dec 2007	PM_{10}, 12 h at 30 $m^3 h^{-1}$	11
Organic speciation		PM_{10}, 12 h at 30 $m^3 h^{-1}$	4
OC/EC		PM_{10}, 12 h at 1.5 $m^3 h^{-1}$	11
Vehicular emissions			
Functional group, OC/EC	Marseille (tunnel)	$PM_{2.5}$, 1 h at 30 $m^3 h^{-1}$	2[a]
		PM_{10}, 0.5 h at 30 $m^3 h^{-1}$	2[a]
Wood combustion			
Functional group	old heating stove	PM_{10}, 6 h at 1 $m^3 h^{-1}$	2
	recent heating stove	PM_{10}, 6 h at 1 $m^3 h^{-1}$	2
	indoor fireplace	PM_{10}, 6 h at 1 $m^3 h^{-1}$	2
Photooxidation experiment A			
Functional group, OC/EC	EUPHORE *xylene = 600 ppb HONO=150 ppb*	$PM_{2.5}$, 4 h15 at 1.5 $m^3 h^{-1}$	2
Photooxidation experiment B			
Functional group, OC/EC	EUPHORE *xylene=200 ppb HONO=100 ppb*	$PM_{2.5}$, 5 h50 at 1.5 $m^3 h^{-1}$	2

[a] Composite of 12 different filters for each two $PM_{2.5}$ samples and composite of 9 different filters for each two PM_{10} samples.

Whatman) by means of a DA-80 high volume sampler operating at a flow rate of 30 $m^3 h^{-1}$. The final 4 samples assigned to functional group determination were two separate combinations of 12 $PM_{2.5}$ filters and two separate combinations of 9 PM_{10} filters, all collected between 07:00 a.m. and 08:00 p.m., therefore reflecting whole day emissions in the roadway tunnel, i.e. including both fluid and dense traffic episodes.

2.1.3 Urban background aerosols

Eleven consecutive samples were collected at an urban background site located in the Chamonix alpine valley (France) from 11 to 18 December 2007. The sampling site (Clos de l'Ours) has been described by Marchand et al. (2004). The Chamonix valley is narrow and surrounded by elevated mountains reaching 3000 to 4800 m above sea level (m a.s.l.) and is characterised by some of the steepest slopes in the Alps. The field campaign was conducted during an atmospheric pollution event characterised by high concentrations in PM_{10} (avg. 35 $\mu g\,m^{-3}$, max. 100 $\mu g\,m^{-3}$), NO (avg. 107 ppb, max. 640 ppb) and NO_2 (avg. 71 ppb, max. 177 ppb) associated with low temperatures (avg. −11.2 °C, min. −15.6 °C, max. −3.5 min. C) and strong inversion layers.

PM_{10} were colleted on 150 mm quartz fiber filters (QM-A, Whatman) using a DA-80 high volume sampler (30 $m^3 h^{-1}$). The sampling was split in 12 h periods, from 06:00 a.m. to 06:00 p.m. (UTC) for daytime samples, and from 06:00 p.m. to 06:00 a.m. (UTC) for nighttime samples. The filters collected during the 11 and 12 December 2007 nights were put together in order to perform both functional groups and organic tracers analyses on the same filters, as well as 12/12 and 13/12 day filters, 15/12 and 16/12 night filters, and 16/12 and 17/12 day filters. Another set of filters dedicated to OC and EC measurements were collected on Whatman QM-A at a flow rate of 1.5 $m^3 h^{-1}$ on the same time basis as the filters assigned for functional group determination. All filters used in this study were previously fired during 2 h at 500 °C to lower the blank levels. All samples were stored at −18 °C in aluminium foil sealed in polyethylene bags until analysis.

2.2 Functional group analyses

The functional group analyses were carried out on a triple quadrupole mass spectrometer (Varian 1200L) equipped with an atmospheric pressure chemical ionisation (APCI) source and a high-performance liquid chromatography device (HPLC, Varian Prostar 210). The analytic techniques enabled the quantitative determination of the carboxylic (R-

COOH), carbonyls (R-CO-R′), and nitro (R-NO_2) functional groups. They are based on the ability of the functional groups under study to lose a specific neutral molecular fragment (neutral loss scanning) or to produce a characteristic ion (precursor ion scanning) in the collision cell. As the fragmentation is affected by the molecular structure of each compound, the calibration is based on reference mixtures containing 16 (nitro groups), 24 (carbonyl groups) or 31 (carboxylic groups) compounds of various chemical structures and including mono and poly functional molecules. For each functional group, 25 reference mixtures of equal total concentrations in terms of functional groups were analysed. For each of these mixtures, the individual compound concentrations were determined randomly. The relative standard deviations (RSD) of the responses of the different calibration mixtures were in the range 10–20%. This particular calibration procedure involving a statistical analysis of reference mixtures attested its reliability when applied to complex mixtures (Dron et al., 2007, 2008a, b). Mass spectra were recorded between *m/z* 115 and *m/z* 800, except for the photooxidation experiments which were limited in the high masses to *m/z* 600. Calibration samples were analyzed within each sequence. Filter blanks were checked for each functional group determination and the results were all below detection limits.

The filters were extracted using an accelerated solvent extractor (ASE, Dionex) with a solvent mixture of methanol/hexane (2:1, *v*/*v*, HPLC-grade from Sigma-Aldrich) and under the following conditions: 100 °C and 100 bar during 5 min static time. The extracts were then evaporated to a volume of 0.5 mL at room temperature and under a gentle stream of nitrogen by means of an automatic concentrator (TurboVap II). The samples were finally diluted with methanol to a final volume of 3.5 mL.

A 300 µL fraction of the extracts was first submitted to the derivatisation of the carboxylic functional groups into their corresponding methyl esters, by adding 300 µL of a boron trifluoride methanolic solution (BF_3/methanol 14%, *v*/*v*, Sigma-Aldrich) and heating for 2 h at 70 °C. The sample was then directly injected, i.e. without chromatographic separation, into the APCI chamber at a flow rate of 0.5 mL min^{-1}, and the analysis was performed by recording the total ion current (TIC) measured by scanning the neutral loss of methanol (CH_3OH, 32 amu) from the fragmentation of the protonated methyl esters. In order to avoid any interference or unwanted compounds, a mass spectrum obtained by neutral loss scanning of 32 amu (NL 32) was also recorded before derivatisation, and the corresponding signal was subtracted from the one recorded after derivatisation (Dron et al., 2007).

The determination of the carbonyl functional groups, i.e. aldehyde and ketone groups, was carried out after derivatisation with pentafluorophenylhydrazine (PFPH, Sigma-Aldrich). 150 µL of a 0.1 M methanolic solution of PFPH were added to 450 µL of the initial sample extract, and the mixture was left to react for 18 h at room temperature. The analysis was then performed by injecting directly the solution into the APCI chamber at a flow rate of 0.5 mL min^{-1}, and monitoring the neutral loss of 181 amu (NL 181) from the fragmentation of the protonated hydrazone derivatives. A mass spectrum of the same sample obtained by NL 181 before derivatisation was recorded and subtracted from the spectrum obtained after the PFPH derivatisation (Dron et al., 2008a).

A final fraction of the sample extract was analyzed in order to determine the concentration in nitro functional groups. The sample was directly injected in the ionisation source at a flow rate of 0.5 mL min^{-1}, negatively ionised, and the nitro compounds were simply determined by monitoring the precursor ions of the NO_2^- product ion, *m/z* 46 (PAR 46) (Dron et al., 2008b).

The detection limits of the analytical procedures were 0.005 mM, 0.004 mM, and 0.001 mM for carboxylic acids, carbonyls, and nitros, respectively. According to the 30 m^3 h^{-1} flow rate during 12 h sampling conditions and a sample volume of 3.5 mL, these detection limits corresponded to atmospheric concentrations of 0.05 nmol m^{-3}, 0.04 nmol m^{-3}, and 0.01 nmol m^{-3} for carboxylic, carbonyl, and nitro functional groups, respectively. Functionalisation rates, expressed in % of OC, can also be calculated using Eq. (1),

$$\text{Functionalisation rate (\%)} = ([\text{functional group}]/[\text{OC}]) \cdot 100 \quad (1)$$

where [functional group] is the molar concentration of the concerned functional group and [OC] the molar concentration of OC in the aerosol, both expressed in mol m^{-3}. In terms of OC functionalisation rates, the detection limits could be converted to 0.04%, 0.04% and 0.01% of OC for a sample presenting an OC concentration of 1 µg m^{-3}. These detection limits were 10 times and 100 times lower than the ones reported in the literature using H-NMR for carboxylic (Tagliavini et al., 2006) and carbonyl moieties (Moretti et al., 2008), respectively. Quantitative functional group analysis of nitro moieties (R-NO_2) was not reported in OA since Gordon et al. (1988) and was only performed using FT-IR until the development of our quantitative MS/MS method (Dron et al., 2008b). In the present study, OC concentrations ranged in Chamonix from 9 to 34 µg m^{-3} (Table 2) leading to actual detection limits below 0.001% in terms of functionalisation rates in this case.

2.3 Organic tracers

Four composite samples, representative of 4 days among the 6 days of the sampling period in Chamonix were solvent extracted and analysed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS, Thermo Trace GC 2000 coupled to a Polaris Q ion trap mass spectrometer), following the recommendation of the Desert Research Institute for the analysis of semivolatile organic compounds (DRI, 2003). Before extraction,

Table 2. Carboxylic, carbonyl and nitro functional groups molar concentrations (nmol m^{-3}), corresponding functionalisation rates (%) and OC ($\mu g\,m^{-3}$) measured in the different types of atmospheric aerosols: urban background, road traffic and wood combustion emission sources, and SOA formation from *o*-xylene photooxidation.

	R-COOH	R-CO-R'	R-NO_2	**OC** ($\mu g\ m^{-3}$) mean (range)
Urban background, Chamonix				21.0 (9.01–33.9)
molar mean (nmol m^{-3})	36.3	7.57	1.95	
molar range (nmol m^{-3})	14.7–54.7	4.19–10.8	1.19–2.38	
functionalisation mean (%)	2.1	0.5	0.1	
functionalisation range (%)	1.6–3.1	0.3–0.6	0.1–0.2	
Vehicular emissions				54.7 (34.5–68.2)
molar mean (nmol m^{-3})	38.4	15.7	37.1	
molar range(nmol m^{-3})	29.1–55.7	10.7–21.7	27.6–50.2	
functionalisation mean (%)	0.8	0.3	0.8	
functionalisation range (%)	0.6–1.0	0.3–0.5	0.5–1.1	
Wood combustion				no data
molar mean (nmol m^{-3})	4990	853	68.4	
molar range(nmol m^{-3})	505–12540	159–3480	n.d.–183	
functionalisation mean (%)	–	–	–	
functionalisation range (%)	–	–	–	
Photooxidation experiment A				84.0 (54.4–114)[b]
molar mean (nmol m^{-3})	154	521	38.2	
molar range(nmol m^{-3})	133–174	428–612	23.8–52.6	
functionalisation mean (%)	2.0	6.7	0.4	
functionalisation range (%)	2.0–2.0	6.4–7.0	0.3–0.6	
Photooxidation experiment B				15.9 (13.5–18.3)[b]
molar mean (nmol m^{-3})	28.8	115	4.85	
molar range(nmol m^{-3})	28.5–29.1	101–130	4.16–5.53	
functionalisation mean (%)	2.0	8.3	0.3	
functionalisation range (%)	1.7–2.4	5.8–10.7	0.3–0.3	

n.d. = not detected.
[a] Association of PM_{10} and $PM_{2.5}$ samples (El Haddad et al., 2009).
[b] PM ($\mu g\,m^{-3}$) measured by TEOM (1400 A, R and P), and converted to OC assuming that the particles were exclusively constituted of organic materials, and that OM/OC=1.75 on the basis of the structure of the main compounds detected in similar photooxidation experiments (Forstner et al., 1997; Aiken et al., 2008).

samples were spiked with known amounts of isotope-labelled standards, tetracosane-d50 and cholesterol-d6. They were extracted by ASE with a dichloromethane/acetone mixture (1:1, *v*/*v*) using the same temperature and pressure conditions as previously. One fraction was directly injected for the quantification of the hopanes and steranes. A second fraction (50 µL) was derivatised before the GC/MS analysis with 50 µL of N,O-bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide (BSTFA, Sigma-Aldrich) containing 10% trimethylchlorosilane (TMCS) in order to convert the organic acids and alcohols into their trimethylsilyl esters and ethers, respectively. The two fractions were analysed using the same GC-MS conditions, i.e. electron impact ionisation at 70 eV and chromatographic separation on a TR-5MS capillary column (ThermoElectron). The quantification of the organic compounds was performed using authentic standards, and the compounds for which no authentic standard was available were quantified using the response factor of compounds with analogous chemical structures (for a detailed list of the standards: see Table 4, Sect. 3.3.). Field blank filters were treated with the same procedure. The overall procedure is further detailed in (El Haddad et al., 2009).

2.4 OC/EC

Samples collected at Chamonix and in the roadway tunnel were analyzed for EC and OC using the Thermo-Optical Transmission (TOT) method with a Sunset Lab analyzer. The newly developed EUSAAR2 temperature program proposed by Cavalli et al. (2008) was used. The EUSAAR2 method includes temperature up to 570 °C for the analysis of OC in 100% He, and up to 870 °C for the analysis of EC in 98% He+2% O_2.

3 Results and discussion

The quantitative results of the 3 functional groups measurements are presented in Table 2, as molar concentrations and functionalisation rates for all the samples under study. The carboxylic (R-COOH), carbonyl (R-CO-R′), and nitro ($R\text{-}NO_2$) functionalisation rates are also reported in Fig. 1, showing that the relative contributions of the three functional groups are significantly different from one aerosol source to another.

3.1 Functional groups fingerprints of aerosol sources

The primary vehicular exhaust particles collected in the tunnel are characterised by a low functionalisation rate ranging from 1.7 to 2.2% of OC (Table 2). As a result, only one atom of carbon out of 49 on average bears one of the functional groups under study. More in detail, vehicular exhaust OA presents an important nitro content (0.5 to 1.1%) which equals the carboxylic functionalisation rate (0.6 to 1%). The carbonyl functionalisation rate is twice lower, ranging from 0.3 to 0.5% (Table 2). Compared to the other samples, the large nitro content may be linked to the high temperatures of the combustion processes occuring in the vehicle engines (Matthews, 1980; Eberhardt et al., 2003) and can be partially attributed to nitro-PAHs, previously identified in diesel exhaust OA (Heeb et al., 2008). The low content in functional groups containing oxygen atoms (carbonyl and carboxylic acid) is also consistent with the moderate water soluble organic carbon (WSOC) fraction measured, which accounts for 20% of the OC measured inside the tunnel (El Haddad et al., 2009) and with the hydrophobic propreties of fresh vehicular exhaust soot particles previously described in the literature (Weingartner et al., 1997).

In contrast, wood combustion particles are characterised by high carboxylic and carbonyl concentrations which can reach 12 µmol m^{-3} and 3.5 µmol m^{-3}, respectively (Table 1). These concentrations are 2 to 3 orders of magnitude larger than those measured inside the tunnel, highlighting the large emissions of organic matter produced by wood combustion compared to vehicular exhaust (Schauer et al., 1999, 2001, 2002). It also shows the significant fraction of highly polar organic compounds (essentially lignin pyrolysis products for the carboxylic and carbonyl moieties, Nolte et al., 2001) and humic like substances (Graber and Rudich, 2006) associated with these emissions. An important variability of the functional groups concentrations is also observed according to the combustion conditions. As no OC data were available for wood smoke samples, this variability is observed through the carbonyl-to-carboxylic and nitro-to-carboxylic ratios (Table 3). Nitro functional groups are not detected in the particles emitted by wood combustion in open fire, for both combustion efficiencies, while the particles formed in the heating stoves (old and recent) present nitro-to-carboxylic ratios between 0.01 and 0.1. For comparison purpose, this ratio is close to 1 for the tunnel aerosol (Table 3). This result confirms the influence of the combustion processes on the nitro functional group contents since open fires present the lowest combustion temperature while vehicular emissions are issued from high temperature fuel combustion processes. However, no clear trend is observed between nominal and reduced operating conditions for nitro-to-carboxylic ratios in the cases of heating stoves. The carbonyl-to-carboxylic ratio presents relevant characteristics as well. In the wood combustion samples, it is systematically and significantly higher for nominal combustion efficiencies than for reduced combustion conditions. In addition, at high efficiencies, the ratios are significantly lower for open fire emissions than in the heating stoves. Finally, the highest carbonyl-to-carboxylic ratio is observed for the roadway traffic emissions. Consequently, increasing the combustion efficiency would possibly favour the production of nitro and carbonyl groups compared to carboxylic acids. This confirms that primary combustion aerosols may be characterised by their functional group contents according to the combustion process involved.

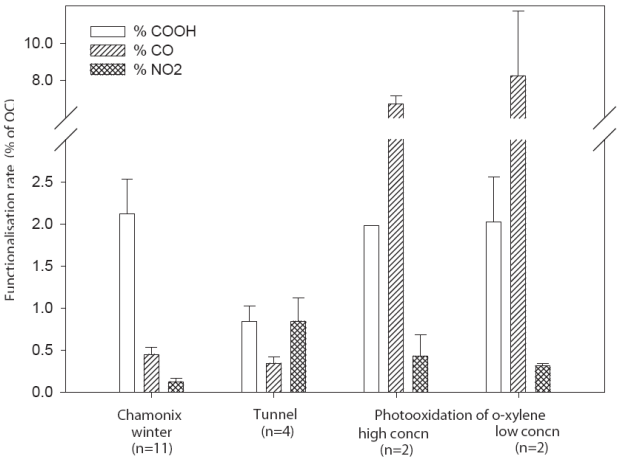


Fig. 1. Functionalisation rates measured in the different aerosols under study. Concentrations are given in terms of functional group molar content normalised to the OC molar content (expressed in % of OC). Error bars represent the standard deviations calculated for each sample series.

SOA formed through photooxidation of *o*-xylene exhibit a very different functional group fingerprint. For these experiments, OC was deduced from PM concentrations assuming that PM is only constituted of organic matter (OM). On the basis of the structure of the main compounds detected in similar photooxidation experiments (Forstner et al., 1997; Aiken et al., 2008), a ratio OM/OC=1.75 was used in this study to estimate the OC concentrations. Whereas the functional groups molar concentrations reported in Table 2 are very dependant upon the initial concentrations in *o*-xylene and HONO, the functionalisation rates are similar for the 2 experimental conditions under study. This shows that the

Table 3. Carbonyl to carboxylic and nitro to carboxylic molar ratios in different wood combustion devices and in the road traffic emissions collected in the tunnel, Marseille (France).

	R-CO-R′/ R-COOH	R-NO_2/ R-COOH
Wood combustion [a]		
Recent stove, nominal	0.29	0.01
Recent stove, reduced	0.15	0.05
Old stove, nominal	0.32	0.10
Old stove, reduced	0.04	0.01
Open fire, nominal	0.19	n.d.
Open fire, reduced	0.14	n.d.
Tunnel roadway (mean, $n = 4$)	0.41±0.19	0.97±0.49

n.d. = R-NO_2 not detected.
[a] For each wood combustion experiment, one sample was analyzed and the applicable variability is limited to the analytical deviations: 12, 19.5 and 18% for carboxylics, carbonyls and nitros, respectively (Dron et al., 2007, 2008a, b).

initial concentrations of *o*-xylene and HONO have no significant influence on the functionalisation of the SOA formed, at least in the range of concentrations covered in this study. The total functionalisation rates of the *o*-xylene photooxidation SOA are particularly high, with approximately 1/9 OC atoms in experiment A and 1/11 OC atoms in experiment B functionalised by carboxylic, carbonyl or nitro groups. The SOA samples are strongly dominated by carbonyl groups (Fig. 1), which represent about 75% of all the functional groups determined here. This result is in good agreement with gas phase photooxidation chemistry of VOC/NO_x sytems (Calvert et al., 2002; Camredon et al., 2007). These characteristics are very specific to SOA compared to the two types of primary aerosol observed in our study.

3.2 Chamonix urban background aerosol

The total functionalisation rates, considering the three functional groups under study, range from 2 to 4% for the particles collected in Chamonix (Table 2). All the samples are dominated by carboxylic moieties, with carbonyls and nitro groups being 2 to 5 times less concentrated (Fig. 2). Moretti et al. (2008) measured by H-NMR similar molar concentrations in urban background aerosols collected in Bologna (Italy) in the May-June period. They reported total carboxylic concentrations ranging from 5 to 50 nmol m^{-3} and total carbonyl concentrations from 4 to 35 nmol m^{-3}. The corresponding functionalisation rates were from 6 to 20% and from <3 to 11% of water soluble organic carbon (WSOC) for carboxylic acids and carbonyls, respectively. This is higher than what is measured in the present study, but it shall be noted that WSOC is a very variable fraction of OC, generally representing 30 to 80% of OC and, in addition, includes most exclusively the oxygenated fraction of OC (Decesari et al., 2006; Duarte et al., 2007; Salma et al., 2007). The differences may also result from the sampling period and location especially considering the singularity of the valley of Chamonix during winter characterised by high primary emissions from both road traffic and residential heating (Marchand et al., 2004) associated with unfavourable conditions for SOA formation and chemical aging due to low temperatures (−3.5 to −15.6 °C), low solar irradiance, and a lack of long range transport of the aerosol. The relatively low carbonyl content found in 20 Chamonix OA compared to the high carbonyl functionalisation rates measured for the photooxidation experiments (6 to 11%) supports the assumption that the Chamonix winter OA is mainly of primary origin, considering the abundance of carbonyl as a marker for SOA. In a recent study conduced at Mexico City, FTIR functional groups analyses have pointed out low functionalisation rates for carbonyls (0 to 1.5%) (Liu et al., 2009) whereas SOA, mainly from biogenic origin, was a major fraction of OA (Stone et al., 2008; Hodzic et al., 2009). This result suggests that carbonyl abundance can not be considered as an univocal marker of SOA. It highlights the strong need to complete the functional group fingerprints database with other SOA precursors (particularly biogenic VOC) and, most probably, that the chemical nature of OA can not be resumed to only first generation oxidation products especially in highly photochemically active environments.

However, significant variations are observed during the sampling period for the carboxylic and carbonyl concentrations, with ranges from 14.7 to 54.7 nmol m^{-3} and from 4.2 to 10.8 nmol m^{-3}, respectively. These variations are linearly correlated with OC concentrations, and the correlation coefficients are R^2=0.84 and R^2=0.79 (n=11), respectively. These observations are illustrated in Fig. 2, representing the evolution of the atmospheric concentrations for the three functional groups, together with the OC concentration during the whole sampling period. This result implies that the carboxylic acid and the carbonyl functionalisation rates are fairly constant during the sampling period and that no significant differences are observed between day and night samples. Therefore, we can assume that the sources of the aerosol are homogeneous over the measurement period and that the photooxidation processes do not significantly change the composition of the organic fraction of the aerosol in the conditions encountered during the sampling campaign. The carboxylic and carbonyl concentrations measured here are then principally subjected to the evolution of OC concentrations. To a lesser extent, these correlations highlight the reliability of the functional group analytical procedures recently developed.

The nitro functional group is the less represented in the Chamonix aerosols and the concentrations are relatively stable, ranging from 1.2 to 2.4 nmol m^{-3}. Such stability induces a lack of linear correlation with the OC content. In these conditions, the functionalisation rate for nitro groups also presents significant variations during the sampling period, ranging from 0.07 to 0.23%. Although a fraction of

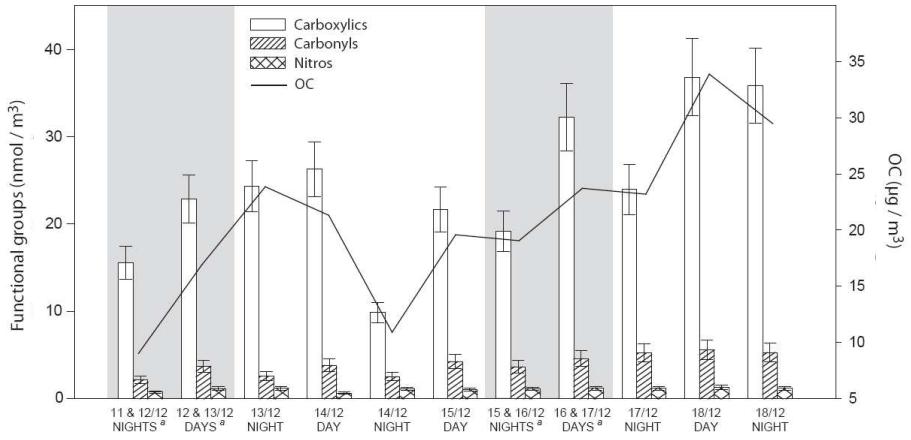


Fig. 2. Carboxylic, carbonyl and nitro functional groups and OC atmospheric concentrations during the Chamonix sampling campaign, in December 2007. The filters were collected following night (18:00 h to 06:00 h local time) and day periods (06:00 h to 18:00 h local time). Error bars represent the analytical deviations. The grey backgrounds outline the samples also used for determination of organic tracers. Error bars correspond to the analytical RSD (carboxylics: 12%, carbonyls: 20%, nitros: 20%).
[a] Composite samples of the filters collected at the indicated dates, see text for details (Sect. 2.1.3).

the nitro compounds may be formed through radical-initiated reactions of organic compounds (Reisen and Arey, 2005), no correlation between NO_x and nitro functionalisation rates was further observed. This suggests a primary origin of the nitro compounds measured in this study.

3.3 Sources discrimination using functional group fingerprints

As discussed above, the functionalisation rates for carboxylic acids, carbonyl, and nitro functional groups reveal strong differences according to the nature of the aerosol source. Therefore, it is interesting to test the ability of these functional groups fingerprints to discriminate sources of ambient organic aerosol. Samples from a narrow alpine valley during winter appear as an interesting case study since chemical aging can be neglected as a first approximation. In addition, vehicular emissions and wood combustion can be considered as the two principal primary sources of urban background aerosol in winter (Schauer and Cass, 2000; Zheng et al., 2002) and in an alpine valley (Marchand et al., 2004; Sandradewi et al., 2008). In a first approach, the functional groups fingerprint derived from the photooxidation of *o*-xylene is considered here as a fair approximation for SOA in such conditions (high NO_x concentrations: 178.4 ppb in average, low O_3 concentrations: 3.2 ppb in average, and low biogenic activity, as measured during our sampling campaign) (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Atkinson and Arey, 2003). The functional groups fingerprints of the 3 sources under study and of the urban background aerosol collected in Chamonix, in winter 2007, can be visualised altogether according to their carbonyl-to-carboxylic and nitro-to-carboxylic functional group ratios, as presented in Fig. 3.

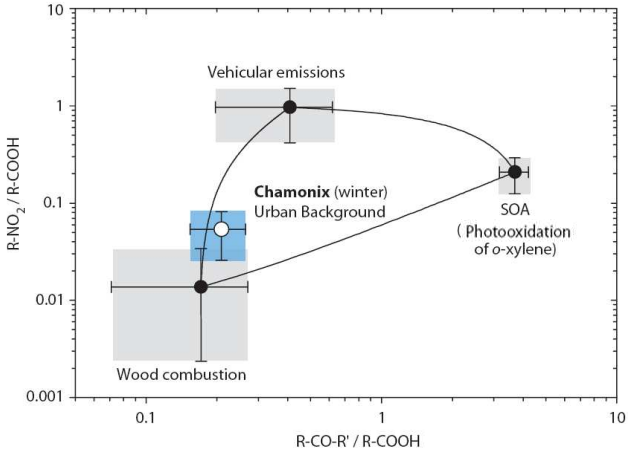


Fig. 3. Average R-NO_2/R-COOH and R-CO-R′/R-COOH ratios (logarithmic scales) obtained for the 3 aerosol sources (black circles) and for the Chamonix urban background aerosol (white circle). The 3 points corresponding to the aerosol sources are connected by solid curves. Error bars represent the standard deviations calculated for each sample series, $n = 6$ for wood combustion, $n = 4$ for road traffic, $n = 4$ for *o*-xylene photooxidation (materialised as grey boxes for the aerosol sources), and $n = 11$ for the Chamonix aerosol (materialised as blue box).

The functional group ratios of the 3 aerosol sources are clearly separated, forming a triangle (points are connected by solid curves in Fig. 3) in which the point corresponding to the Chamonix functional group fingerprint is included. Assuming that the functional groups fingerprints of the three sources described in this study are representative of the emissions and aerosol formation processes in the Chamonix valley,

and that no heterogeneous chemical process has significantly modified the composition of the organic fraction during the aerosol atmospheric residence time, a large contribution of wood burning to the ambient OA can be assessed. This is in agreement with the wide use of wood combustion in the valley and with previous results obtained in the same location (Marchand et al., 2004; Jaffrezo et al., 2005; Aymoz et al., 2007). The predominance of the wood combustion contribution in such environments is also in good agreement with the source apportionment studies performed in similar alpine valleys during winter by Favez et al. (2010) and by Sandradewi et al. (2008), the latter attributing 88% of OA to wood burning emissions. The contribution of vehicular exhaust emissions to OC appears very low in comparison to wood combustion. Finally, regarding the functional groups ratio-to-ratio plot, the SOA contribution appears negligible. This observation is in agreement with recent studies estimating the contribution of SOA may drop below 10% of the total OC in wintertime in US locations (Shivastrava et al., 2007; Lewandowski et al., 2008).

The results obtained in the present study must still be taken with care, due to the hypothesis that the 3 aerosol sources considered must represent all the major sources of the OC in the Chamonix valley. The chemical profile of the vehicular emissions in Chamonix can be different from the one of the Marseilles tunnel traffic, as the wood combustion emissions may be affected by the wood nature (Schauer et al., 2001; Oros and Simoneit, 2001; Fine et al., 2002) and the combustion processes (Table 2). Finally, considering *o*-xylene photooxidation in presence of NO_x as representative of the total urban background SOA in terms of functional group distributions cannot be assessed, as it is the first quantitative functional group determination of SOA produced in simulation chamber.

In order to assess the relevance of functional groups ratios as a diagnostic tool to discriminate sources, a source apportionment approach using organic markers has been performed. Table 4 reports the average concentrations of the selected organic markers quantified in the Chamonix aerosol during the same sampling campaign, including hopanes and steranes emitted by vehicular emissions and different wood combustion markers such as levoglucosan, retene, sterols, and guaiacyl and syringyl derivatives. The contributions of these two major sources (OC_{source}, expressed in $\mu g\,m^{-3}$) can be calculated following Eq. (2),

$$OC_{source} = [M]/([M]/OC)_{source} \quad (2)$$

where [M] is the concentration of a source specific marker determined in the ambient samples (expressed in $ng\,m^{-3}$) and $([M]/OC)_{source}$ is the fractional abundance of the considered organic marker to OC in the source aerosol (expressed in $mg\,g^{-1}$).

Because of its ubiquity in all wood combustion aerosols, the levoglucosan is widely used for estimating the amount of OC from wood or biomass combustions in the ambient aerosol. The $(levoglucosan/OC)_{wood}$ ratios determined by Fine et al. (2002) is quite variable according to burning conditions and wood types. Typically, a ratio of $42\,mg\,g^{-1}$ is found for softwood combustion, while a higher ratio of $136\,mg\,g^{-1}$ is found for hardwood combustion. The type of wood predominantly used for the combustion can be determined using the other wood combustion markers. The syringyl derivatives and β-sitosterol are found to a much greater extent in the hardwood smokes. Accordingly, a $(\beta\text{-sitosterol/OC})_{wood}$ ratio of $2.9\,mg\,g^{-1}$ is reported for hardwood combustions, while a much lower ratio of $0.2\,mg\,g^{-1}$ is reported for softwood combustions (Fine et al., 2002). In contrast, retene is an alteration product of the resin acids found in conifers (softwood), and is exclusively emitted from softwood combustions ($(retene/OC)_{softwood}$=$5.1\,mg\,g^{-1}$) (Fine et al., 2002). The high concentrations of syringyl derivatives and β-sitosterol (β-sitosterol/OC=$2.3\,mg\,g^{-1}$) and the low concentration of retene (retene/OC=$0.33\,mg\,g^{-1}$) found in the samples from Chamonix suggest that the aerosol is mainly produced by hardwood combustion. The results presented for functional group determinations were obtained for beechwood (hardwood) combustion in various heating devices, and are thus well suited to estimate the wood combustion contribution in the Chamonix valley. Considering the average (levoglucosan/OC) ratio, the mean wood combustion contribution is estimated to 61% of OC (OC_{wood}=$9.9\,\mu g\,m^{-3}$). Comparable contributions of wood combustion to OC (50–80%) were found in winter using the same methodology, at background sites in Europe (Puxbaum et al., 2007; Favez et al., 2010). These results confirm the prominence of wood combustion in the Chamonix aerosol.

The contribution of the vehicular emissions to OC is calculated using Eq. (2) and hopane as a specific marker of vehicular emissions (Rogge et al., 1993). The same tunnel samples were used for functional groups analyses and for the determination of the $(hopane/OC)_{road}$ ratio of $0.206\,mg\,g^{-1}$ (El Haddad et al., 2009). The average contribution of the vehicular emissions to the OC is estimated to 14% ($OC_{vehicles}$=$2.27\,\mu g\,m^{-3}$). The remaining OC (20.2%) is attributed to the SOA contribution along with other minor primary sources.

The functional groups diagnostic ratios approach gives rather consistent results with the organic markers approach when estimating the wood combustion contribution. Nevertheless, these encouraging results obtained in source apportionment by MS/MS functional group analysis must be confirmed and supported by the study of additional aerosol sources and by longer atmospheric measurement series in various environments, especially during summer. Chemical aging of the aerosol must also be investigated in terms of modifications in the functionalisation rates. Recent studies have shown a rapid and significant evolution of the organic fraction of primary aerosol (wood combustion and diesel

Table 4. Concentrations of organic tracers measured in the filter samples (average values, ng m^{-3}) collected in winter 2007 in Chamonix (France) and calculated contributions of wood combustion and road traffic emission sources (refer to text for the details of the contributions calculations).

Organic compounds mean concentrations [ng m^{-3}]					
compounds	Average concentrations	Note	compounds	Average concentrations	Note
steranes					
5α(H),14β(H),17β(H)-Cholestane	0.28±0.13	b	5α(H),14β(H),17β(H)-Ergostane	0.25±0.10	b
5α(H),14α(H),17α(H)-Cholestane	0.42±0.18	a	5α(H),14β(H),17β(H)-Stigmastane	0.52±0.20	b
hopanes					
Trisnorneohopane	0.34±0.19	c	17α(H)-21β(H)-22S-Homohopane	0.23±0.07	c
17α(H)-Trisnorhopane	0.33±0.15	c	17α(H)-21β(H)-22R-Homohopane	0.125±0.04	c
17α(H)-21β(H)-Norhopane	0.72± 0.30	c	17α(H)-21β(H)-22S-Bishomohopane	0.15±0.10	c
17α(H)-21β(H)-Hopane	0.59± 0.18	a, +	17α(H)-21β(H)-22R-Bishomohopane	0.07±0.05	c
PAH					
Retene	5.2±1.6	d			
guaiacyls derivatives					
Vanillin	51±27	a	3-Guaiacylpropanol	17±4.8	a
Acetovanillone	11±4.7	a	Vanillic acid	21± 7.6	a
Coniferyl aldehyde	65±19	a			
syringyls derivatives					
Syringalaldehyde	150±91	a	3-Syringylpropanol	7±6	f
Acetosyringone	67±23	a	Synapyl aldehyde	61±56	g
Propionyl Syringol	30±9	e	Syringic acid	29±8	h
Syringyl acetone	81±52	e	Homosyringic acid	2.0±1.4	h
sugar anhydrides					
Galactosan	70±24	i	Mannosan	140±50	i
Levoglucosan	1340±430	a, ‡			
sterols					
Cholesterol	3.5±0.35	a	Stigmasterol	3.0±0.21	a
Campesterol	3.1±0.45	j	$\beta-$Sitosterol	37±7.5	a
Major mass concentration [µg m^{-3}]					
OC*	16±4.9		$PM_{2.5}$*	31±9.1	
Sources contributions to OC [%]					
Wood combustion	**61±14**				
Vehicular emissions	**14±4**				
Other sources**	**25±15**				

(a–i) identification notes: the quantification of the organic compounds is based on the response factors of a – authentic standards, b – 20R, 5α(H), 14α(H), 17α(H)-cholestane, c – 17α(H)-21β(H)-hopane, d – phenanthrene, e – syringualdehyde, f – 3-Guaiacylpropanol, g – Coniferyl aldehyde, h – vanilic acid, i – Levoglucosan and j – average response factor of cholesterol and β-sitosterol.
(+ and ‡) sources contribution determination notes: organic compounds used for the determination of the vehicular emissions contribution (+) and the wood combustion contribution (‡).
* Average OC and PM determined for the composite samples on which the organic speciation analyses was carried on.
** Deduced from wood and road contributions assuming that the total of contributions is 100%.

emissions) due to photooxidation processes (Sage et al., 2008; Grieshop et al., 2009; Favez et al., 2010). These chemical modifications can greatly affect the functional group distribution and thus the ability of functional groups to distinguish the aerosol sources.

3.4 Apparent mass distributions of functional groups

The mass spectra recorded are an additional source of information offered by APCI-MS/MS functional group analysis. They provide a visualisation of the apparent mass distribution of all the detected ions bearing the functional group

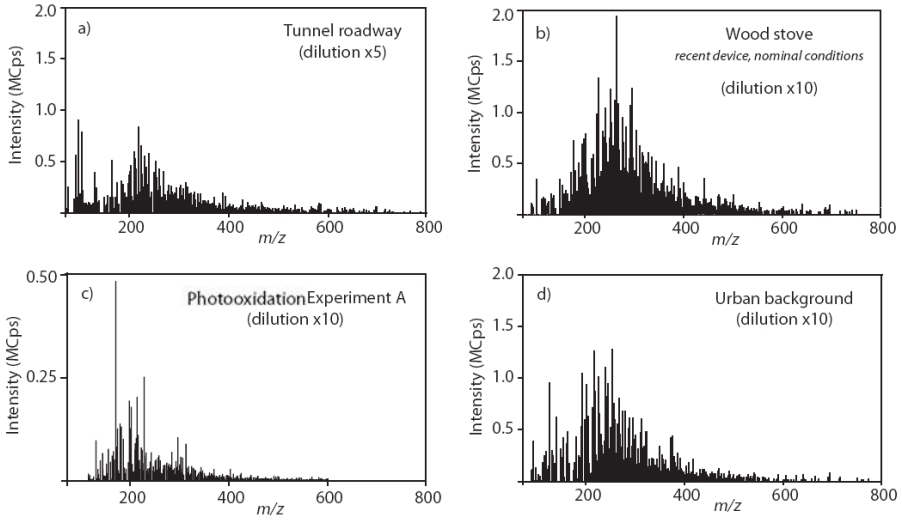


Fig. 4. Carboxylic acids mass spectra recorded by NL32 for **(a)** tunnel roadway, **(b)** wood combustion, **(c)** *o*-xylene photooxidation experiment at high initial concentration levels, and **(d)** urban background samples. As the mass spectra were not recorded during the same sequences, only comparisons based on mass profiles shall be considered, the signal intensities being strongly affected by day-to-day variations.

under study. Examples of mass spectra recorded in the NL 32 mode for the quantification of total carboxylic acids for each aerosol category are presented in Fig. 4. Their global aspects are quite similar, and the average molecular weights of the detected ions are around *m/z* 200 for the SOA and vehicular exhaust samples, and around *m/z* 260 for the wood combustion and Chamonix samples. A 15 amu subtraction is necessary to obtain the carboxylic molecular weight from the corresponding methyl ester derivatives. These results are particularly close to the 248 g mol^{-1} average molecular weight calculated by a thermodynamic method recently applied to a biomass burning aerosol (Asa-Awuku et al., 2008). Ions are detected at nearly every *m/z* ratios in the vehicular exhaust, wood combustion, SOA and urban background aerosols (Fig. 4), attesting the extreme chemical complexity of OA. All of the aerosols studied here also present a large fraction of peaks above *m/z* 300, which could characterise a large HULIS content (Dron, 2008).

This is consistent with the large unresolved fraction classically found in atmospheric OA often attributed to this type of compounds, constituting up to 30% of the total OC in ambient air (Hamilton et al., 2005; Feczko et al., 2007; Salma et al., 2007). Also, recent studies proposed wood combustion as a major source of HULIS (Lukacs et al., 2007; Asa-Awuku et al., 2008; Baduel et al., 2009). The samples from wood combustion and from Chamonix urban background contain the largest amounts of high molecular weight compounds, which is consistent with the results indicating wood combustion primary particles as the main component of the aerosol in the Chamonix Valley.

As for carboxylic acids, the mass spectra recorded for the determination of carbonyls and nitro groups are relatively similar in terms of apparent mass distributions for all samples. Carbonyls are also detected up to *m/z* 500, but nitro functional groups are not detected above *m/z* 300. This indicates that the high molecular weight compounds encountered in atmospheric OA such as HULIS contain significant amounts of carboxylic and carbonyl groups. They do not present detectable levels of nitro functional groups, as reported by other studies pointing out that HULIS are mainly composed of oxygenated functional groups (Havers et al., 1998; Reinhardt et al., 2007) together with organosulfates (R-OSO_3) and organonitrates (R-ONO_2) (Reemtsma et al., 2006).

4 Conclusions

The MS/MS functional group analysis was applied to the characterisation of the OA from primary and secondary sources, and from an ambient aerosol. The detection limits and the good quantitative accuracy offered by the new MS/MS functional group analytical methods make them a powerful and complementary tool for the characterisation of the OA. In the present study, the carboxylic (R-COOH), carbonyl (R-CO-R′) and nitro (R-NO_2) functional groups could be detected at the nmol m^{-3} level. Carboxylic acids represented about 2.0% of the organic carbon in the SOA and ambient samples, but only 0.8% in the vehicular emissions OA. The aerosol sources showed distinct functional groups distributions, in particular with a high carbonyl content in the *o*-xylene laboratory generated SOA (6 to 11% of OC) and a

high nitro content in the vehicular emissions (0.8% of OC). These characteristics enabled the establishment of diagnostic functional group ratios. Then the source contributions of an ambient aerosol was evaluated and showed a good agreement with an organic tracer approach performed on the same samples.

The results presented here offer interesting perspectives in OA characterisation. The MS/MS functional group analysis methods are theoretically applicable to all chemical functional groups. For instance, the additional determination of hydroxyl (R-OH), organonitrates (R-ONO_2) and organosulfates (R-OSO_3) groups would provide very valuable compositional data and knowledge relative to the aerosol chemistry. Aerosol aging may also be investigated through the systematic measurement of functional groups in different locations and during significant time periods. The study of aerosol sources can also be completed with additional sources to provide improved accuracy in evaluating the source contributions of an ambient aerosol.

In addition to the quantitative results, the MS/MS technique for functional group determination provides a second type of information through the recorded mass spectra, as the molecular weight distribution of the detected compounds may reveal qualitatively the presence of humic-like substances in the sample under study.

Acknowledgements. This work has been supported by ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie) and by the "Region Provence Alpes Cote d'Azur" and the Ministry of the Environment of France through the research program PRIME-QUAL2 (grant no. 0001135, FORMES project) and the research grant for J. Dron. The authors also thank the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the Institut National des Sciences de l'Univers (INSU) for their financial supports.

The authors also acknowledge the whole scientific group of the simulation chamber EUPHORE and the different partners involved in the EUPHORE experiments (LISA, CNRS-University of Créteil; and ICARE, CNRS Orléans).

The authors are finally thankful to the LCME laboratory (University of Savoie), the INERIS institute and the ATMO-PACA air quality survey association for their implications in the different sampling campaigns.

Edited by: L. M. Russell

References

Aiken, A. C., DeCarlo, P. F., Kroll, J. H., Worsnop, D. R., Huffman, J. A., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Mohr, C., Kimmel, J. R., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P. J., Canagaratna, M. R., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Prévôt, A. S. H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A., Baltensperger, U., and Jimenez, J. L.: O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry, Environ. Sci. Technol., 42, 4478–4485, 2008.

Atkinson, R. and Arey, J.: Atmospheric degradation of volatile organic compounds, Chem. Rev., 103, 4605–4638, 2003.

Asa-Awuku, A., Sullivan, A. P., Hennigan, C. J., Weber, R. J., and Nenes, A.: Investigation of molar volume and surfactant characteristics of water-soluble organic compounds in biomass burning aerosol, Atmos. Chem. Phys., 8, 799–812, doi:10.5194/acp-8-799-2008, 2008.

Aymoz, G., Jaffrezo, J. L., Chapuis, D., Cozic, J., and Maenhaut, W.: Seasonal variation of PM_{10} main constituents in two valleys of the French Alps. I: EC/OC fractions, Atmos. Chem. Phys., 7, 661–675, doi:10.5194/acp-7-661-2007, 2007.

Baduel, C., Voisin, D., and Jaffrezo, J.-L.: Water-soluble atmospheric HULIS in urban environments, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 9, 21561–21579, doi:10.5194/acpd-9-21561-2009, 2009.

Becker, K.H., Hjorth, J., Laverdet, G., Millan, M. M., Platt, U., Toupance, G., and Wildt, J.: Design and technical development of the European photoreactor and first experimental results, EV5V-CT92-0059, 1996.

Blando, J. D., Porcja, R. J., and Turpin, B. J.: Issues in the quantitation of functional groups by FTIR spectroscopic analysis of impactor-collected aerosols samples, Aerosol Sci. Technol., 35, 899–908, 2001.

Calvert, J. G., Atkinson, R., Becker, K. H., Kamens, R. M., Seinfeld, J. H., Wallington, T. J., and Yarwood, G.: The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons, Oxford University Press: Oxford, UK, 2002.

Camredon, M., Aumont, B., Lee-Taylor, J., and Madronich, S.: The SOA/VOC/NO_x system: an explicit model of secondary organic aerosol formation, Atmos. Chem. Phys., 7, 5599–5610, doi:10.5194/acp-7-5599-2007, 2007.

Cao, J. J., Wu, F., Chow, J. C., Lee, S. C., Li, Y., Chen, S. W., An, Z. S., Fung, K. K., Watson, J. G., Zhu, C. S., and Liu, S. X.: Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China, Atmos. Chem. Phys., 5, 3127–3137, doi:10.5194/acp-5-3127-2005, 2005.

Cappiello, A., De Simoni, E., Fiorucci, C., Mangani, F., Palma, P., Trufelli, H., Decesari, S., Facchini, M. C., and Fuzzi, S.: Molecular characterization of the water-soluble organic compounds in fogwater by ESIMS/MS, Environ. Sci. Technol., 37, 1229–1240, 2003.

Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., and Putaud, J.-P.: Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol, Atmos. Meas. Tech., 3, 79–89, doi:10.5194/amt-3-79-2010, 2010.

Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., and Tagliavini E.: Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach, J. Geophys. Res., 105, 1481–1489, 2000.

Decesari, S., Fuzzi, S., Facchini, M. C., Mircea, M., Emblico, L., Cavalli, F., Maenhaut, W., Chi, X., Schkolnik, G., Falkovich, A., Rudich, Y., Claeys, M., Pashynska, V., Vas, G., Kourtchev, I., Vermeylen, R., Hoffer, A., Andreae, M. O., Tagliavini, E., Moretti, F., and Artaxo, P.: Characterization of the organic composition of aerosols from Rondnia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds, Atmos. Chem. Phys., 6, 375–402, doi:10.5194/acp-6-375-2006, 2006.

Decesari, S., Mircea, M., Cavalli, F., Fuzzi, S., Moretti, F., Tagliavini, E., and Facchini, M. C.: Source attribution of water-soluble organic aerosol by nuclear magnetic resonance spectroscopy, Environ. Sci. Technol., 41, 2479–2484, 2007.

Donahue, N. M., Robinson, A. L., Pandis, S. N.: Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol, Atmos. Environ., 43, 94–106, 2009.

DRI Desert Research Institute: Analysis of Semi-volatile Organic Compound by GC/MS, DRI Standard Operating Procedure, 1–25, 2003.

Dron, J., Eyglunent, G., Temime-Roussel, B., Marchand, N., and Wortham, H.: Carboxylic acid functional group analysis using constant neutral loss scanning-mass spectrometry, Anal. Chim. Acta, 605, 61–69, 2007.

Dron, J., Zheng, W., Marchand, N., and Wortham, H.: New method to determine the total carbonyl functional group content in extractable particulate organic matter by tandem mass spectrometry, J. Mass Spectrom., 43, 1089–1098, 2008a.

Dron, J., Abidi, E., El Haddad, I., Marchand, N., and Wortham, H.: Precursor ion scanning-mass spectrometry for the determination of the nitro functional groups in atmospheric particulate organic matter, Anal. Chim. Acta, 618, 184–195, 2008b.

Dron, J.: Analyse fonctionnelle par spectrométrie de masse tandem: application aux aérosols organiques atmosphériques, PhD thesis, Université de Provence, 2008.

Duarte, R., Santos, E., Pio, C., and Duarte, A.: Comparison of structural features of water-soluble organic matter from atmospheric aerosols with those of aquatic humic substances, Atmos. Environ., 41, 8100–8113, 2007.

Eberhardt, O., Grünert, A., and Ballschmiter, K.: Simulation of the atmospheric pattern of alkyl nitrates by the reaction of alkanes with NO2/HNO3, Geophys. Res. Abstr., 5, 11001, 2003.

El Haddad, I., Marchand, N., Dron, J., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Wortham, H., Jaffrezo, J.-L., Baduel, C., Voisin, D., Besombes, J.-L., and Gille, G.: Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France, Atmos. Environ., 43, 6190–6198, 2009.

Eatough, D. J., Obeidi, F., Pang, Y., Ding, Y., Eatough, N. L., and Wilson, W. E.: Integrated and real-time diffusion denuder sample for $PM_{2.5}$, Atmos. Environ., 33, 2835–2844, 1999.

Favez, O., El Haddad, I., Piot, C., Boréave, A., Abidi, E., Marchand, N., Jaffrezo, J.-L., Besombes, J.-L., Personnaz, M.-B., Sciare, J., Wortham, H., George, C., and D'Anna, B.: Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France), Atmos. Chem. Phys. Discuss., 10, 559–613, doi:10.5194/acpd-10-559-2010, 2010.

Feczko, T., Puxbaum, H., Kasper-Giebl, A., Handler, M., Limbeck, A., Gelencsér, A., Pio, C., Preunkert, S., and Legrand, M. Determination of water and alkaline extractable atmospheric humic-like substances with the TU Vienna HULIS analyzer in samples from six background sites in Europe, J. Geophys. Res., 112, D23S10, doi:10.1029/2006JD008331, 2007.

Fine, P. M., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the southern United States, Environ. Sci. Technol., 36, 1442–1451, 2002.

Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N.: Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments, and applications, Academic Press Editors (Elsevier) San Diego CA, USA, 2000.

Forstner, H. J. L., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: molecular composition, Environ. Sci. Technol., 31, 1345–1358, 1997.

Fuzzi, S., Andreae, M. O., Huebert, B. J., Kulmala, M., Bond, T. C., Boy, M., Doherty, S. J., Guenther, A., Kanakidou, M., Kawamura, K., Kerminen, V.-M., Lohmann, U., Russell, L. M., and Pöschl, U.: Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change, Atmos. Chem. Phys., 6, 2017–2038, doi:10.5194/acp-6-2017-2006, 2006.

Gordon, R. J., Nirupam, T. J., and Brij, S. P.: Characterization of aerosol organics by diffuse reflectance Fourier Transform Infrared spectroscopy, Environ. Sci. Technol., 22, 672–677, 1988.

Graber, E. R. and Rudich, Y.: Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review, Atmos. Chem. Phys., 6, 729–753, doi:10.5194/acp-6-729-2006, 2006.

Grieshop, A. P., Logue, J. M., Donahue, N. M., and Robinson, A. L.: Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 1: measurement and simulation of organic aerosol evolution, Atmos. Chem. Phys., 9, 1263–1277, doi:10.5194/acp-9-1263-2009, 2009.

Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, Th. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R., and Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, Atmos. Chem. Phys., 9, 5155–5236, doi:10.5194/acp-9-5155-2009, 2009.

Hamilton, J. F., Webb, P. J., Lewis, A. C., and Reviejo, M. M.: Quantifying small molecules in secondary organic aerosol formed during the photo-oxidation of toluene with hydroxy radicals, Atmos. Environ., 39, 7263–7275, 2005.

Havers, N., Burba, P., Lambert, J., and Klockow, D.: Spectroscopic characterization of humic-like substances in airborne particulate matter, J. Atmos. Chem., 29, 45–54, 1998.

Heeb, N. V, Schmid, P., Kohler, M., Gujer, E., Zennegg, M., Wenger, D., Wichser, A., Ulrich, A., Gfeller, U., Honegger, P., Zeyer, K., Emmenegger, L., Petermann, J.-L., Czerwinski, J., Mosimann, T., Kasper, M., and Mayer, A.: Secondary effects of catalytic diesel particulate filters: conversion of PAHs versus formation of nitro-PAHs, Environ. Sci. Technol., 42, 3773–3779, 2008.

Hodzic, A., Jimenez, J. L., Madronich, S., Aiken, A. C., Bessagnet, B., Curci, G., Fast, J., Lamarque, J.-F., Onasch, T. B., Roux, G., Schauer, J. J., Stone, E. A., and Ulbrich, I. M.: Modeling organic aerosols during MILAGRO: importance of biogenic secondary organic aerosols, Atmos. Chem. Phys., 9, 6949–6981, doi:10.5194/acp-9-6949-2009, 2009.

IPCC (International Panel on Climate Change): Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D. C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., and Van Dorland, R.: Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing, in: climate

change 2007: the physical science basis, contribution of working group I to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.

Jaffrezo, J.-L., Aymoz, G., Delaval, C., and Cozic, J.: Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps, Atmos. Chem. Phys., 5, 2809–2821, doi:10.5194/acp-5-2809-2005, 2005.

Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., and Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: a review, Atmos. Chem. Phys., 5, 1053–1123, doi:10.5194/acp-5-1053-2005, 2005.

Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., Szidat, S., Wehrli, M. N., Wacker, L., Weimer, S., Caseiro, A., Puxbaum, H., and Prevot, A. S. H.: Source attribution of submicron organic aerosols during wintertime inversions by advanced factor analysis of aerosol mass spectra, Environ. Sci. Technol., 42, 214–220, 2008.

Lewandowski, M., Jaoui, M., Offenberg, J. H., Kleindienst, T., Edney, E. O., Sheesley, R. J., and Schauer, J. J.: Primary and secondary contributions to ambient PM in the Midwestern United States, Environ. Sci. Technol., 42, 3303–3309, 2008.

Liu, S., Takahama, S., Russell, L. M., Gilardoni, S., and Baumgardner, D.: Oxygenated organic functional groups and their sources in single and submicron organic particles in MILAGRO 2006 campaign, Atmos. Chem. Phys., 9, 6849–6863, doi:10.5194/acp-9-6849-2009, 2009.

Lukacs, H., Gelencsér, A., Hammer, S., Puxbaum, H., Pio, C., Legrand, M., Kasper-Giebl, A., Handler, M., Limbeck, A., Simpson, D., and Preunkert, S.: Seasonal trends and possible sources of brown carbon based on 2-year aerosol measurement at six sites in Europe, J. Geophys. Res., 112, D23S18, doi:10.1029/2006JD008151, 2007.

Marchand, N., Besombes, J. L., Chevron, N., Masclet, P., Aymoz, G., and Jaffrezo, J. L.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns, Atmos. Chem. Phys., 4, 1167–1181, doi:10.5194/acp-4-1167-2004, 2004.

Maria, S. F., Russell, L. M., Turpin, B. J., and Porcja, R. J.: FTIR measurements of functional groups and organic mass in aerosol samples over the Caribbean, Atmos. Environ., 36, 5185–5196, 2002.

Matthews, R. D.: Estimated permissible levels, ambient concentrations, and adverse effects of the nitrogenous products of combustion: The cyanides, nitro-olefins, and nitroparaffins, J. Combust. Toxicol., 7, 157–172, 1980.

Moretti, F., Tagliavini, E., Decesari, S., Facchini, M. C., Rinaldi, M., and Fuzzi, S.: NMR determination of total carbonyls and carboxyls: a tool for tracing the evolution of atmospheric oxidized organic aerosols, Environ. Sci. Technol., 42, 4844–4849, 2008.

Nolte, C. G., Schauer, J. J., Cass G. R., and Simoneit B. R. T.: Highly polar organic compounds in wood smoke and in the ambient atmosphere, Environ. Sci. Technol., 35, 1912–1919, 2001.

Oros, D. R. and Simoneit, B. R. T.: Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers, Appl. Geochem., 16, 1513–1544, 2001.

Pio, C., Alves, C. A., and Duarte, A. C.: Organic components of aerosols in a forested area of central Greece, Atmos. Environ., 35, 389–401, 2001.

Puxbaum, H., Caseiro, A., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., and Pio, C.: Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, J. Geophys. Res., 112, D23S05, doi:10.1029/2006JD008114, 2007.

Reemstma, T., These, A., Venkatachari, P., Xia, X., Hopke, P. K., Springer, A., and Linscheid, M.: Identification of fulvic acids and sulphated and nitrated analogues in atmospheric aerosol by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, Anal. Chem., 78, 8299–8304, 2006.

Reinhardt, A., Emmenegger, C., Gerrits, B., Panse, C., Dommen, J., Baltensperger, U., Zenobi, R., and Kalberer, M.: Ultrahigh resolution and accurate mass measurements as a tool to characterize oligomers in secondary organic aerosols, Anal. Chem., 79, 4074–4082, 2007.

Reisen, F. and Arey, J.: Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentrations in the Los Angeles basin, Environ. Sci. Technol., 39, 64–73, 2005.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosols 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks, Environ. Sci. Technol., 27, 636–651, 1993.

Ruellan, S. and Cachier, H. Characterisation of fresh particulate vehicular exhausts near a Paris high flow road, Atmos. Environ., 35, 453–468, 2001.

Russell, L. M., Takahama, S., Liu, S., Hawkins, L. N., Covert, D. S., Quinn, P. K., and Bates, T. S.: Oxygenated fraction and mass of organic aerosol from direct emission and atmospheric processing measured on the R/V Ronald Brown during TEXAQS/GoMACCS 2006, J. Geophys. Res., 114, D00F05, doi:10.1029/2008JD011275, 2009.

Sage, A. M., Weitkamp, E. A., Robinson, A. L., and Donahue, N. M.: Evolving mass spectra of the oxidized component of organic aerosol: results from aerosol mass spectrometer analyses of aged diesel emissions, Atmos. Chem. Phys., 8, 1139–1152, doi:10.5194/acp-8-1139-2008, 2008.

Salma, I., Ocskay, R., Chi, X., and Maenhaut, W.: Sampling artefacts, concentration and chemical composition of fine water-soluble organic carbon and humic-like substances in a continental urban atmospheric environment, Atmos. Environ., 41, 4106–4118, 2007.

Sandradewi, J., Prévôt, A. S. H., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M. R., Lanz, V. A., Weingartner, E., and Baltensperger, U.: Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter, Environ. Sci. Technol., 42, 3316–3323, 2008.

Sannigrahi, P., Sullivan, A. P., Weber, R. J., and Ingall, E. D.: Characterization of water-soluble organic carbon in urban atmospheric aerosols using solid-state 13C NMR spectroscopy, Environ. Sci. Technol., 40, 666–672, 2006.

Schauer, J. J., Kleeman, M., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2. C1

through C30 Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks, Environ. Sci. Technol., 10, 1578–1587, 1999.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Measurement of emissions from air pollution sources 2. C1 through C30 organic compounds from medium duty diesel trucks, Environ. Sci. Technol., 33, 1578–1587, 1999.

Schauer, J. J. and Cass, G. R.: Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers, Environ. Sci. Technol., 34, 1821–1832, 2000.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Measurement of emissions from air pollution sources 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood, Environ. Sci. Technol., 35, 1716–1728, 2001.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C1-C32 Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles, Environ. Sci. Technol., 6, 1169–1180, 2002.

Shrivastava, M. K., Subramanian, R., Rogge, W. F., and Robinson, A. L.: Sources of organic aerosol: Positive matrix factorization of molecular marker data and comparison of results from different source apportionment models, Atmos. Environ., 41, 9353–9369, 2007.

Stone, E. A., Snyder, D. C., Sheesley, R. J., Sullivan, A. P., Weber, R. J., and Schauer, J. J.: Source apportionment of fine organic aerosol in Mexico City during the MILAGRO experiment 2006, Atmos. Chem. Phys., 8, 1249–1259, doi:10.5194/acp-8-1249-2008, 2008.

Tagliavini, E., Moretti, F., Decesari, S., Facchini, M. C., Fuzzi, S., and Maenhaut, W.: Functional group analysis by H NMR/chemical derivatization for the characterization of organic aerosol from the SMOCC field campaign, Atmos. Chem. Phys., 6, 1003–1019, doi:10.5194/acp-6-1003-2006, 2006.

Weingartner, E., Burtscher, H., and Baltensperger, U.: Hygroscopic properties of carbon and diesel soot particles, Atmos. Environ., 31, 2311–2327, 1997.

Zheng, M., Cass, G. R., Schauer, J. J., and Edgerton, E. S.: Source apportionment of PM2.5 in the south-eastern United States using solvent-extractable organic compounds as tracers, Environ. Sci. Technol., 36, 2361–2371, 2002.