

N° d'ordre : 40561



## THESE

présentée en vue d'obtenir le grade de

## DOCTEUR

en

Spécialité : Optique et Lasers, Physico-chimie, Atmosphère

par

## DETOURNAY Anaïs

DOCTORAT DELIVRE CONJOINTEMENT PAR  
L'ECOLE DES MINES DE DOUAI ET L'UNIVERSITE DE LILLE 1

Titre de la thèse :

---

### Etude de COV oxygénés et biogéniques en milieu rural : du développement météorologique à l'évaluation de l'impact sur la chimie atmosphérique

---

Soutenue le 7 juillet 2011 devant le jury d'examen :

<b>Président</b>	<b>Jean-François PAUWELS</b> , Professeur, PC2A, Lille
<b>Rapporteuse</b>	<b>Valérie SIMON</b> , Maître de conférences HDR, ENSIACET, Toulouse
<b>Rapporteur</b>	<b>Georges C. LOGNAY</b> , Professeur HDR, Faculté universitaire des sciences agronomiques, Gembloux (Belgique)
<b>Examineur</b>	<b>Bernard BONSANG</b> , Directeur de Recherche CNRS, CEA Saclay
<b>Examineur</b>	<b>Pascal KALUZNY</b> , Directeur TERA-Environnement, Crolles
<b>Examineur</b>	<b>Stéphane SAUVAGE</b> , Maître Assistant, Ecole des Mines de Douai
<b>Directrice de thèse</b>	<b>Nadine LOCOGE</b> , Professeur, Ecole des Mines de Douai

Laboratoires d'accueil : Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai  
+ Société TERA-Environnement (contrat CIFRE)

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

---



## **Remerciements**

### **Merci tout d'abord à tous ceux qui ont suivi ce travail au cours des 3 ans de thèse**

Merci avant tout à Me Nadine Locoge et M. Pasacal Kaluzny de m'avoir accordé leur confiance pour la réalisation de ce travail de thèse. Merci à M. Jean-Claude Galloo de m'avoir accueilli au département chimie et Environnement, et merci à M. Stéphane Sauvage pour son encadrement et ses précieux conseils.

### **Merci aux membres du Jury,**

A M. Georges Lognay et Me Valérie Simon, rapporteurs de thèse, qui ont accepté de consacrer une partie de leur temps à évaluer le travail effectué dans le cadre de cette étude ;

A MM. Bernard Bonsang et Jean-François Pauwels, examinateurs, qui ont accepté de se déplacer pour participer à ce Jury.

### **Merci à l'équipe du département chimie et environnement,**

A Me Véronique Riffault, chercheur au département chimie et environnement, dont les précieux conseils m'ont permis de progresser ;

A M. André Wroblewski, ingénieur de recherche et spécialiste de la modélisation pour son aide et ses conseils ;

A M. Thierry Leonardis, technicien supérieur du laboratoire de chimie des COVs, pour ses précieux conseils en matière de développement analytique, sa contribution générale à ces travaux, ainsi que son aide indéfectible et sa bonne humeur lors des campagnes de terrains ;

A MME. Laurence Depelchin et Isabelle Fronval, techniciennes au laboratoire de chimie des COVs, pour leur aide, leurs conseils et leur précieuse contribution à ce travail ;

### **Merci aux amis du labo, chercheurs, techniciens, secrétaires et doctorants,**

A ceux qui ont quitté le labo avant moi, Alodie, Paul, Giovanni, Jérémy, Emesce, Joëlle, Myriam, Thrin, et à qui je souhaite bonne chance pour leur parcours à venir ;

A ceux qui soutiendront bientôt, Warda, Kévin, Aude, Moktar, Saliou, Marie, Florent Vincent, Stéphanie, Marius, à qui je souhaite bon courage et bonne chance pour la suite ;

A tous ceux qui m'ont soutenue et supportée, Nathalie Redon, Frédéric Thevenet, et tous les autres ;

A mes amis et à ma famille, pour leur soutien indéfectible et leurs encouragements dans les coups durs. A ceux qui pourront venir, et à ceux qui ne le pourront pas, merci.

## **Résumé**

Les Composés Organiques Volatils (COV) forment une classe de composés hétérogène, jouant un rôle clef dans la chimie atmosphérique, et ayant des impacts sur le climat, l'environnement et la santé. De récentes études suggèrent l'implication de COV oxygénés ou biogéniques dans la formation de polluants secondaires tels les aérosols organiques secondaires et l'ozone. Ces COV particulièrement présents en zone rurale, sont peu renseignés quant à la variabilité de leurs sources et l'évolution de leurs teneurs dans l'air ambiant. Cette thèse a pour objectif d'améliorer les connaissances sur le comportement des COV en zone rurale pour une meilleure compréhension de leur implication dans la chimie atmosphérique. La démarche suivie a reposé sur le développement métrologique et des campagnes de mesure pour constituer une base d'observations représentative.

Une première phase de développement analytique a permis d'adapter et/ou développer des méthodes pour la mesure de plus de 80 COV en zone rurale, incluant : la mesure de 54 COV de C1 à C10 par une méthode de préconcentration/thermodésorption/GC-FID *on-line* ; la mesure de 21 composés carbonylés de C1 à C6 par dérivation chimique puis désorption par solvant et analyse par HPLC/UV ; la mesure de 5 composés aromatiques, 6 aldéhydes de C6 à C11, 6 monoterpènes et 13 alcanes de C9 à C16 par préconcentration puis thermodésorption couplée à une analyse par GC/FID-MS.

Ces méthodes, appliquées dans 2 campagnes de mesure en Mars et Juin 2009 au site rural de Peyrusse-Vieille (Gers, France), a abouti à la collecte d'un important jeu de données. Son analyse a permis de déterminer les niveaux des espèces ciblées en milieu rural, d'établir leurs évolutions diurnes et saisonnières et de déterminer les principaux paramètres régissant ces variations. Elle a également permis de souligner les mécanismes de transport et le rôle prépondérant des espèces biogéniques sur la chimie atmosphérique.

### **Mots clefs :**

Composés Organiques Volatils (COV) – composés biogéniques — Méthodes de mesure – Campagne de mesure – zone rurale de fond – réactivité atmosphérique

## **Abstract:**

Volatile Organic Compounds (VOC) constitutes a heterogeneous compounds class, which play a significant part in atmospheric chemistry; impacting global climate, environment and health. Recent studies suggest that biogenic and oxygenated VOC are implied in the formation processes of secondary species, such as secondary organic aerosols or ozone. Those VOC are well represented in remote areas, but little is known about their ambient levels or sources evolution. This thesis aim at improving the current knowledge of those VOC behavior in rural area, for a better understanding of their impact over atmospheric chemistry.

As a first step, an analytic development phase has been set up to optimize and/or develop measurement methods for the study of target VOC in rural sites. The target species were: 54 NMHCs from C2 to C10, measured using an on-line measuring device; 21 carbonyl compounds from C1 to C6, measured by derivatization onto sampling cartridges coupled with HPLC analysis; and 5 aromatic compounds, 6 aldehydes from C6 to C11, 6 monoterpenes and 13 linear alkanes from C9 to C16; by active sampling onto sorbent cartridges coupled with thermodesorption and GC/FID-MS analysis.

Those methods were used during two one-month intensive measurement campaigns, in March and June 2009, at the rural site of Peyrusse-Vieille (Gers, France). They permitted to collect of an important database, whose preliminary analysis allowed determining the target compounds' ambient levels, diurnal and seasonal variations, and the parameters inducing these observations. A thorough analysis then permitted to underline the transport mechanism and real importance of biogenic species in remote areas.

## **Key words:**

Volatile Organic compounds (VOC) – Biogenic compounds — Measurement methods  
– Measurement campaigns – Remote areas – Atmospheric reactivity

# Sommaire

<b>Remerciements.....</b>	<b>3</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>5</b>
<b>Sommaire.....</b>	<b>7</b>
<b>Introduction générale :.....</b>	<b>15</b>
<b>Chapitre I : Les Composés Organiques Volatils dans l’atmosphère.....</b>	<b>21</b>
<b>1. Généralités .....</b>	<b>21</b>
1.1. Définition .....	21
1.2. Différentes familles de COV .....	21
1.3. Toxicité pour l’homme .....	23
1.4. Réglementation des émissions de COV .....	24
<b>2. Sources de COV dans l’atmosphère .....</b>	<b>26</b>
2.1. Emissions d’origines anthropiques .....	27
2.1.1. Importance et évolution de ce sources .....	27
2.1.2. Emissions liées au transport routier .....	28
2.1.3. Le secteur résidentiel.....	29
2.1.4. Sources industrielles.....	31
2.2. Emissions biogéniques.....	32
2.3. Sources secondaires .....	36
<b>3. Mécanismes de déplétion et de dispersion des COV .....</b>	<b>37</b>
3.1. Chimie atmosphérique .....	37
3.1.1. Mécanismes d’oxydation des COV.....	37
3.1.2. Cas particulier : étude de l’oxydation de l’isoprène et des produits de dégradation formés.....	40
3.1.3. Formation d’espèces secondaires .....	41
3.2. Phénomènes de dépôt ou d’adsorption .....	44

3.3.	Durée de vie des COV dans la troposphère .....	44
3.4.	Mécanismes de transport.....	47
3.4.1.	Transport vertical .....	47
3.4.2.	Transport horizontal .....	48
3.4.3.	Transport à longue distance.....	49
3.5.	Niveaux de COV dans l'atmosphère.....	50
3.5.1.	Variabilité des niveaux de COV mesurés .....	50
3.5.2.	Etude des COV en zone rurale .....	53
3.5.3.	Le programme européen EMEP .....	53
3.6.	Evolution de la problématique des COV .....	54
<b>4.</b>	<b>L'étude des COV : méthodes de mesure et d'analyse de données.....</b>	<b>56</b>
4.1.	Mesures par télédétection optique .....	56
4.2.	Mesures directes.....	58
4.2.1.	Mesures par chromatographie en phase gazeuse en mode on-line.....	58
4.2.2.	Analyse par PTR-MS .....	60
4.3.	Méthodes de mesures indirectes : .....	61
4.3.1.	Collecte d'échantillons gazeux par canisters .....	61
4.3.2.	Echantillonnage par préconcentration sur cartouche .....	63
4.4.	Méthodes d'analyse de données.....	69
4.4.1.	Méthodes d'analyses statistiques .....	70
4.4.2.	Analyse de ratios .....	71
4.4.3.	Recherche de sources de composés : les modèles source-récepteur .....	72
<b>5.</b>	<b>Problématique de l'étude : .....</b>	<b>76</b>
5.1.	Objectif scientifique.....	76
5.2.	Composés ciblés par l'étude et méthodes de mesure envisagées .....	77
5.2.1.	Composés d'intérêt en zone rurale .....	77
5.2.2.	Méthodes de mesure associées à ces composés .....	79
5.3.	Démarche de l'étude : .....	79
	<b>Chapitre II : Développement analytique.....</b>	<b>83</b>
<b>1.</b>	<b>Mesure de 54 COVs de C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub> en mode on-line.....</b>	<b>83</b>



1.1.	Description de la chaîne analytique .....	83
1.1.1.	Unité de préconcentration : .....	84
1.1.2.	Thermodésorption et injection des composés : .....	85
1.1.3.	Unité d'analyse chromatographique : .....	85
1.2.	Optimisation des procédés de piégeage et d'injection .....	87
1.2.1.	Composition et optimisation du piège : .....	87
1.2.2.	Optimisation des conditions de piégeage : différents réglages du préconcentrateur : .....	90
1.2.3.	Conditions de thermodésorption .....	91
1.3.	Mise au point de la méthode d'analyse chromatographique : .....	94
1.3.1.	Analyse qualitative : identification des composés : .....	94
1.3.2.	Analyse quantitative et étalonnage du dispositif : .....	96
1.4.	Performance du système .....	97
1.4.1.	Limites de détection .....	97
1.4.2.	Contrôle des niveaux de blancs .....	98
1.4.3.	Répétabilité de la mesure .....	98
1.5.	Contrôle qualité : .....	99
1.5.1.	Identification correcte des composés : .....	99
1.5.2.	Quantification des composés : .....	99
1.5.3.	Contrôle des niveaux de blanc .....	99
<b>2.</b>	<b>Méthode de mesure de 21 composés carbonylés.....</b>	<b>100</b>
2.1.	Méthode de mesure des composés carbonylés.....	100
2.1.1.	Méthode de prélèvement .....	100
2.1.2.	Analyse des échantillons : .....	103
2.2.	Le préleveur SyPAC de TERA-Environnement .....	106
2.2.1.	Présentation de l'instrument.....	107
2.2.2.	Tests de fonctionnement de l'appareil .....	109
2.2.3.	Performances métrologiques du système .....	110
2.3.	Validation du dispositif de prélèvement SyPAC dans le cadre de mesures en zones rurales 113	
2.3.1.	Réalisation des tests : .....	113
2.3.2.	Résultats des tests.....	116
2.4.	Conclusion sur la méthode de mesure des composés carbonylés .....	120

<b>3. Développement d'une méthode de mesure par prélèvement actif pour 6 monoterpènes, 6 aldehydes linéaires de C<sub>6</sub> à C<sub>11</sub>, 8 alcanes linéaires de C<sub>9</sub> à C<sub>16</sub> et 5 composés aromatiques .....</b>	<b>121</b>
---	------------

<b>4. Développement analytique : conclusion .....</b>	<b>148</b>
---	------------

<b>Chapitre III : Campagnes de mesures : présentation et analyse descriptive du jeu de données .....</b>	<b>151</b>
--	------------

<b>1. Présentation et objectifs des campagnes de mesure.....</b>	<b>151</b>
--	------------

1.1. Objectifs des campagnes de mesure.....	151
---	-----

1.1.1. La campagne de mesure EUSAAR .....	151
---	-----

1.1.2. Composés ciblés et méthodes de mesure associées .....	153
--	-----

1.2. Présentation du site de mesure .....	154
---	-----

1.2.1. Site initialement choisi du Puy de Dôme .....	154
--	-----

1.2.2. Description du site.....	154
---------------------------------	-----

1.2.3. Historique de la station et équipement standard.....	156
---	-----

1.3. Déroulement des campagnes de mesure .....	157
--	-----

1.3.1. Mise en place des campagnes.....	157
---	-----

1.3.2. Déroulement et bilan des campagnes de mesure.....	158
--	-----

<b>2. Importance des différents groupes de composés mesurés sur le site de Peyrusse-Vieille.....</b>	<b>159</b>
--	------------

2.1. Part relative des différentes familles de composés lors de chaque campagne de mesure	159
---	-----

2.2. Analyse des niveaux de composés observés par espèce .....	161
--	-----

2.2.1. Composés anthropiques.....	161
-----------------------------------	-----

2.2.2. Composés biogéniques.....	168
----------------------------------	-----

2.2.3. Composés carbonylés :.....	170
-----------------------------------	-----

2.3. Analyse des teneurs suivant la réactivité des espèces mesurées.....	173
--	-----

2.4. Etude des relations entre les différents groupes de composés :.....	175
--	-----

2.4.1. Méthode d'analyse par corrélation .....	176
--	-----

2.4.2. Composés d'origine anthropique .....	177
---	-----

2.4.3. Composés carbonylés.....	181
---------------------------------	-----

2.4.4.	Composés typiquement biogéniques.....	182
2.4.5.	Corrélations entre les différents groupes de composés.....	183
<b>3.</b>	<b>Impact des conditions météorologiques sur les niveaux de composés.....</b>	<b>186</b>
3.1.	Evolution des conditions météorologiques.....	186
3.1.1.	Campagne hivernale.....	186
3.1.2.	Campagne estivale.....	187
3.2.	Etude des relations entre les niveaux de composés observés et conditions météorologiques.....	188
3.2.1.	Situation en hiver.....	188
3.2.2.	Situation en été.....	190
3.3.	Distribution des composés suivant la direction des vents.....	193
3.3.1.	Situation en hiver :.....	193
3.3.2.	Situation en été :.....	194
<b>4.</b>	<b>Analyse des évolutions diurnes des composés.....</b>	<b>197</b>
4.1.	Composés anthropiques de C <sub>2</sub> à C <sub>10</sub> .....	198
4.1.1.	Situation lors de la campagne hivernale.....	198
4.1.2.	Situation lors de la campagne estivale.....	201
4.1.3.	Cas des alcanes linéaires de C <sub>9</sub> à C <sub>16</sub> .....	202
4.2.	Composés biogéniques.....	204
4.2.1.	Situation en hiver.....	204
4.2.2.	Situation en été.....	205
4.3.	Composés carbonylés.....	205
4.3.1.	Situation en hiver.....	205
4.3.2.	Situation en été.....	206
4.3.3.	Cas des composés carbonylés de C <sub>6</sub> à C <sub>11</sub> .....	208
<b>5.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>209</b>
<b>Chapitre IV : Importance des composés biogéniques sur un site rural.....</b>		<b>213</b>
<b>Source and behaviour of isoprenoid compounds at a remote measurement site</b>		<b>219</b>

<b>Conclusion générale :</b> .....	<b>261</b>
<b>Références Bibliographiques</b> .....	<b>267</b>
<b>Table des Figures</b> .....	<b>296</b>
<b>Table des Tableaux</b> .....	<b>302</b>
<b>Annexes :</b> .....	<b>305</b>



## **Introduction Générale :**

## **Introduction générale :**

La pollution atmosphérique a été au cœur des préoccupations mondiales au cours des dernières décennies, avec des problématiques telles que le trou dans la couche d’ozone, causé par les émissions de Chloro-Fluoro-Carbone (CFC) ; la formation d’ozone troposphérique, responsable des épisodes de smogs photochimiques décrits depuis les années 50 ; la formation d’aérosols organiques secondaires (AOS), cause présumée de plus de 348 000 décès prématurés par an selon un rapport récent de la CAFE (CAFE, 2005)<sup>1</sup> ; et plus, récemment le réchauffement climatique, sujet d’inquiétude croissant pour les pouvoirs publics mondiaux, comme le souligne l’attribution en 2007 du Prix Nobel de la Paix au groupement international d’experts sur le climat IPCC (Intergouvernemental Panel on Climate Change).

Face à une inquiétude croissante, de nombreuses études ont été menées afin de mieux connaître l’impact des activités humaines ; sur la qualité de l’air que nous respirons d’abord, mais aussi, à une plus large échelle, sur le climat mondial.

De nombreux inventaires d’émissions, menés en milieux urbains et industriels ont été réalisés, de sorte que la connaissance de la matière organique de l’atmosphérique, et plus particulièrement des Composés Organiques Volatils (COV), n’a cessé de s’améliorer. Si 606 composés seulement avaient été mis en évidence dans l’atmosphère en 1978, ce nombre s’élevait à 2857 en 1986 ; et les estimations actuelles portent à  $10^4$  ou  $10^5$  le nombre de composés mis en évidence toutes phases confondues (Goldstein et Galbally, 2007). Toutefois, ces inventaires constituent des projets de grande envergure, longs, coûteux, et souvent incomplets. Cette valeur ne représente donc probablement qu’une fraction de l’ensemble des espèces réellement présentes.

En parallèle à ces inventaires d’émissions, des études de réactivité, menées en chambre de simulation ou sur le terrain, ont apporté une meilleure connaissance des processus réactionnels affectant les composés émis. Ces travaux ont ainsi permis d’élucider une partie du devenir des émissions atmosphériques, ainsi que d’établir les liens existants entre activités humaines, phénomènes de pollution atmosphérique, et risques sanitaires.

---

<sup>1</sup> CAFE (Clean Air For Europe), Thematic strategy on air pollution, 2005

Diverses réglementations, nationales ou européennes, ont alors pu voir le jour. Elles reflètent une volonté marquée, d'une part, de réduire les émissions globales, de façon à réduire l'impact des activités humaines sur l'atmosphère ; et, d'autre part, de protéger les populations. Ainsi, des seuils d'émissions stricts ont été mis en place pour les composés dont la toxicité a pu être démontrée (PM10, benzène). Des consignes visant à l'amélioration de la surveillance de la pollution atmosphérique ont également été appliquées, avec notamment la création de listes de composés sensibles, dont les concentrations atmosphériques doivent être surveillées pour une meilleure prévention des épisodes de pollution; ou la mise en place de dispositifs de surveillance, à l'échelle européenne (protocole EMEP – European Monitoring and Evaluation Program – visant à la mesure de polluants atmosphériques spécifiques, dans des stations de mesures rurales réparties à travers l'Europe) ou nationale (création de l'observatoire français MERA – MEsure de Retombées Atmosphériques – directement lié au protocole EMEP). Des seuils de sécurité, permettant d'alerter les populations en cas de risque sanitaire (cas des épisodes de pollution par l'ozone notamment), ont également été instaurés.

Ces études ont également servi de base à la construction de modèles prédictifs, destinés à prévoir les épisodes de pollution atmosphérique en intégrant des paramètres de dispersion et/ou de réactivité atmosphérique. Toutefois, si ces modèles s'avèrent relativement performants à proximité des sources d'émissions considérées, ils perdent de leur précision à mesure que l'on s'en éloigne. Ainsi, les études menées en milieu rural font état d'une importante réactivité atmosphérique que les modèles courants, reposant souvent essentiellement sur les apports de composés anthropiques depuis leurs zones d'émission, parfois lointaines, ne permettent pas d'expliquer. Les travaux de Volkamer et al. (2006) ont ainsi montré, dans le cas des AOS, une absence de cohérence entre les niveaux prédits par les modèles et les niveaux réellement mesurés ; avec un écart croissant à mesure que l'on s'approche des zones rurales, et pouvant atteindre des facteurs supérieurs à 10. Cette disparité est selon lui imputable pour partie à une connaissance imparfaite des mécanismes réactionnels aboutissant à la formation de ces composés, mais aussi à une sous-évaluation des niveaux de composés pris en compte dans le modèle, ainsi qu'à l'existence de composés clefs encore méconnus, et qu'il est indispensable de définir.

Différentes études menées en milieu rural ont permis de souligner le rôle de familles de COV jusqu'alors peu étudiées, et dont l'importance avait jusqu'alors été sous-estimée : les



composés d'origine biogénique et les composés oxygénés. En effet, la prise en compte de ces composés dans les modèles de réactivité atmosphérique permet d'améliorer considérablement leurs performances (Müller et al., 2006). Toutefois, ces espèces n'ayant jusqu'alors été que peu étudiées, essentiellement du fait de difficultés analytiques liées à leur grande réactivité, de nombreuses questions demeurent en suspens, concernant notamment leurs concentrations moyennes, les évolutions diurnes et saisonnières de ces valeurs, ainsi que les mécanismes de transports atmosphériques pouvant leur être associés. Ces données sont récemment devenues capitales, afin d'une part d'alimenter des modèles atmosphériques plus aboutis, mais aussi de vérifier la réalité des résultats ainsi obtenus.

Le travail entrepris dans le cadre de cette thèse a donc pour objectif premier l'étude d'un certain nombre de composés choisis, potentiels précurseurs d'ozone et d'AOS ou espèces dont l'intérêt potentiel en milieu rural a pu être montré. Je m'attacherai plus particulièrement à déterminer leurs niveaux ambiants, ainsi que leurs évolutions diurnes et saisonnières, leurs mécanismes de transport, et les paramètres régulant leurs concentrations atmosphériques en zone rurale.

Toutefois, compte tenu d'un important manque de moyens techniques pour la mesure de ces composés hautement réactifs, à cet objectif scientifique s'ajoutera un objectif technique, visant à établir des méthodes de mesure efficaces et optimisées, permettant l'étude de ces espèces à de faibles teneurs, en milieu rural.

Cette thèse, résultant d'un contrat CIFRE, est financée par la société TERA-Environnement (société spécialisée dans l'analyse des contaminants chimiques dans des matrices aussi bien gazeuses que solides ou liquides, et proposant également la commercialisation de matériel de laboratoire) et menée en partenariat avec le département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai (expertise en matière de métrologie et étude du comportement des polluants atmosphériques).

Le premier chapitre de ce rapport de thèse permettra de définir les éléments bibliographiques disponibles quant aux COV. Seront ainsi présentées les principales sources de ces composés dans l'atmosphère, les mécanismes chimiques et/ou physiques influant sur leur devenir, ainsi que les différents moyens existant à l'heure actuelle pour mesurer et étudier de telles espèces. Ce chapitre aboutira à la mise en place d'une liste de composés clefs, dont la mesure devra être réalisée.

Afin de permettre la mesure sur le terrain des espèces ciblées, une phase de développement analytique est nécessaire. Elle implique un important travail de laboratoire, et représente l'objectif technique de la thèse, incluant la mise au point et/ou l'optimisation de méthodes de mesure adaptées pour l'étude des composés ciblés en milieu rural. Elle sera détaillée dans un deuxième chapitre.

La mise en application de ces méthodes de mesure a permis le suivi de plus de 80 composés d'intérêt au site rural de fond de Peyrusse-Vieille (Gers, Sud-ouest de la France), lors de deux campagnes de mesures en Mars et Juin 2009. Ces campagnes ont été financées en partie par l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), dans le cadre du projet européen EUSAAR II (EUropean Supersites for Atmospherical Aerosol Research), dépendant du programme européen EMEP (cooperative programme for Monitoring and Evaluation of the long range transmission of air Pollutants in Europe).

Une importante base de données a ainsi pu être collectée, dont l'analyse préliminaire (niveaux de fond, évolutions saisonnières et diurnes, et étude des paramètres influant sur les teneurs mesurées) sera présentée dans un troisième chapitre. Enfin, l'analyse approfondie de l'importance relative de ces différents composés et de leur impact sur la réactivité atmosphérique, à une échelle locale et plus étendue, sera présentée dans une quatrième et dernière partie.



## **Chapitre I :**

# **Les Composés Organiques Volatils dans l'atmosphère**

# **Chapitre I : Les Composés Organiques Volatils dans l'atmosphère**

## **1. Généralités**

### **1.1. Définition**

En France, l'arrêté du 11 mars 1999 (1999/13/CE) définit comme COV toute molécule, à l'exclusion du méthane, contenant des atomes de carbone et d'hydrogène pouvant ou non être substitués par des atomes hétérogènes tels que soufre, phosphore, oxygène, azote ou halogènes ; ayant une pression de vapeur de 0.01 kPa ou plus à une température de 293.15 K, ou une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisations particulières.

Cette définition exclut formellement le méthane, en raison de son comportement différent (faible réactivité) et de son impact particulier sur l'environnement. On parle alors fréquemment de COV-NM (COV Non Méthanique) ou de HCNM (Hydrocarbures Non Méthanique). Pour la suite de ce document, le terme de COV se référera aux COV non méthaniques.

### **1.2. Différentes familles de COV**

Les COV constituent un ensemble vaste et diversifié, comprenant différents groupes ou familles de composés, chacun ayant ses propres particularités physico-chimiques. Deux de ces familles feront plus particulièrement l'objet de notre étude.

On distingue tout d'abord les COV oxygénés ou COVO. Ces composés se caractérisent par la présence d'au moins un atome d'oxygène dans leur structure ; il s'agit donc de composés polaires, et relativement hydrophiles, pouvant être classés dans différentes familles (composés carbonylés, acides organiques, éthers, esters et alcools – cf. figure I-1).

Peu étudié du fait de problèmes analytiques, ce groupe est aujourd'hui considéré comme un groupe clef pour une meilleure compréhension de la chimie atmosphérique. En effet, ces composés peuvent être émis dans l'atmosphère de façon directe, par des sources tant anthropiques (Passant et al., 2002) que biogéniques (Fuentes et al., 2000) ; ou secondairement, lors de la dégradation d'autres espèces atmosphériques (Atkinson et al., 2000 ; Atkinson et Arey, 2003). De plus, la grande réactivité de certains membres de ce

groupe (alcools et aldéhydes notamment – cf. paragraphe 3. de ce chapitre) fait qu'ils seraient à l'origine d'une importante part de la réactivité atmosphérique, encore inexpliquée à ce jour (Goldstein et Galbally, 2007 ; Fuentes et al., 2000).

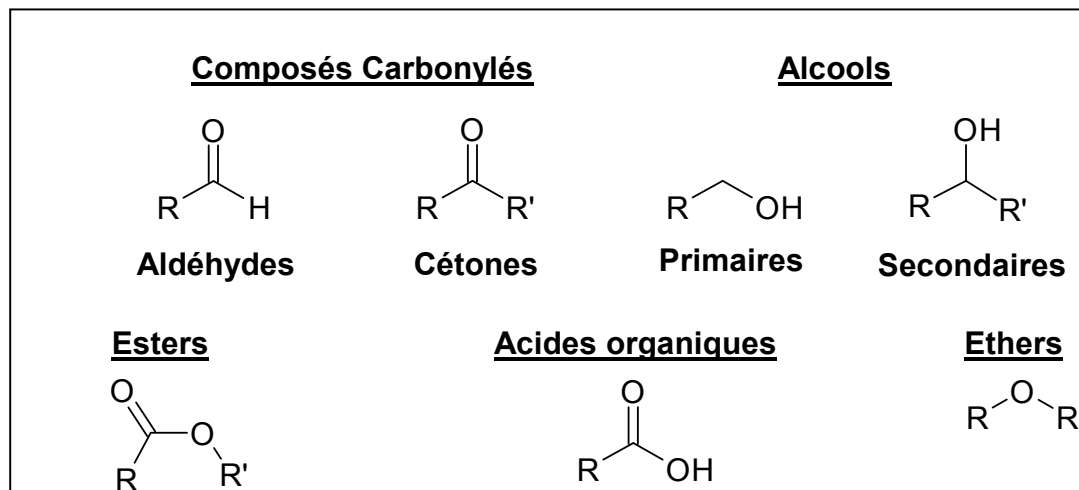


Figure I-1 : Les différentes familles de Composés Organiques Volatils Oxygénés (COVO)

Parmi les groupes de composés les plus problématiques à l'heure actuelle figurent également les terpènes, composés principalement émis par les végétaux. Cette famille se compose de composés hydrocarbonés, pouvant être cycliques ou à chaîne ouverte, ayant pour formule brute  $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$  (cf. figure I-2). L'isoprène ( $n=1$ ) est l'élément le plus volatil de la famille. C'est également, à l'heure actuelle, le plus étudié des composés biogéniques, ainsi que le plus abondant dans la troposphère (Guenther et al., 2000 - cf. paragraphe 2.1. de ce chapitre). Les monoterpènes ( $n=2$ , exemple de l' $\alpha$ -pinène, du limonène, *etc.*) sont les plus nombreux sous forme gazeuse dans l'atmosphère. Les sesquiterpènes ( $n=3$  – exemple de l'humulène), et les diterpènes ( $n=4$ ), composés peu volatils, peuvent également être rencontrés sous forme gazeuse, mais à de plus faibles teneurs.

Ces espèces comptent parmi les plus réactifs des COV (Atkinson, 2000). Si leur origine est principalement biogénique, ils ont également des sources anthropiques (parfums de synthèse, produits ménagers, cosmétiques).

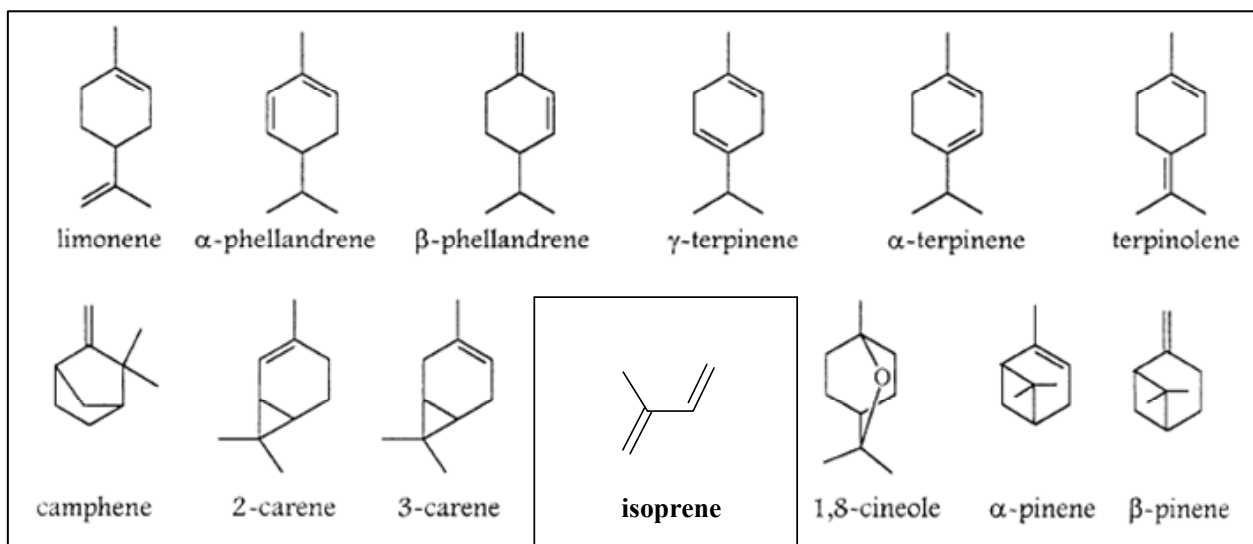


Figure I-2 : Structure de l'Isoprène et de quelques monoterpènes

Il existe encore de très nombreuses familles de COV, par exemple les composés halogénés (comprenant au moins un atome halogène dans leur structure), les composés aromatiques (comportant un cycle aromatique – exemple du toluène), les alcènes, les alcynes,... Compte tenu de l'objectif de cette étude, ils ne seront toutefois pas présentés ici.

### 1.3. Toxicité pour l'homme

De nombreux COV ont montré une importante toxicité pour les organismes vivants. Les effets observés peuvent varier suivant les composés dont il est question, et le type et degré d'exposition (durée de l'exposition, mode de contamination – respiratoire, ingestion ou contact cutané – et quantité de substance mise en cause). Parmi les principaux effets sanitaires de ces composés, on peut citer : action cancérigène (formaldéhyde, benzène, 1-3butadiène...), mutagène, tératogène (induisant une malformation du fœtus - cas des éthers de glycol) ; irritation de la peau, des yeux et des muqueuses (cas de la majorité des aldéhydes) ; troubles du système respiratoire, maux de tête, troubles du système nerveux, dysfonctionnement du foie, des reins, ou du système digestif, *etc.* L'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) et l'EPA (Environmental Protection Agency) ont établi une classification stricte permettant de noter les impacts possibles d'un composé sur la santé (*cf.* tableau I-1A et I-1B).

**Tableaux I-1A (haut) et I-1B (bas) : Classification des COV toxiques selon le code de l'OMS et de l'EPA (1-A) et signification des sigles utilisés (1-B)**

Composé	Toxicité spécifique	Notation EPA	Notation OMS
<b>Formaldéhyde</b>	Cancérogène	B1, T	1
<b>Acétaldéhyde</b>	Cancérogène possible	B2, T	2B
<b>Methanol</b>	Toxique	T	3
<b>Benzène</b>	Cancérogène probable	B1, T	1
<b>Toluène</b>	Tératogène	T	3
<b>Xylènes</b>	Toxique	T	3
<b>Acétate de vinyl</b>	Cancérogène possible	T	2B
<b>Trichloréthylène</b>	Cancérogène probable	B1, T	2A
<b>1-3 butadiène</b>	Cancérogène probable	B1, T	2A
<b>MethylTerButyl Ether (MTBE)</b>	Toxique, non classé	NC, T	3
<b>Furane</b>	Cancérogène possible	B2, T	2B

Désignation EPA	Désignation OMS	Signification :
<b>A</b>	<b>Groupe 1 :</b>	Cancérogène
<b>B1</b>	<b>Groupe 2 A :</b>	Cancérogène probable
<b>B2</b>	<b>Groupe 2 B :</b>	Cancérogène possible
<b>D</b>	<b>Groupe 3 :</b>	Non cancérogène
	<b>Groupe 4 :</b>	Probablement non cancérogène
<b>NC</b>		Non Classé
<b>T</b>		Substance toxique

#### **1.4. Réglementation des émissions de COV**

Du fait de leurs impacts sanitaires et environnementaux (production d'ozone troposphérique, formation d'aérosols organiques secondaires,... - cf. paragraphe 2.2.), diverses réglementations ont été mises en place pour réduire les émissions de COV.

- La directive IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control – 96/65/CE) : Cette directive vise à contrôler la masse de polluants rejetés par les industries et exploitations agricoles les plus émettrices. En application de cette directive, les limites d'émission doivent être fixées dans les autorisations d'exploiter et un registre européen des émissions de polluant est créé. A noter que cette directive lors de sa première publication ne désignait aucun contaminant de façon



spécifique, mais bien la masse totale de polluants rejetés dans l'atmosphère par une industrie donnée.

- La directive solvant (99/13/CE) fixe des valeurs limites à l'émission pour les activités et les installations concernées. Elle est transcrite en droit français par modification de l'arrêté du 2 février 1998.
- La directive sur l'incinération des déchets (2000/76/CE) concerne les émissions de polluants notamment les COV. Cette directive est transcrite par deux arrêtés du 20/09/2002.
- La directive relative aux plafonds nationaux d'émissions (National Emissions Ceilings – NEC 01/81/CE). Elle vise à limiter les émissions de polluants acidifiants, eutrophisants et précurseurs de l'ozone troposphérique et fixe des plafonds nationaux d'émissions pour quelques polluants atmosphériques dont les COV : 1050 ktonnes en 2010.
- La directive 96/62/CE concerne l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant. Elle vise notamment à établir des objectifs de la qualité de l'air afin de mieux protéger la santé humaine et environnementale pour 5 polluants réglementés (SO<sub>2</sub>, particules en suspension, NO<sub>2</sub>, plomb et ozone) et 7 composés ou famille de composés non encore réglementés (le benzène, le monoxyde de carbone, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, l'arsenic, le cadmium, le nickel, et le mercure).
- Enfin la directive 2000/69/CE concerne des valeurs limites pour le benzène (5 µg.m<sup>-3</sup> en moyenne annuelle) et le monoxyde de carbone.

Au regard de ces directives, seul le benzène est concerné par les objectifs de la qualité de l'air. Les COV sont surtout réglementés s'agissant des émissions en tant que précurseurs d'autres polluants (ozone, particules). Ainsi, la directive 2002/03/CE établit une liste de 31 COV précurseurs principaux d'ozone dont la surveillance est recommandée (liste présentée en annexe 1).

La France s'est engagée, à travers divers protocoles internationaux, à réduire ses émissions en HCNM, et plus généralement en COV. Ainsi, le phénomène des pluies acides, qui constituait la principale préoccupation environnementale dans les années 1970-1980, a conduit à l'établissement de la Convention internationale de Genève en 1979 sur la pollution atmosphérique transfrontière. Cette convention est le premier traité multilatéral dans le domaine de la pollution atmosphérique prenant en compte les phénomènes transfrontaliers. Dès son origine, la Convention de Genève s'est attachée à promouvoir le développement de travaux scientifiques sur les effets des polluants de l'air et l'élaboration de politiques de prévention. L'objectif était, en complément des mesures d'urgence, de contribuer au développement des connaissances nécessaires à l'élaboration d'autres mesures appropriées. Cette convention est à l'origine de l'instauration du protocole EMEP et de plusieurs autres protocoles en relation avec les polluants et leurs effets dont deux concernent les COV :

- Le protocole de Genève en 1991 fixant un objectif de réduction des émissions en France de 30% entre 1988 et 1999
  
- Le protocole de Göteborg en 1999 fixant les réductions des émissions pour les COV en France de 40% d'ici à 2010.

## **2. Sources de COV dans l'atmosphère**

Pour envisager des politiques de réduction des émissions efficaces, une connaissance approfondie des sources de COV est indispensable. Des études ont été menées afin de déterminer les plus importantes d'entre elles, leurs importances relatives et leur évolution.

Les COV peuvent être émis par différents types de sources. On appelle sources primaires les processus émettant directement des composés dans l'atmosphère. Ces sources primaires peuvent être de deux types : les sources anthropiques, qui regroupent les émissions liées aux activités humaines, et se divisent en trois catégories (secteur industriel, secteur résidentiel et transport) ; et les sources biogéniques, regroupant les émissions naturelles, liées à la biosphère. On distingue enfin les sources secondaires, autrement dit les sources aboutissant à la formation d'un COV (mais aussi d'autres espèces telles l'ozone ou les PAN)

dans l'atmosphère à la suite de réactions affectant les composés émis par les sources primaires.

Afin de déterminer l'importance de ces différentes sources, la nature des composés émis, et leurs variabilités respectives, il convient de les étudier individuellement.

## 2.1. Emissions d'origines anthropiques

Ces émissions résultant d'une activité humaine ont, depuis le début des années 50, été l'objet d'études approfondies, ayant servi les volontés politiques de réductions des émissions dans l'atmosphère. Ce secteur est conséquemment le mieux connu à l'heure actuelle.

### 2.1.1. Importance et évolution de ce sources

Le tableau I-2 présente l'importance des émissions des différentes sources anthropiques, calculées par le CITEPA depuis 1990.

**Tableau I-2 : Estimation des émissions de COV en kT/an depuis 1990 pour la France métropolitaine, selon le CITEPA**

Emissions en kT								
Année	1990	1995	2000	2002	2004	2006	2008	2009
Transformation énergie	167	104	75	64	57	54	51	49
Industrie manufacturière	605	526	531	484	430	392	341	305
Résidentiel / tertiaire	670	646	521	455	440	374	338	322
Agriculture/sylviculture	195	202	189	181	186	198	158	155
Transport routier	1058	805	507	402	313	225	160	136
Autres transports	31	37	42	47	49	46	38	36
<b>TOTAL</b>	<b>2726</b>	<b>2320</b>	<b>1865</b>	<b>1633</b>	<b>1475</b>	<b>1289</b>	<b>1086</b>	<b>1002</b>
Hors total (transport maritime, trafic aérien et émissions non anthropiques)	1221	1267	1245	1183	1239	1462	1177	1177

Source CITEPA / format SECTEN - avril 2010

Une forte tendance à la baisse des COV est observable sur ces dernières années (2726kT/an en 1990 contre 1002kT/an en 2009). La plus forte baisse se situe au niveau du secteur du transport routier. Elle reflète les volontés politiques de réduction des émissions qui se sont focalisées sur ce secteur ces dernières années. L'amélioration des techniques permettant de limiter ces émissions et le renouvellement du parc automobile n'ont fait que renforcer ce phénomène. Les émissions liées au secteur industriel, qui incluent les secteurs de l'agro-alimentaire et de l'industrie du bois, ont également considérablement

diminué sur la période. Néanmoins, ce secteur demeure prépondérant pour ce qui est des émissions d'origine anthropogénique.

Il est intéressant de constater que les émissions « Hors Total », incluant les émissions biogéniques et secondaires, n'ont que peu évolué sur la période considérée. Ces émissions, qui ne peuvent être régulées à l'échelle nationale, sont aujourd'hui prépondérantes.

Au-delà du calcul de ces émissions, des inventaires de composés émis par ces différents types de sources ont été établis. Ils mettent en lumière l'émission de composés spécifiques, qualifiés de traceurs, et des variations temporelles dont l'importance évolue suivant le type de sources dont il est question.

### **2.1.2. Emissions liées au transport routier**

Le secteur du transport produit de nombreux composés, liés autant aux sources mobiles (gaz d'échappement et évaporation de carburant des véhicules) qu'à des sources fixes (évaporation au niveau d'installation de stockage ou de distribution de carburant).

Différents profils d'émissions peuvent être associés à ce secteur, suivant s'il s'agit d'émission par échappement, ce qui implique une combustion, ou par évaporation ; selon la composition du carburant et le type de véhicule.

#### **Principaux composés associés à ce secteur**

D'une façon générale, les composés aromatiques (Toluène, Benzène, Ethylbenzène et meta-para-ortho Xylènes) représentent une large part des gaz émis à l'échappement, avec des pourcentages massiques allant de 30 à 35 % selon le type d'essence et le type de véhicule (Fontaine & Galloo, 2002). L'éthylène et l'acétylène, composés typiquement associés aux phénomènes de combustion, constituent une part importante de ces gaz d'échappement (de 5 à 12% pour un véhicule essence). Les COVO contribuent également à ces émissions, puisqu'ils représentent 35% des COV émis par un véhicule diesel (Passant, 2002), contre seulement 1,7% pour les véhicules essence. Il s'agit principalement de formaldéhyde (12%), d'acétaldéhyde (6.5%), d'acétone (3%) et de 2 butanone (1,2%). Les autres COVO observés sont des aldéhydes ayant de 3 à 7 atomes de carbone. Ces composés pouvant varier fortement selon le type de moteur et d'essence testés, leurs importances relatives et spéciations sont peu référencées.

Concernant les profils établis pour des émissions de type évaporation, ils comportent essentiellement des alcanes ayant 4 à 5 atomes de carbone. Les composés aromatiques sont également présents, quoiqu'en faibles quantités (moins de 0,5%)

De nombreux composés, employés comme additifs de carburant, sont également émis par ce secteur. Le méthyl-*ter*-butyl-ether (MTBE) est le plus utilisé d'entre eux. Il peut être ajouté aux carburants selon des concentrations pouvant dépasser les 15% en volume (Ahmed et al, 2001). Les travaux de Chang et al (2003) ont montré que ce composé pouvait constituer un bon indicateur de la pollution induite par le trafic. L'étude du rapport COV/MTBE permet ainsi de montrer si la source principale d'un polluant est imputable à la circulation automobile.

En raison de sa toxicité, le MTBE est remplacé (tout ou partie) chez certains producteurs par d'autres additifs, tels que le ETBE (Ethyl-Ter-Butyl-Ether), le TAME (Ter-Amyl-Ethyl-Ether), qui présentent des structures similaires à celle du MTBE ; ou encore l'éthanol (bioéthanol en particulier). Ce dernier demeure toutefois peu utilisé car sa production est chère et l'on rencontre des problèmes de distribution.

### **Variabilité temporelle associée à ce type d'émission**

Ce type d'émission connaît une importante variation temporelle. Une évolution diurne typique, avec des pics d'émission correspondant aux pics de circulation (entre 7h et 9h le matin et 17h et 19h le soir – Badol et al., 2004 ; Badol, 2005) peut ainsi être observée, avec une distribution particulière suivant les jours de la semaine (pointes non observées ou atténuées les week-ends et jours fériés). Ce type d'évolution est caractéristique, et permet d'associer un composé à la source automobile.

En ce qui concerne les émissions par évaporation, elles sont liées à la température ambiante, et plus importante en période estivale.

#### **2.1.3. Le secteur résidentiel**

Ce secteur regroupe les émissions liées à un ensemble de sources différentes : chauffage domestique ou urbain, usage de solvant (domestique ou tertiaire), combustion du secteur commercial, cuisson des aliments, ... Elles sont généralement considérées comme des sources diffuses, dans la mesure où elles sont trop nombreuses pour pouvoir être traitées individuellement.

### **Principaux composés associés à ce secteur**

Le chauffage, relatif au secteur résidentiel propre ou aux activités d'ordre tertiaire, constitue une des plus importantes sources de ce secteur ; la proportion de COV émis varie suivant le type de chauffage utilisé. Ainsi, le chauffage au fioul comporte une importante quantité de composés oxygénés (aldéhydes notamment), ainsi qu'une importante quantité d'alcane légers (de 2 à 5 atomes de carbone), de benzène et d'éthylène. Le chauffage au bois est quant à lui une source importante de benzène, d'éthylène et d'éthanol ; quant à l'usage de gaz naturel, il mène à l'émission d'alcane légers de ( $C_2$  à  $C_5$ ), de benzène et de formaldéhyde (Passant, 2002).

Les émissions de COV liées aux produits d'entretien ménager comprennent des alcools (28% éthanol et 6% isopropanol). Ils peuvent également contenir des éthers de glycol et de l'ester éthylique en faible proportion, et peuvent constituer une source importante de composés de type monoterpène, ajoutés en raison de leurs propriétés odorantes (eucalyptol, menthol, limonène,...). Parmi les solvants utilisés pour le ménage, les principaux COVO recensés sont l'acétone, le 1-propanol et la 2-butanone (Passant, 2002).

Les produits de cosmétique et les articles de toilette émettent quant à eux une forte part d'éthanol (85% des COV-NM émis).

### **Evolution temporelle de ce type d'émissions**

La variabilité temporelle associée aux émissions de ce type de source est moindre que pour le secteur précédent. Les seuls composés à connaître une réelle évolution sont les composés associés au chauffage domestique.

En effet, on observe des niveaux très nettement supérieurs en hiver, et faibles en été. Cette périodicité saisonnière s'explique par l'absence de chauffage en période estivale. De même, on peut observer l'hiver une légère augmentation des niveaux observés tôt le matin (entre 6h et 8h) et tard le soir (19h à 21h). Cette évolution est observable dans plusieurs travaux (Derwent et al., 2000 ; Sauvage et al., 2009), mais n'a pas l'intensité des pics de circulation précédemment décrits. Elle s'explique parce que les logements sont chauffés lorsque leurs occupants sont présents.

#### **2.1.4. Sources industrielles**

Ce terme regroupe un grand nombre de sources, correspondant à des activités variées (sidérurgie, usage de solvant, pétrochimie, industries agro-alimentaires,...).

##### **Principaux composés émis par ce type de source**

La nature des composés émis ainsi que leurs quantités varient suivant le type d'industrie. De nombreuses études menées sur le sujet ont permis de mieux connaître ces émissions ; des inventaires sont ainsi réalisés chaque année dans différents pays afin de définir les quantités de composés émis. Toutefois, ces listes demeurent non exhaustives : faute de pouvoir effectuer de réelles mesures pour chaque source et chaque composé, les quantités associées correspondent souvent à des estimations. De plus, il semble exister une grande diversité entre les installations vouées à une même activité. Il est donc difficile de définir un profil type pour le secteur entier. Certaines de ces activités ont été plus particulièrement étudiées, de sorte qu'un profil type par activité a pu être établi. Le tableau I-3 montre certains de ces différents profils, calculés d'après les mesures réalisées sur différents sites.

##### **Variabilité temporelle**

Une évolution temporelle liée à l'évolution de l'activité de la source peut parfois être observée. Ainsi, on observe des niveaux plus faibles lorsque l'entreprise source fonctionne à capacité réduite (week-ends, congés, grèves, chômage technique, nuit...).

Tableau I-3 : Profils d'émissions de quelques sources industrielles

	Raffinerie				Fonderie		Centrale thermique au charbon	Four à Coke	Application d'asphaltes	Enduit industriels
	<i>Scheff et al., 1996</i>	<i>Seila et al., 2001</i>	<i>Scheff et al., 1993</i>	<i>Doskey et al., 1999</i>	<i>Doskey et al., 1999</i>	<i>Fernandez-Martinez et al., 2001</i>	<i>Scheff et al., 1996</i>	<i>Vega et al., 2000</i>	<i>Fujita et al., 1995</i>	
	Michigan	US/Mexique	Chicago	Egypte	Egypte	Egypte	Espagne	Michigan	Mexico	Californie
	% en masse	% of TNMHC	% en masse	% en masse	% en masse	% en masse	µg/m3	% en masse	% en masse	% en masse
éthane	4.95	7.86	4.8	7.1	0.11			0	0.5	0
éthylène	1.45	1.02	0.7	0.15		0.38		0	2.3	0
propane	11.1	7.6	21.3	10.24	4.98	0.73		0	10.5	0
propène					0.17	0.28				0
acétylène		0.36	0.1	0.03	0.12	0.4			3.24	0
isobutane	4.24	3.25	4.7				0.27	2.61		0
butane	13.2	9.39	17.6	36.85	25.6	18.07	2.03	5.77		0
trans-2-butène	1.75						0			0
1-butène										0
iso-butène										0
cis-2--butène	0.62						0			0
isopentane	13	7.32	16.8				0.69	1.74		0
propyne					0.06	0.17				
pentane	4.52	5.14	7.3	3.24	0.83	1.53	0.47	1.48		0
1,3-butadiène										0
3-méthyl-1-butène	0.028						0			0
trans-2-pentène	0						0			0
2-méthyl-1-butène	0.28									0
1-pentène	0.23						0.01			0
cis-2-pentène	0						0			0
2,2-diméthylbutane	0			0.09	0.03	0.09	0.18	0.22		0
isoprène	0						0			0
cyclopentène	0						0			0
2,3-diméthylbutane		0.83								
2-méthylpentane		2.32	7.2					1.4		0
3-méthylpentane	1.96	1.47	4.3	1.09	0.29	0.52	0.42	0		0
1-hexène										0
hexane	2.21	2.66	3.6				0.47	2.13		0
benzène	1.08	1.53	1.4	0.37	0.68	3.61	3.50-29.0	10.5	0.69	0
cyclohexane	0.54	0.92		0.84	0.34	0.25		0.02		0.68
2-méthylhexane		0.8						0.49		0
3-méthylhexane	1.31	0.84					0.93	0.68		0
isooctane								1.1		
heptane	1.2	1.17	1.76	0.42	0.66		0.52-26.0	0.96	0.46	3.96
méthylcyclohexane	0.98	0.65		0.12	0.03	0.05		0.65	0.23	4.91
2,3,4-impentane	0.39							0.1	0.5	0
toluène	2.94	3.63	4.7	1.46	3.74	3.52	13.4-198	2.03	6.76	51.57
2-méthylheptane	0.72			0.72	0.24	0.36		0		0
octane				1.44	0.7	0.89	0.98-1.35		0.46	0
éthylbenzène	0.4	0.9	0.6				0.68-19.3	0.87	3.68	0.68
m+p-xylène	1.42	2.72	1.4	1.64	1.48	2	1.21-62.9	1.23	14.15	0
o-xylène	0.57	1.37	0.85	0.52	0.47	0.56	0.62-36.1	1.35	4.38	6
nonane	0.76			0.64	2.28	1.83		3.14	1.07	0
1,2,4-tmbenzène	2.02			0.18	0.76	0.59	LD-13.3	0.38	1.05	0
1,3,5-tmbenzène	0.28	0.69					LD-16.6	0.08	1.57	0
1,2,3-tmbenzène				0.07	0.62	0.54				0

## 2.2. Emissions biogéniques

### Principaux composés émis

Ce terme regroupe toutes les sources d'émissions directement liées à la biosphère, et principalement à la végétation. Si l'importance des sources biogéniques a longtemps été sous-estimée, des travaux récents ont montré qu'elles constituent la principale source d'émission



de COV dans l'atmosphère. Ainsi, d'après Guenther et al. (1995), les émissions d'origine biogénique représentent 90% des émissions globales de COV en Amérique du Nord.

Ces émissions correspondent à un très grand nombre de composés, les plus importants étant les composés terpenoïdes, en particulier l'isoprène et les monoterpènes qui représentent à eux seuls 60% des COV biogéniques émis (Guenther et al., 2000).

En dehors de ces espèces, de nombreux composés oxygénés sont également émis par les végétaux, notamment des alcools et des composés carbonylés. Ainsi, les végétaux constituent une source significative de méthanol et d'éthanol (MacDonald et al, 1993 ; Nemecek-Marshall et al, 1995), émis directement par les feuilles et les fruits ou lors de la décomposition des végétaux. Des composés carbonylés peuvent également être émis en quantité importante par les végétaux. C'est notamment le cas de l'acétone et du formaldéhyde (Reissell et al. 1999 ; Singh et al. 2000 ; Schade et Goldstein, 2006). Des quantités significatives d'aldéhydes de C<sub>6</sub> à C<sub>9</sub> peuvent également être émises directement par les végétaux (Ciccioli et al., 1993 ; Wildt et al., 2003 ; Hu et al., 2009 ; Ibrahim et al., 2010) ou lors de leur fermentation (Kumar et al., 2011). Fall et al. (2003) estiment ces émissions de COVO biogéniques à 5200TgC (1TgC ¼ 1012gC) par an.

### **Impacts**

Si l'impact de ces émissions est longtemps resté méconnu, des études récentes ont démontré son importance à une échelle tant régionale que globale (Bell & Ellis, 2004). En effet, les composés biogéniques sont tout d'abord d'importants précurseurs des Aérosols Organiques Secondaires (AOS). De plus, les plus réactifs participent, lorsque les conditions s'y prêtent (important rayonnement solaire et présence de NO<sub>x</sub>), à la formation d'ozone troposphérique (Fesenfeld et al., 1992). Lorsque les niveaux de NO<sub>x</sub>, et surtout de NO<sub>2</sub>, sont insuffisants pour permettre la formation d'ozone, ils peuvent enfin constituer un important puits d'ozone (Kurpius et Goldstein, 2003 ; Goldstein et al., 2004).

### **Evolution temporelle de la source**

Ces émissions dépendent essentiellement de facteurs d'ordre biologique et météorologique. Ainsi, certaines espèces émettront un composé en abondance à un moment donné de leur cycle de vie (cas des hormones végétales), ou lorsqu'elles sont soumises à un stress particulier (sécheresse, attaque d'une bactérie, ...). De plus, de nombreuses études ont permis de révéler les liens existant entre l'émission de certains COV et différents paramètres environnementaux. Il existe ainsi un lien direct entre les niveaux d'isoprène émis et la

température (Guenther et al., 1995 ; Liakakou et al., 2007) et le PAR (Photosynthetically Active Radiation – Fraction du rayonnement solaire utilisable par les végétaux ; Guenther et al., 1995,2000). En ce qui concerne les terpènes, les paramètres agissant sur les émissions peuvent varier suivant l'espèce étudiée : ainsi, les émissions de la majorité des monoterpènes sont également liées au PAR ou à la température, voire au deux (Guenther et al., 2000 ; Simon et al., 2006) ; d'autres, tel l'humulène, lié à la décomposition des feuilles, sont émis de façon plus importante lorsque l'humidité atmosphérique augmente.

De façon générale, les émissions de COV biogéniques connaissent une importante variation saisonnière : elles sont plus importantes l'été, lorsque l'activité photosynthétique est à son maximum, et plus faibles en hiver. Le type de COV émis et ses proportions dépendent de l'espèce concernée.

### **Modélisation des émissions**

Compte tenu de l'impact potentiel de ces composés, il est utile de connaître leurs teneurs atmosphériques afin d'alimenter les modèles permettant la prédiction des épisodes de pollution secondaire (ozone et particules). Toutefois, ces composés réactifs sont difficilement mesurables. Des méthodes permettant de modéliser les émissions biogéniques en fonction des conditions environnementales ont donc été développées.

La nature des composés émis ainsi que leur quantité dépend avant tout de l'espèce végétale émettrice. Des études ont donc été menées afin de définir les facteurs d'émission spécifiques de divers végétaux, pour différents types d'écosystèmes, dans des conditions standards. La végétation type d'une région donnée ayant été déterminée (étude de couvremment de paysages – Han et al., 2004), il est possible en utilisant ces modèles, de calculer les flux moyens des composés biogéniques pour une étendue déterminée ; voire de tracer leur évolution temporelle d'après le suivi de paramètres météorologiques correspondants.

Le modèle le plus utilisé à ce jour est le modèle déterminé par Guenther et al. (Guenther et al., 1993, 1995, 2000). Il permet de calculer le flux d'émission  $F$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ) d'un composé précis, suivant l'équation :

$$F = I \times D \times C \quad (\text{I-1})$$

Avec :  $I$  : Potentiel d'émission, exprimé en  $\mu\text{g}$  de composé émis par gramme de matière sèche (g-ms) par heure ( $\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{ms})^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ). Ce potentiel est caractéristique d'une espèce végétale

donnée, et est déterminé pour une température de 303 K, et un flux de photons reçu par le végétal de  $1000 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

D : densité du feuillage au moment de la modélisation, exprimée en  $(\text{g.ms}).\text{m}^{-2}$ .

C : Facteur de correction environnemental.

Ce facteur de correction C peut être calculé de deux manières distinctes, suivant les paramètres environnementaux influençant l'émission du composé étudié. Ainsi, pour des composés émis en fonction de la température et du rayonnement solaire (Simon et al., 2001 - cas essentiellement de l'isoprène, mais aussi de certains monoterpènes, tels que l' $\alpha$ -pinène), C se décompose de la manière suivante :

$$C = \gamma_P \times \gamma_T \quad (\text{I-2})$$

Avec :  $\gamma_P$  : Correction en fonction du PAR (Rayonnement Photosynthétiquement Actif – fraction du rayonnement solaire réellement utilisable par la plante, longueurs d'ondes comprises entre 400 et 700nm)

$\gamma_T$  : Correction en fonction de la température

On détermine :

$$\gamma_P = \frac{\alpha \gamma_{P1} P}{\sqrt{1 + \alpha^2 P^2}} \quad (\text{I-3})$$

$$\gamma_T = \frac{\exp(\gamma_{T1} (T - T_s) / R T T_s)}{\gamma_{T3} + \exp(\gamma_{T2} (T - T_m) / R T T_s)} \quad (\text{I-4})$$

Avec : P : PAR ( $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) mesuré au niveau de la feuille,

$$A = 0,0027$$

$$\gamma_{P1} = 1,066$$

Et : T : Température mesurée au niveau de la feuille (K)

$$\gamma_{T1} = 95000 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\gamma_{T2} = 230000 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\gamma_{T3} = 0.961$$

$$T_M = 314 \text{ K}$$

$T_s$  = Température de référence pour laquelle le potentiel d'émission  $I$  a été déterminé (généralement 303K)

Pour le cas de COV dont l'émission ne dépend que de la température foliaire (cas de la majorité des monoterpènes), le coefficient  $C$  s'écrira :

$$C = \exp\left(\beta (T - T_s)\right) \quad (\text{I-5})$$

Où  $\beta$  est un coefficient empirique, pouvant varier entre 0.06 et 0.14 suivant l'espèce végétale considérée et l'environnement (Owen et al., 1997, Street et al., 1997). Toutefois, selon les travaux de Guenther (Guenther et al., 1993, Owen and Guenther, 2002), il peut de façon générale être approximé à 0.009. Cette équation est dérivée de l'algorithme de Tingey (Tingey et al., 1980), généralement utilisé pour la modélisation des émissions de monoterpènes.

### **2.3. Sources secondaires**

Les COV émis dans l'atmosphère sont soumis à de nombreuses contraintes (dispersion atmosphérique, rayonnement UV,...). Ils sont ainsi susceptibles d'interagir avec différents facteurs de façon à former de nouveaux composés, appelés composés secondaires.

Les réactions chimiques aboutissant à la formation de composés secondaires peuvent être de différents ordres, mais il s'agit essentiellement de phénomènes d'oxydation atmosphérique (*cf.* paragraphe 3. de ce chapitre). Les composés secondaires sont donc essentiellement des composés oxygénés (composés carbonylés ou acides organiques principalement), pouvant avoir des durées de vie atmosphérique variables (de quelques heures pour le formaldéhyde à plusieurs jours pour l'acétone – *cf.* table I-3, d'après Atkinson 2000). Il est donc difficile d'estimer l'importance réelle des sources atmosphériques secondaires, et plus difficile encore d'apprécier leur impact. En effet, les composés oxydés produits ont une réactivité élevée, et sont impliqués dans de nombreux phénomènes (production d'ozone, adsorption à la surface d'aérosols, solubilisation dans la fraction liquide de l'air, *etc.*).

### **3. Mécanismes de déplétion et de dispersion des COV**

Les COV émis dans l'atmosphère sont ensuite soumis à de nombreuses contraintes physico-chimiques aboutissant à leur déplétion atmosphérique et à leur dispersion. Dans un premier temps seront présentés les processus d'oxydation des COV et l'impact des produits ainsi formés sur l'atmosphère ; les procédés physiques conduisant au transport et au dépôt des polluants seront ensuite décrits.

#### **3.1. Chimie atmosphérique**

##### **3.1.1. Mécanismes d'oxydation des COV**

Les COV dans l'atmosphère sont soumis à des phénomènes d'oxydation engendrés par leur rencontre avec l'un des trois principaux oxydants atmosphériques qui sont le radical HO<sup>•</sup>, le radical NO<sub>3</sub><sup>•</sup> et l'ozone O<sub>3</sub>.

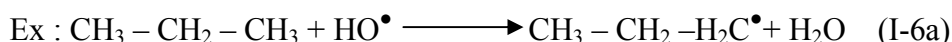
##### **La photo-oxydation diurne des COV par le radical HO<sup>•</sup>**

La photo-oxydation des COV est un phénomène dépendant de la présence de rayonnement solaire ( $\lambda \leq 410$  nm). Il s'agit donc d'une réaction exclusivement diurne, qui peut être décomposée en 4 étapes (Le Cloirec, 1998).

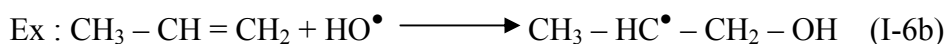
➤ Formation de radicaux organiques par réaction avec le radical HO<sup>•</sup> :

Deux types de réactions sont alors envisageables :

- arrachement d'un atome d'hydrogène par le radical HO<sup>•</sup> :



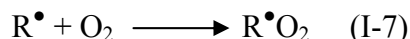
- addition du radical HO<sup>•</sup> au niveau d'une double liaison :



Cette première étape est la seule qui soit cinétiquement limitante. Il existe dans la littérature de nombreuses constantes cinétiques pour ces réactions, variant selon le type de COV concerné (longueur de la chaîne, propriétés physico-chimiques, nombre de doubles liaisons ...). Elle est plus rapide pour des composés à longues chaînes carbonées ou comportant des doubles liaisons. Des facteurs comme la température ou la concentration en

réactif peuvent également l'influencer. La réaction est ainsi très dépendante de la présence de radical HO<sup>•</sup> dans l'atmosphère.

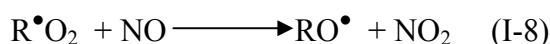
- Formation d'un radical peroxy par addition d'une molécule d'O<sub>2</sub> sur le radical R<sup>•</sup> précédemment formé :



Avec : R<sup>•</sup> radical formé par réaction entre un COV et le radical HO<sup>•</sup>

Cette réaction est univoque et, en raison de la très grande abondance de l'oxygène, jamais limitante.

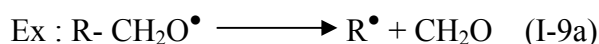
- Réduction du radical peroxy par le NO :



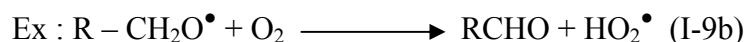
Le NO<sub>2</sub> ainsi obtenu réagit par la suite pour former de l'ozone suivant les réactions (I-12) et (I-13) décrites dans le cycle de Chapman.

- Dégradation du radical RO<sup>•</sup> formé :

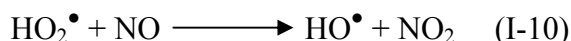
Deux réactions sont alors en compétition : une décomposition mono-moléculaire :



ou une réaction avec l'oxygène :



La réaction 9a aboutit ainsi à la formation d'un aldéhyde court, le plus souvent du formaldéhyde, et d'un radical carboné plus court que celui du départ pouvant être oxydé à nouveau. La réaction 9b aboutit quant à elle à la formation d'un aldéhyde de même longueur que le COV initial. Le HO<sub>2</sub><sup>•</sup> ainsi produit réagit également avec le NO pour produire du NO<sub>2</sub> :



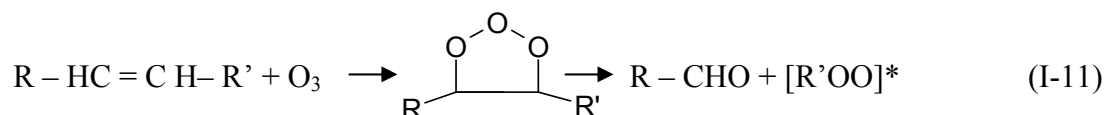
Cette étape est encore peu connue, il est donc difficile de savoir laquelle des deux voies sera privilégiée, ou quel en sera le rendement exact. Cependant, les composés à chaîne carbonée courte et non ramifiée favorisent généralement la réaction (I-9b) avec l'oxygène. Il

semblerait que cette réaction soit également privilégiée pour la grande majorité des autres composés (Le Cloirec, 1998).

Il est à souligner que la chaîne de photo-oxydation de certains COV aboutit à la formation d'acides organiques.

### Mécanismes d'oxydation par l'ozone

L'ozone est susceptible de causer une oxydation des COV comportant une ou plusieurs doubles liaisons C=C. L'ozone va alors s'additionner au niveau de la double liaison pour former un composé thermiquement instable appelé iso-ozonide. Celui-ci se décomposera pour donner un aldéhyde et un composé instable, l'intermédiaire de Criegee (*cf.* réaction I-11).



Cet intermédiaire va soit se décomposer, soit se stabiliser par collision. Il pourra ensuite interagir avec la vapeur d'eau pour former des acides organiques, ou différentes espèces, telles NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, ou même NO. Toutefois, ces réactions demeurent relativement peu connues.

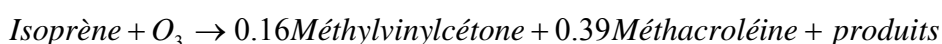
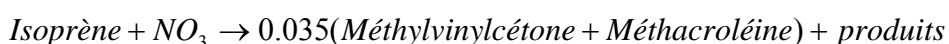
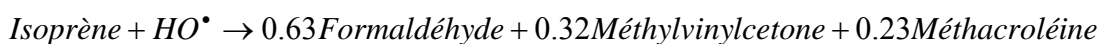
Peu d'espèces réagissent de façon importante avec l'ozone. C'est notamment le cas des diènes et des polyènes, tels que les composés terpéniques qui peuvent dans certaines conditions (faible concentration en NO<sub>x</sub>) constituer un véritable puits pour l'ozone troposphérique (Goldstein et Kurpius, 2002 ; Goldstein et al., 2003).

### Oxydation nocturne par le radical NO<sub>3</sub><sup>•</sup>

Le radical NO<sub>3</sub><sup>•</sup> est une espèce qui se forme à la tombée de la nuit par interaction entre les nitrates organiques présents dans l'atmosphère et les radicaux HO<sup>•</sup> encore existants. Il est capable d'entraîner une oxydation des COV au cours de la nuit. Toutefois, seuls les composés comportant une ou plusieurs doubles liaisons C = C sont significativement affectés par cette réaction. C'est notamment le cas des composés terpéniques.

### 3.1.2. Cas particulier : étude de l'oxydation de l'isoprène et des produits de dégradation formés

La grande majorité des COV ne sont significativement oxydés que de façon diurne, par le radical HO<sup>•</sup>. Les diènes et polyènes, dont les composés terpéniques, constituent la principale exception à cette règle. Ainsi, la réactivité de ces composés biogéniques, et plus particulièrement du plus abondant d'entre eux, l'isoprène ; au regard des trois principaux oxydants précédemment décrits, a donc été particulièrement étudiée au cours des dernières années. Des études de simulation menées en chambre ont ainsi permis de déterminer les mécanismes d'oxydation de ce composé, ainsi que ses produits de dégradation associés (Aschmann and Atkinson, 1994 ; Carter and Atkinson, 1996 ; Kwok et al., 1996 ; Stevens et al., 1999). Les équations suivantes ont ainsi été déterminées :



Ces travaux ont notamment permis d'établir que la méthylvinylcétone et la méthacroléine sont des produits de dégradation spécifiques de l'isoprène. Connaissant les coefficients stœchiométriques associés à chacune des trois voies d'oxydation décrites, il est possible d'utiliser les ratios méthylvinylcétone / méthacroléine afin d'étudier la réactivité de l'isoprène *in situ* (Pierotti et al., 1990 ; Trapp et al., 2001 ; Duane et al., 2002 ; Warneke et al., 2004 ; Liakakou et al., 2009). Ainsi, un ratio supérieur ou égal à 1,4 traduira la présence d'une chimie dominée par l'oxydation par le radical HO<sup>•</sup> ; une chimie dominée par l'oxydation nocturne par le NO<sub>3</sub> correspondra à un ratio de 1 et de faibles valeurs de ce ratio (de l'ordre de 0,4) peuvent être interprétées comme une dominance de l'oxydation par l'ozone.

L'étude du ratio de l'isoprène par rapport à la somme de ses produits de dégradation (Isoprène / (méthylvinylcétone + méthacroléine)) apportera de plus des renseignements quant à l'état de dégradation de la masse d'air étudiée. Ainsi, un ratio élevé, obtenu si le niveau d'isoprène observé est nettement supérieur à la somme de ses produits de dégradation, traduira une masse d'air peu dégradée. Dans la situation inverse, on observera plutôt des ratios faibles (Pierotti et al., 1990 ; Reissell et Arey, 2001 ; Reissell et al., 2003 ; Liakakou et al., 2009).



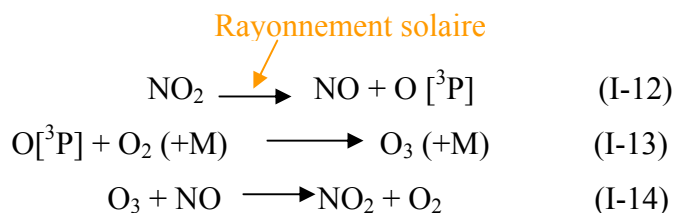
### 3.1.3. Formation d'espèces secondaires

#### Implications dans le cycle de formation d'ozone troposphérique :

Si la couche d'ozone stratosphérique, située plus de 20 km au-dessus de nos têtes, nous protège des rayons UV, l'ozone troposphérique, présent dans l'air que nous respirons, est néfaste : il cause irritation des yeux, des bronches, et peut être la cause de problèmes respiratoires, notamment chez les personnes fragiles (enfants, personnes souffrant de troubles respiratoires, personnes âgées). Il est de plus responsable de lésions à la surface des plantes, et peut, en fortes concentrations, impacter significativement la croissance des végétaux (plaines, forêts, cultures).

- Cas d'une atmosphère non polluée : le Cycle de Chapman

L'ozone troposphérique est formé par la rencontre entre de l'oxygène moléculaire et de l'oxygène atomique (I-13), lui-même obtenu à la suite de la photodissociation du NO<sub>2</sub> (I-12).



Avec : - M : auxiliaire de réaction récupérant l'énergie perdue par O[<sup>3</sup>P]

(M = O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, ...)

- O[<sup>3</sup>P] : Oxygène monoatomique en état excité

Ensuite, le NO produit à la réaction (I-12) réagit avec le O<sub>3</sub> formé pour former à nouveau du NO<sub>2</sub> et du dioxygène, suivant la réaction (I-14). Ces trois réactions aboutissent à un état d'équilibre où chaque molécule d'ozone produite est immédiatement consommée.

Pour parvenir à une production nette d'ozone, il faut briser ce cycle, par un système permettant de régénérer le NO<sub>2</sub> sans détruire l'ozone formé. Dans la troposphère, ceci est rendu possible par la présence de polluants photo-oxydables tels que les COV.

- Situation en atmosphère polluée :

En atmosphère polluée, la présence de COV perturbe le cycle de Chapman. En effet, les COV oxydés par réaction avec le radical HO<sup>•</sup> peuvent réagir avec NO à la place de l'ozone. Celui-ci n'est plus détruit, et tend à s'accumuler. Un cycle différent se met alors en place, tel que présenté par la figure I-3.

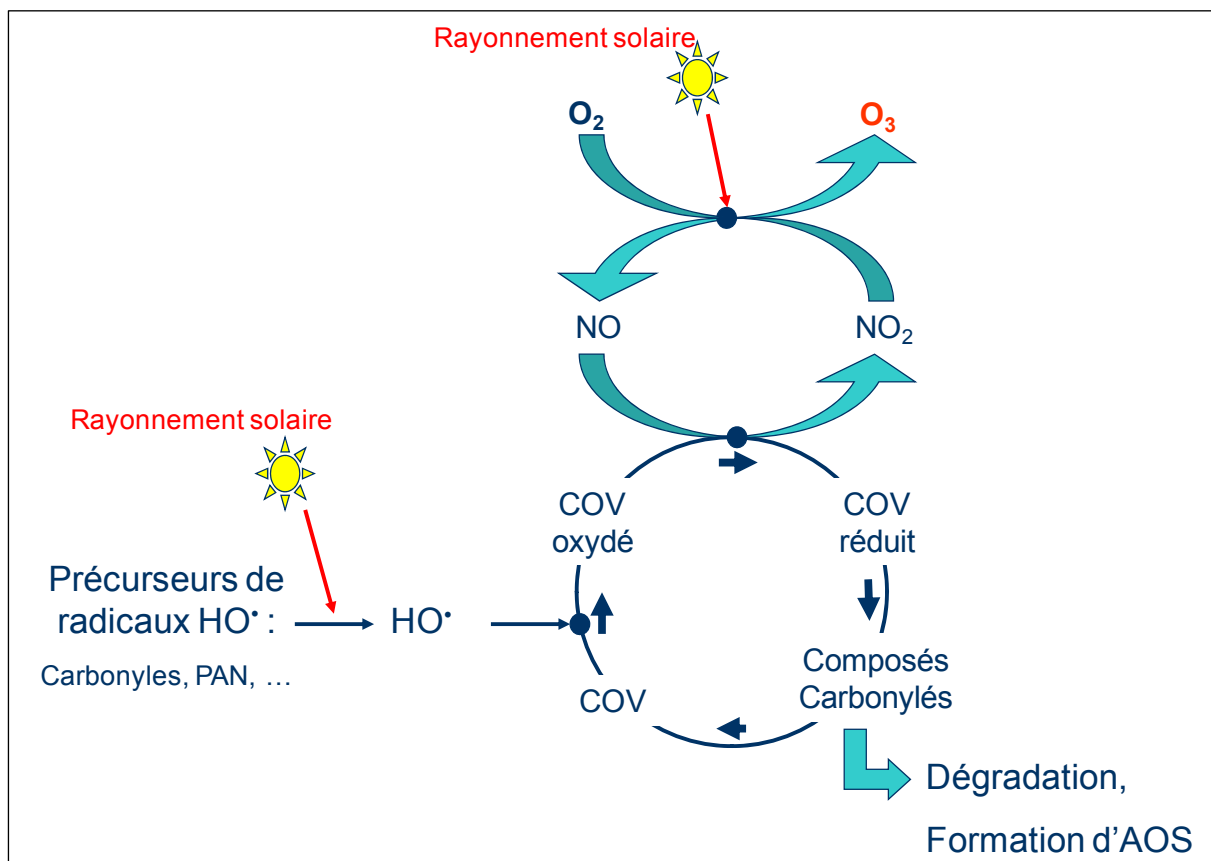


Figure I-3 : Cycle de formation de l'ozone troposphérique à partir de l'oxydation des COV.

Les COVO interviennent à plusieurs endroits stratégiques dans la formation d'ozone troposphérique. Ils sont tout d'abord, lorsqu'ils sont dégradés, une source potentielle de radicaux HO•, qui constituent eux-mêmes les véritables moteurs du cycle. En tant que COV, ils peuvent également être oxydés et ainsi alimenter le cycle. Enfin, les COV ayant participé à la réaction sont finalement réduits en COVO, aldéhydes ou, plus rarement, en acides organiques. Le formaldéhyde est notamment considéré comme l'indice révélateur d'un « fog » photochimique. Un suivi des concentrations en composés carbonylés est d'ailleurs indissociable d'une étude de ce phénomène (Zielinska et al., 2003).

### **Formation d'aérosols organiques secondaires (AOS)**

Le terme d'aérosol désigne la fraction particulaire de l'atmosphère, pouvant se présenter sous la forme de particules solides (poussières) ou liquides (gouttelettes d'eau) pouvant rester en suspension dans l'atmosphère du fait de leur petite taille (généralement inférieure à 1 micron).

Des aérosols primaires sont formés naturellement (érosion de surfaces par le vent, envollement de poussières de faible poids, émissions de cendre volcaniques ou issues de feux de forêt, évaporation,...), ou suite à l'action de l'homme (particules issues de la combustion automobile, de processus industriels, de mines à ciel ouvert, ...). Parallèlement à ces émissions directes, des aérosols organiques secondaires (AOS) peuvent être formés dans l'atmosphère, à la suite de la condensation de composés semi-volatils, *i.e.* de composés ayant une pression de vapeur saturante plus faible. Ces derniers peuvent être d'origine primaire ; toutefois, ils résultent principalement de l'oxydation atmosphérique des COV.

En effet, les travaux de Kroll et Seinfeld (2008) ont montré que l'ajout d'un groupement fonctionnel oxygéné suite à l'oxydation d'un COV entraîne une diminution plus importante de sa volatilité que l'ajout d'un atome de carbone au squelette de ce composé. Cet impact est encore plus important s'il s'agit d'un groupement carboxylique, hydroxyle ou hydroperoxyde. En conséquence, les mécanismes réactionnels entraînant l'ajout d'un ou plusieurs de ces groupements favorisent la production de composés semi-volatils, et donc la formation d'AOS.

De nombreux composés peuvent ainsi, suite à leur oxydation, être à l'origine d'AOS. Il peut s'agir d'alcane linéaires lourds oxydés dans l'atmosphère (Jordan et al., 2008 – alcanes linéaires de C<sub>8</sub> à C<sub>17</sub>), mais aussi de composés aromatiques, ou de composés terpéniques. De nombreux travaux ont montré la forte implication de ces composés biogéniques dans la formation d'AOS (Pun et al., 2002 ; Kleindienst et al., 2007 ; Geron et al., 2009). D'autres composés, tels les aldéhydes linéaires lourds (de C<sub>7</sub> à C<sub>10</sub>), principalement émis par de nombreux végétaux, algues, ou par des phénomènes de fermentation, sont également impliqués dans ces phénomènes (Sartin et al., 2001 ; Ciccioli et al., 1993 ; Hu et al., 2009 ; Kumar et al., 2011).

Les impacts de ces particules dans l'atmosphère sont multiples : elles peuvent agir comme substrats pour des réactions hétérogènes, affectant la chimie troposphérique (Dentener

& Crutzen, 1993) ; causer des perturbations climatiques en diminuant ou en absorbant le rayonnement solaire (Giere and Querol, 2006) ; réduire la visibilité (Jung & Kim, 2006) ; et sont néfastes pour la santé humaine et les végétaux (Harrison & Yin, 2000 ; Ardenn-Pope et al., 2009). Elles constituent une famille de polluants secondaires à surveiller.

### **3.2. Phénomènes de dépôt ou d'adsorption**

Les COV peuvent être éliminés de l'atmosphère par des processus de dépôts secs ou humides. Ces processus demeurent toutefois relativement méconnus.

Le dépôt humide correspond à l'incorporation des COV dans la fraction liquide de l'atmosphère (pluie, nuages, ...). On parle également d'absorption ou de lessivage. Ce phénomène concerne principalement les composés hydrosolubles (cas des COVO notamment). Les phénomènes de dépôt sec concernent les composés de masse moléculaire importante, qui tendent à se décanter naturellement dans l'atmosphère et à se déposer.

Les COV peuvent également s'adsorber sur des surfaces ou des aérosols, solides ou liquides (cas des composé polaires, notamment des aldéhydes). Ils peuvent dans ce dernier cas être libérés par la suite, sans dégradation.

### **3.3. Durée de vie des COV dans la troposphère**

Des différentes contraintes physiques et chimiques auxquelles sont soumis les COV dépendent leur durée de vie dans l'atmosphère. D'après les travaux rapportés dans l'ouvrage de Sportisse (2008), on estime que l'évolution de la concentration d'un composé  $X_i$  dans l'atmosphère est fonction de l'évolution de ses paramètres de production  $P_i$  et de consommation  $L_i$ . Soit l'équation (I-15) :

$$\frac{d[X_i]}{dt} = P_i - L_i[X_i] \quad (\text{I-15})$$

Si l'on considère  $P_i$  et  $L_i$  comme des termes constants, cette équation peut alors s'écrire :

$$[X_i](t) = \left( [X_i] - \frac{P_i}{L_i} \right) e^{-tL_i} + \frac{P_i}{L_i} \quad (\text{I-16})$$

La durée de vie de  $X_i$  se définissant comme le temps  $\tau_i$  au bout duquel sa concentration initiale est divisée par  $e=2,718$ , on a donc :

$$\tau_i = \frac{1}{L_i} \quad (\text{I-17})$$

La durée de vie d'une espèce dans l'atmosphère est donc fonction de la rapidité des différentes réactions menant à leur dégradation, symbolisée par une constante de vitesse  $k$ . Si dans le cas de la plupart des COV anthropiques, seule la dégradation par  $\text{HO}^\bullet$  est significative, dans le cas des composés biogéniques, il faut également considérer les actions de l'ozone et du radical  $\text{NO}_3$ . On obtient alors l'équation (I-18) :

$$\tau_i = \frac{1}{k_{OH(i)}[OH] + k_{O_3(i)}[O_3] + k_{NO_3(i)}[NO_3]} \quad (\text{I-18})$$

La durée de vie d'une espèce se calcule donc en fonction de la réactivité propre de cette espèce vis-à-vis d'un oxydant, mais aussi en fonction de la concentration atmosphérique de cet oxydant. De plus, la température ambiante tend à augmenter la réactivité des espèces (Loi d'Arrhenius). Le tableau I-4 présente les durées de vie calculées pour différentes espèces au regard de ces paramètres, pour une température standard de  $20^\circ\text{C}$ . Elles peuvent être de l'ordre de quelques minutes pour les espèces les plus réactives (limonène), à plusieurs jours pour les plus stables (méthanol). A noter que, dans le cas des composés carbonylés, les phénomènes de photodissociation doivent également être pris en compte.

**Tableau I-4 : durée de vie de quelques COV, au regard de différents oxydants atmosphériques et de la photolyse, pour une température standard de 20°C et un ensoleillement direct**

Durée de vie due à :	Radical OH <sup>a</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>b</sup>	O <sub>3</sub> <sup>c</sup>	Photolyse
Propane	10 jr	^7 ans	4500 ans	
n-Butane	4,7 jr	2,8 ans	4500 ans	
n-Octane	1,3 jr	240 jr		
Ethene	1,4 jr	225 jr	10 jr	
Propene	5,3 h	4,9 jr	1,6 jr	
Isoprene	1,4 h	50 min	1,3 jr	
a-Pinene	2,6 h	5 min	4,6 h	
Limonene	50 min	3 min	2 h	
Pinonaldehyde*	2,9 h	2,3 jr	2,2 ans	
Benzene	9,4 jr	4 ans	4,5 ans	
Toluene	1,9 jr	1,9 ans	4,5 ans	
m-Xylene	5,9 h	200 jr	4,5 ans	
Formaldehyde	1,2 jr	80 jr	4,5 ans	4 h
Acetaldehyde	8,8 h	17 jr	4,5 ans	6 jr
Acetone	53 jr	11 ans	^60 jr	
Methacrolein	4,1 h	11 jr	15 jr	^1 jr
Glyoxal	1,1 jr	5 h		
Methylglyoxal	9,3 h	4,5 ans	2 h	
Methanol*	12 jr	1 an		
Ethanol*	3,5 jr	26 jr		
2-Butanol*	1,3 jr	17 jr		
Methyl tert-butyl-ether	3,9 jr	72 jr		

Les cases vides correspondent à un manque de données. Ces processus sont supposés non significatifs.

a : Niveau diurne moyen de OH de  $2.0 \times 10^6$  molécule.cm<sup>-3</sup> pendant 12h

b : Niveau nocturne moyen en NO<sub>3</sub> de  $5 \times 10^8$  molécule.cm<sup>-3</sup> pendant 12h

c : Niveau moyen en O<sub>3</sub> de  $7 \times 10^{11}$  molécules.cm<sup>-3</sup> pendant 24h

\* : Processus d'adsorption sur des particules ou de dépôts sec/humides supposés importants

*Atkinson, 2000*

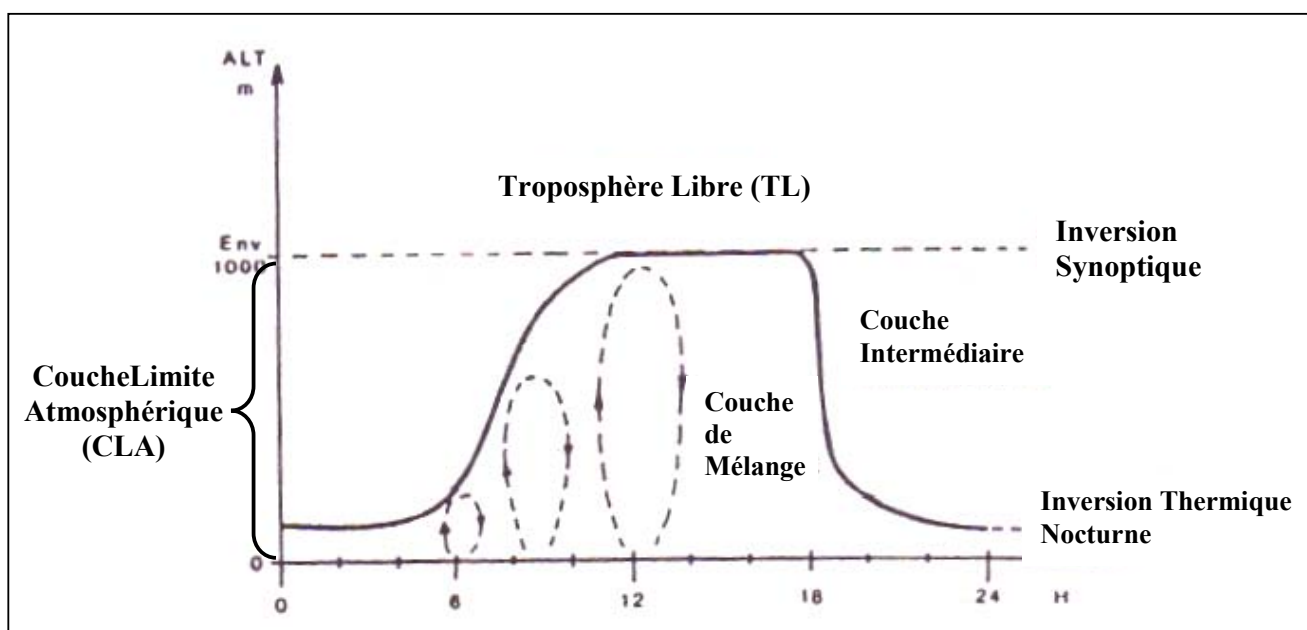
Ces différentes voies d'évolution physico-chimiques des COV et leurs importances relatives détermineront les temps de vie atmosphériques des différents composés et leur impact sur l'environnement, notamment en termes de concentrations résultantes.

La distribution des concentrations en COV résulte non seulement de ces processus, mais aussi des processus de mélange qui viennent disperser et transporter les composés.

### 3.4. Mécanismes de transport

#### 3.4.1. Transport vertical

L'atmosphère terrestre peut être divisée en différentes couches, selon leurs propriétés physiques. La plus basse de ces couches, la troposphère, peut elle-même se subdiviser en deux parties : une couche limite atmosphérique (CLA), au contact du sol ; et la troposphère libre (TL), couche subjacente (*cf.* Schéma figure I-4). Du fait de son contact avec le sol, la CLA est soumise à toutes sortes de contraintes (réchauffement ou refroidissement par la base du fait du contact avec un sol de température différente, contraintes dues au relief, au type de surface de sol (rugosité), ...). Ces différentes contraintes induisent la formation de turbulences au sein de la CLA, qui entraînent elles-mêmes un brassage vertical des masses d'air.



(Source : ozone et propriétés oxydantes de la troposphère, rapport n°30 de l'académie des sciences, 1993)

Figure I-4 : Schématisation de l'évolution de la CLA au cours de la journée

La CLA est séparée de la TL par une couche d'inversion thermique synoptique. Alors que la température dans la troposphère diminue normalement avec l'altitude, la couche d'inversion thermique se caractérise par une situation inverse, où la température augmente avec l'altitude. La couche d'inversion thermique synoptique est définie à l'échelle régionale. Son altitude varie suivant l'état dépressionnaire ou anticyclonique de la zone (elle augmente en cas de dépression et baisse lors d'un épisode d'anticyclone). Elle varie ainsi grandement suivant les saisons. Sa hauteur moyenne change suivant le type de relief. En plaine, on

l'estime à environ 1000m d'altitude (Académie des Sciences, 1993) en moyenne. Elle varie ordinairement entre 800 et 2000m.

L'inversion thermique empêche le mélange des masses d'air en contact avec le sol avec celles de la TL. Les polluants émis à la surface du sol peuvent difficilement franchir cette couche, qui peut alors agir comme un couvercle, emprisonnant ces molécules.

La CLA connaît une évolution au cours de la journée. La nuit, la surface terrestre, qui n'est plus chauffée par le rayonnement solaire, se refroidit plus vite que l'atmosphère. Une couche d'inversion thermique nocturne, plus basse, se forme. Elle sépare une couche de mélange réduite d'une couche intermédiaire ou résiduelle sus-jacente dans laquelle les polluants peuvent rester piégés. Ils peuvent alors être transportés sur de longues distances par les vents, ce qui explique que des zones éloignées de toutes sources de pollution et donc à priori « propres » peuvent se trouver affectées par des phénomènes de pollution provenant de sources éloignées. Cette situation est dite « stable » et se maintient jusqu'au matin.

Au lever du soleil, les masses d'air s'échauffent. La couche d'inversion thermique passe alors par une phase neutre où elle se délite, permettant éventuellement la retombées des contaminants emprisonnés la veille dans la couche intermédiaire. Au cours de la journée, l'altitude de l'inversion thermique augmente, passant en état instable. La couche de mélange épaisse qu'elle délimite est affectée de mouvements de convection importants, assurant un brassage intense des masses d'air.

La couche d'inversion thermique nocturne sera d'autant plus basse et stable que la journée aura été chaude et ensoleillée. Lors de situations particulièrement intenses, comme il s'en rencontre en été, elle peut constituer un véritable couvercle proche du sol et sous lequel les polluants se trouvent emprisonnés (Académie des Sciences, 1993 ; Blieffert et Perraud, 2001).

### **3.4.2. Transport horizontal**

Lorsqu'une situation dépressionnaire s'installe, on observe des vents forts, souvent associés à l'apparition de nuages et précipitations. Une forte dispersion des polluants est alors possible. Lorsque la situation s'inverse (situation anticyclonique), on observe des vents faibles sur une large région. Ce type de situation est donc naturellement favorable à une accumulation des polluants (Académie des Sciences, 1993).

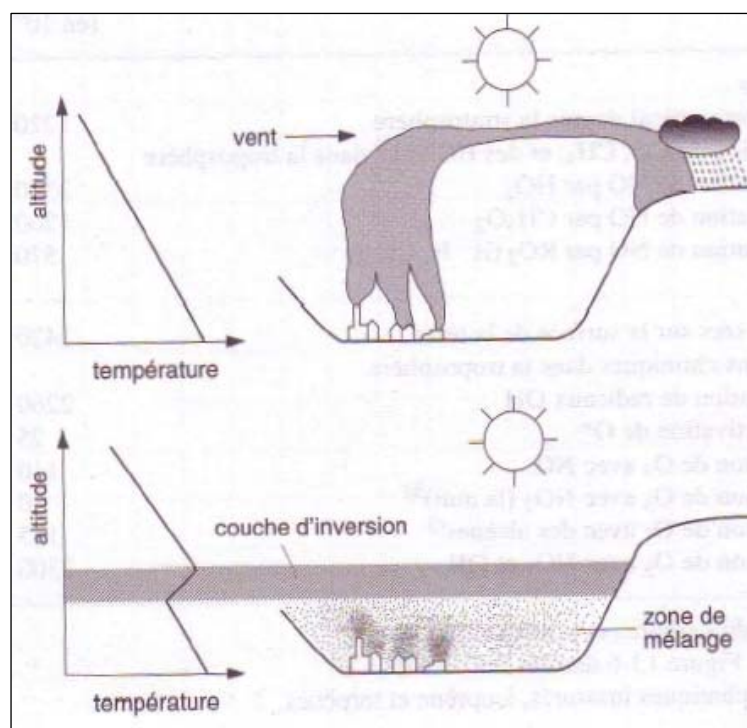
De plus, si on observe à l'échelle d'une région une zone étendue où les pressions atmosphériques relevées sont similaires, la masse d'air tend à s'uniformiser et les échanges



horizontaux se font sans turbulences. Les vents sont ainsi beaucoup plus faibles, ce qui favorise les phénomènes d'accumulation.

La topographie peut jouer un rôle important pour l'accumulation des polluants. En effet, suivant la hauteur de la couche de mélange ou l'existence d'une inversion thermique, une falaise abrupte peut constituer un obstacle infranchissable pour les polluants, qui tendront à s'accumuler à son pied.

De même, les déplacements d'air tendent toujours à se faire dans le sens des vallées. Une vallée encaissée peut alors se révéler être un véritable piège pour les polluants (cf. figure I-5).



**Figure I-5 : Schéma montrant la relation entre inversion thermique, topographie et accumulation des polluants (Source : Blieffert et Perraud, 2001)**

### 3.4.3. Transport à longue distance

Si les composés présents dans la basse troposphère sont soumis à de nombreuses réactions chimiques, celles-ci se ralentissent en altitude, du fait notamment du refroidissement. Les composés injectés dans la troposphère libre à la suite de mouvements de convection ont donc une durée de vie plus longue, et peuvent être transportés sur de très longues distances. Les travaux de Forster et al. (2005) ont ainsi montré une forte influence de

l'Amérique du nord sur l'Europe, nuancé par des flux d'est provenant de l'Asie sur le bassin méditerranéen en été (Lawrence et al., 2003). Les polluants d'origine européenne sont pour leur part transférés vers l'Asie, l'Afrique du Nord et les régions Arctiques, via des transports à basses altitudes (Duncan et Bey, 2007).

### **3.5. Niveaux de COV dans l'atmosphère**

Les niveaux de COV dans l'atmosphère résultent de la conjonction de trois paramètres : les niveaux et conditions d'émission, les paramètres de dilution (transport verticaux ou horizontaux) et les phénomènes de dégradation lors du transport. Considérant la complexité de ces différents critères (détaillés précédemment), les niveaux de COV mesurés dans l'atmosphère connaissent des variabilités à la fois temporelles et spatiales, et couvrent des gammes de mesure allant de quelques ppt à plusieurs ppb.

#### **3.5.1. Variabilité des niveaux de COV mesurés**

##### **Variabilité temporelle des niveaux de COV**

Les niveaux de COV mesurés peuvent évoluer de façon considérable au cours du temps, d'une part en fonction de l'évolution temporelle de leur source d'émission (*cf.* paragraphe 2 de ce chapitre), mais aussi en raison de l'évolution des paramètres de réactivité et de transport.

Ainsi, l'écart entre les niveaux nocturnes et diurnes de COV mesurés est plus important en été qu'en hiver. Cette différence est imputable, d'une part, à l'augmentation estivale de la réactivité (photo-oxydation induite par le radical HO<sup>•</sup> (Derwent et al., 2000 ; Borbon et al., 2004) ; et, d'autre part, à une dilution verticale plus intense du fait de l'élévation estivale de la hauteur de la CLA pendant le jour (Académie des Sciences, 1993).

##### **Variabilité spatiale des niveaux de COV**

Une importante variabilité spatiale des niveaux de COV peut être observée. Tout d'abord, à une échelle mondiale, on observe une grande disparité entre les concentrations moyennes mesurées dans des pays différents, en fonction de la typologie des sources prépondérantes (niveaux d'industrialisation, réglementations en vigueur, taux et fréquence d'usage des véhicules à moteurs... – Hagerman et al., 1997 ; Derwent et al., 2000 ; Guo et al., 2006) ; mais aussi en fonction du climat ambiant, lequel influe directement sur les phénomènes de déplétion et de transport, ainsi que sur l'intensité de certaines émissions (par

exemple, émissions plus importantes de composés biogéniques en climat chaud et émissions liées au chauffage plus importantes en climat froid – Mowrer and Lindstog, 1991 ; Soldberg et al., 1996 ; Kesselmeir et al., 2000 ; Yassaa et al., 2001 ; Boundries et al., 2002).

De plus, les concentrations de COV décroissent progressivement à mesure que l'on s'éloigne de leurs sources, comme l'illustre le tableau I-5, montrant les niveaux de COV mesurés dans différents types de milieux (urbains, suburbains et ruraux) lors de campagnes de mesures réalisées en France. Le choix de ne présenter que des niveaux mesurés en France a été fait afin de s'affranchir de la forte disparité pouvant exister entre différents pays, soumis à différents climats.

Ainsi, des niveaux de composés anthropiques plus élevés sont observés à proximité des grandes villes, de routes ou d'industries (niveaux de Benzène de 5.14ppb et 1.72 mesurés respectivement à Marseille et à Dunkerque, en 2005). Ces niveaux, déjà nettement plus faibles en milieu périurbain (niveaux de benzène de 1.68ppb et 1.34ppb mesurés respectivement au niveau des zones périurbaines de Strasbourg et Grenoble en 2005) se réduisent ensuite à de faibles teneurs en milieu rural (concentrations en benzène de 0.58 et 0.427 mesurées respectivement aux zones rurales de Peyrusse-Vieille et de La Tardière en 2005). Finalement, en zone rurale, les COV anthropiques mesurés sont principalement des composés à longue durée de vie, qui ont donc été peu dégradés lors de leur transport, ou se trouvant émis sur place par des sources diffuses.

En ce qui concerne les composés biogéniques, les niveaux les plus importants sont également observés à proximité de sources importantes. Dans ce cas, il s'agit évidemment de zones où la végétation est abondante. Ainsi, comme le montre le tableau I-5 dans le cas de l'isoprène, de fortes teneurs sont observées en zone rurale (1.454ppb mesurés au site de Peyrusse-Vieille en 2005), et des niveaux plus faibles en zones urbaine (0.09ppb mesurés à Dunkerque en 2005) ou périurbaine (0.19ppb mesurés à Strasbourg).

**Tableau I-5 : Concentrations en COV relevées dans différents types de milieux, en France**

2002 moyennes annuelles (ppb)	<b>Marseille</b>	<b>Strasbourg</b>	<b>Grenoble</b>	<b>Dunkerque</b>	<b>Tardière</b>	<b>Peyrusse</b>
	Urbain	Périurbain	Rural influencé industriel	Urbain	Rural	Rural
<b>éthane</b>	6.32	4.09	3.27	5.5	2.448	2.147
<b>éthylène</b>	3.3	3	4.02	3.57	0.829	0.476
<b>propane</b>	4.3	3.03	3.37	4.18	1.503	1.131
<b>propène</b>	2.2	1.32	0.86	1.873	0.3	0.166
<b>acétylène</b>	2.25	1.36	1.14	0.943	0.574	0.434
<b>iso-butane</b>	3.29	2.1	1	1.643	0.402	0.273
<b>butane</b>	6.98	3.08	2.32	2.489	0.786	0.508
<b>trans-2-butène</b>	0.57	0.37	0.21	0.187	0.033	0.028
<b>1-butène</b>	0.8	0.35	0.26	0.327	0.078	0.047
<b>cis-2-butène</b>	0.53	0.28	0.14	0.163	0.028	0.025
<b>iso-pentane</b>	11.4	3	2.76	2.82	0.75	0.459
<b>pentane</b>	3.06	1.37	0.56	1.59	0.648	0.204
<b>1,3-butadiène</b>	0.52	0.29	2.23	0.163	0.042	0.025
<b>trans-2-pentène</b>	0.61	0.29	0.13	0.175	0.032	0.031
<b>1-pentène</b>	0.37	0.14	0.1	0.088	0.032	0.031
<b>cis-2-pentène</b>	0.36	0.16	0.08	0.058	0.034	0.032
<b>Isoprène</b>	0.67	0.19	0.37	0.088	0.473	1.454
<b>1-hexène</b>	0.51	0.13	0.03	0.105	0.043	0.044
<b>hexane</b>	1.36	0.64	0.19	0.788	0.115	0.089
<b>benzène</b>	5.14	1.68	1.34	1.723	0.58	0.427
<b>iso-octane</b>	0.99	0.53	0.4	0.238	0.112	0.071
<b>heptane</b>	1.01	0.45	0.26	0.458	0.1	0.068
<b>toluène</b>	14.76	4.63	4.97	4.063	1.482	0.441
<b>octane</b>	0.4	0.27	0.13	0.238	0.086	0.114
<b>éthyl benzène</b>	3.49	0.93	0.91	0.751	0.223	0.083
<b>méta+para-xylène</b>	11.34	2.85	2.5	2.341	0.702	0.17
<b>o-xylène</b>	3.51	1.14	1.12	0.883	0.254	0.139
<b>1,2,3-tmbenzène</b>	1.17	0.59	0.41	0.35	0.084	0.107
<b>1,2,4-tmbenzène</b>	2.58	1.03	0.71	0.7	0.18	0.075
<b>1,3,5-tmbenzène</b>	0.98	0.38	0.21	0.25	0.064	0.056

La dégradation des COV aboutissant à la formation de composés secondaires, on observe fréquemment des niveaux élevés de composés carbonylés liés à une masse d'air « âgée », dégradée. Ceux-ci ayant eux même tendance à se dégrader à grande vitesse, ils présenteront des teneurs élevées en périphérie des grandes villes (zones influencées), qui diminuent avec l'éloignement, pour devenir plus faibles en milieu rural. Ces composés peuvent être utilisés pour estimer l'âge d'une masse d'air.

### 3.5.2. Etude des COV en zone rurale

Les composés émis dans l'atmosphère sont soumis à de nombreux phénomènes d'ordre chimique, qui se produisent à différentes échelles d'espace et de temps. Ainsi, si les composés fortement réactifs réagissent à proximité de leurs sources, d'autres, ayant des durées de vie plus longues, peuvent être transportés sur de longues distances avant d'être dégradés (Hakkola et al., 2006). Ainsi, d'importants épisodes de pollutions ont pu être observés en zone rurale (Derwent et al., 2000). Il est donc nécessaire de réaliser des mesures de COV dans ce type d'environnement pour pouvoir étudier de façon précise les mécanismes de transport à grande échelle de ces composés, ainsi que la réactivité atmosphérique particulière à ce type de site de mesure.

De plus, en se plaçant au niveau de ces zones éloignées des sources anthropiques importantes, peu impactées donc par les composés d'origine anthropique, il est possible d'étudier de façon plus approfondie les composés très réactifs issus de sources secondaires ou biogéniques, difficilement observables en zone industrielle ou urbaine. En effet, la majorité des ces espèces est également émise par des sources anthropiques (usage de solvants, pétrochimie, matériaux de construction, *etc.* pour les composés carbonylés ; combustion automobile pour l'isoprène ; parfum de synthèse, arômes, produits ménagers pour les monoterpènes), pouvant masquer les sources biogéniques et secondaires, qui ont ainsi longtemps été sous-estimées (Guenther et al., 1995, 2000 ; Goldstein et Schade, 2001). D'autres part, en se plaçant dans des zones éloignées des sources, l'observation de masses d'air « vieilles » permet également de favoriser la formation d'espèces secondaires et donc d'observer des concentrations sensiblement plus importantes pour ces espèces.

### 3.5.3. Le programme européen EMEP

Suite à l'entrée en application en 1983 de la Convention de Genève sur la pollution transfrontière, le protocole EMEP (European Monitoring and Evaluation Program) a été initié sous l'égide de l'UN-ECE (United Nations – Economic Commission for Europe). Ce protocole EMEP se doit de fournir aux gouvernements signataires de la convention des informations scientifiques pour supporter le développement et l'évaluation des protocoles internationaux visant la réduction des émissions de polluants. Ce programme a d'abord été consacré à l'étude des échanges des polluants acidifiants et eutrophisants entre les pays européens, il a ensuite été complété par des protocoles sur la pollution photo-oxydante, les polluants organiques persistants et les métaux lourds. Il porte sur trois points principaux :

- L'établissement des inventaires des émissions européennes
- La surveillance de la qualité de l'air et des dépôts atmosphériques dans les zones éloignées des sources de pollution
- La modélisation du transport atmosphérique et du dépôt des polluants.

En 2006, le réseau EMEP est constitué de 106 stations réparties dans 25 pays européens. 14 de ces stations sont concernées par la mesure des COV. L'organisation du réseau et la centralisation des données sont assurées par le NILU (Norwegian Institute for Air Research) en Norvège.

Pour répondre à ces engagements, le ministère chargé de l'Environnement et l'ADEME ont créé le dispositif MERA (MEsure des Retombées Atmosphériques), composé de 9 stations réparties sur l'ensemble du territoire. Sur ces sites sont mesurés les dépôts humides (espèces majeures, métaux lourds), l'ozone, les oxydes d'azote, les particules en suspension (PM10 et PM2,5), les NOx, les espèces soufrées, ammoniacales et nitrées dans les gaz et les aérosols et les paramètres météorologiques. Deux de ces sites, Peyrusse Vieille et La Tardière sont de plus concernés par la mesure des HCNM.

Ces différents sites sont en cours de labellisation GAW (Global Atmospheric Watch), programme international pour la fourniture de données à la communauté scientifique et pour l'aide à la décision dans l'établissement de politiques environnementales. De plus, le dispositif MERA est un observatoire impliqué dans plusieurs projets de recherche nationaux concernant la mesure et la modélisation des dépôts atmosphériques, les sources et impacts des retombées acidifiantes et eutrophisantes ou encore le devenir du carbone organique gazeux.

### **3.6. Evolution de la problématique des COV**

Les premières études réalisées quant aux COV ont été menées en milieu urbain ou industriel. Il s'agissait alors de répondre à une problématique sanitaire, liée à des épisodes de pollution intenses, tels que le célèbre épisode de smog photochimique observé à Londres en 1952, directement responsable de près de 4000 morts (Bell and Davis, 2001) ; ou les travaux menés par le Pr. A.J. Haagen-Smit sur le smog photochimique de Los Angeles entre 1948 et 1977.

Les nombreuses études de cet ordre ayant été menées permettent à ce jour de disposer d'une connaissance approfondie des COV en ce type de milieu, de leur spéciation, de leurs teneurs moyennes et de leurs sources principales. La question qui s'est alors posée est celle de leur devenir dans l'atmosphère, et plus particulièrement des mécanismes de déplétion ou de transport pouvant leurs êtres associés.

Pour tenter d'éclaircir ce point, de nouvelles mesures ont été réalisées en milieu rural, zones éloignées des sources principales d'émissions anthropiques. Leur objectif était dans un premier temps d'observer les tendances de composés anthropiques suivis sur le long terme (la base de donnée du dispositif EMEP est ainsi régulièrement updatée depuis 1993), et ainsi de visualiser l'impact des différentes politiques de réduction des émissions adoptées au fil des ans. De plus, l'éloignement des sources importantes permet de visualiser les évolutions de composés présents à de plus faibles teneurs et ayant une réactivité plus importante, tels que les composés secondaires ; et par voie de conséquence, de mettre en évidence les procédés photochimiques présidant à leur formation. Ces études ont permis de révéler l'existence d'importants phénomènes de formation d'ozone et d'AOS au niveau de zones rurales, impliquant l'existence d'une importante réactivité atmosphérique locale (Derwent et al., 2000 ; Volkamer et al., 2006).

Les modèles atmosphériques les plus communément utilisés, reposant essentiellement sur les inventaires d'émissions de composés anthropiques, apportés depuis leurs zones d'émission parfois lointaines, ne permettent pas d'expliquer ces observations (Fuentes et al., 2000 ; Goldstein et Galbally, 2007). De nouvelles études ont par conséquent été menées dans le but de rechercher l'origine de cette réactivité (campagne SCOS97-NARSTO en 1997 au sud de la Californie (US), Reissell et Arey, 2003 ; Zielinska et al., 2003 ; milieux côtiers – campagne NEAQS-2002, Warneke et al., 2004, ou campagne PARFORCE au site de Mace-Head (Irlande) en 1997, Sartin et al., 2001 ; forêt tempérée du centre du Portugal – campagne FIELDVOC en 1994, Cerqueira et al., 2003 ; *etc.*).

Ces différentes études ont permis de souligner le rôle de familles de COV alors peu étudiées, et dont l'importance avait jusqu'alors été sous-estimée : les composés d'origine biogénique et les composés oxygénés. En effet, la prise en compte de ces espèces dans les modèles de réactivité atmosphérique permet d'améliorer considérablement leurs performances (Müller et al., 2006). Toutefois, il s'agit de familles peu étudiées, essentiellement du fait de

difficultés analytiques liées à leur grande réactivité (Atkinson et Arey, 2003). De nombreuses inconnues demeurent donc à leur sujet, concernant notamment leurs concentrations moyennes, les évolutions diurnes et saisonnières de ces valeurs, ainsi que leurs conditions d'émissions et comportements dans l'atmosphère (réactivité chimique, et mécanismes de transports). Ces données sont récemment devenues capitales, afin d'une part d'alimenter de nouveaux modèles atmosphériques, mais aussi de vérifier la réalité des résultats obtenus. L'enjeu étant tout d'abord de définir la part de ces espèces réellement impliquées dans les phénomènes de réactivité inexplicables, observés en zone rurale de fond ; et ensuite, par extension, d'estimer l'impact de ces nouvelles espèces d'intérêt sur l'atmosphère à une échelle globale.

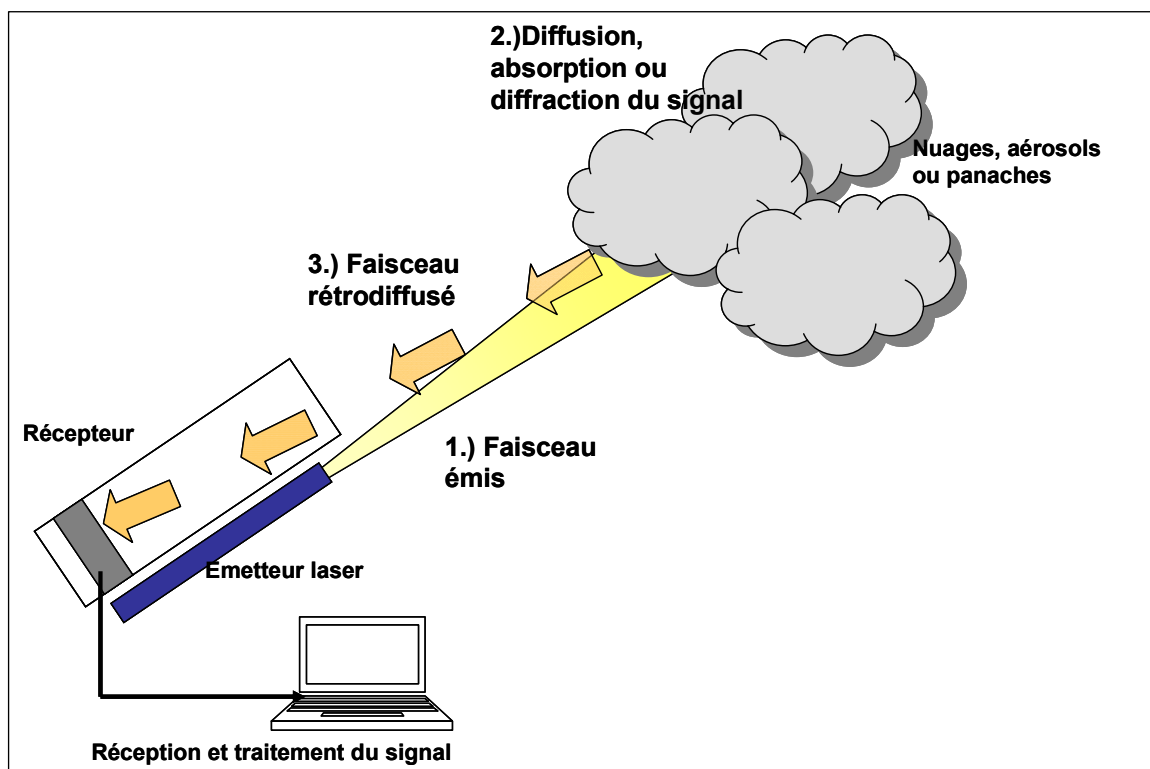
#### **4. L'étude des COV : méthodes de mesure et d'analyse de données**

Du fait de leur diversité et de leurs propriétés, les COV jouent un rôle clef dans la chimie de l'atmosphère. Leur étude est donc nécessaire pour une meilleure compréhension de celle-ci. Dans ce but, il est nécessaire de mesurer les niveaux de ces composés, de définir leurs répartitions et leurs évolutions. De nombreuses campagnes de mesures ont été réalisées, nécessitant le développement de méthodes de mesure et d'outils d'analyse de données adaptés.

##### **4.1. Mesures par télédétection optique**

Ces méthodes se basent sur les propriétés optiques des composés et sur la loi de Beer-Lambert. Ce type d'instrument se compose de trois éléments. Tout d'abord, un émetteur, produisant un faisceau laser pouvant couvrir différentes longueurs d'onde, allant de l'ultraviolet au visible. L'onde lumineuse émise dans l'atmosphère interagit avec les particules rencontrées (vapeur d'eau, particules, composés,...). Une partie du faisceau est ainsi rétrodiffusée vers l'appareil et collectée par un télescope, qui constitue le récepteur de l'appareil. Le signal est enregistré par la chaîne de traitement qui, d'après cette composante rétrodiffusée, calculera différents paramètres quant au diffuseur (sa concentration, éloignement par rapport à l'instrument, nature...). Un schéma simplifié de ce type d'instrument est présenté figure I-6.





**Figure I-6 : Mesure par télédétection optique : principe de fonctionnement**

Les nouvelles générations d'instruments à télédétection optique, telles que FTIR (Spectroscopie d'absorption Infra-Rouge à Transformée de Fourier), DOAS (Spectroscopie d'Absorption Optique Différentielle), ou LIDAR (Light Detection And Ranging), ont fait l'objet de nombreux développements techniques ces dernières années ; grâce, notamment, à l'apparition de sources optiques plus fiables, à des détecteurs de plus en plus sensibles, et à la capacité croissante des calculateurs pour le traitement des signaux.

Ces techniques permettent la mesure simultanée de plusieurs polluants sur de longues distances et de façon tridimensionnelle. Ils sont donc fréquemment utilisés pour l'étude de phénomènes de dispersion de panaches verticalement et horizontalement, voire pour l'étude de phénomènes de pollution à une échelle régionale (Cerny et al., 2003 ; Wagner et al., 2004). Comme ils permettent l'acquisition et le traitement de données à une très grande vitesse (mesures obtenues suivant un pas de temps inférieur à la minute), ils sont également utilisés pour l'étude de mécanismes de dégradation atmosphérique de composés (Jeanneret, 1999 ; Jeanneret et al., 1999). Enfin, ils sont couramment utilisés pour l'observation de la qualité de l'air en zone urbaine (Menut et al., 1999 ; Volkamer et al., 2005) dans les aéroports, les tunnels, ou en zones industrielles (panaches de fumées, stockages, stations d'épuration,...- Axelson et al., 1995 ; Grönlund et al., 2005 ; Chambers et al., 2008).

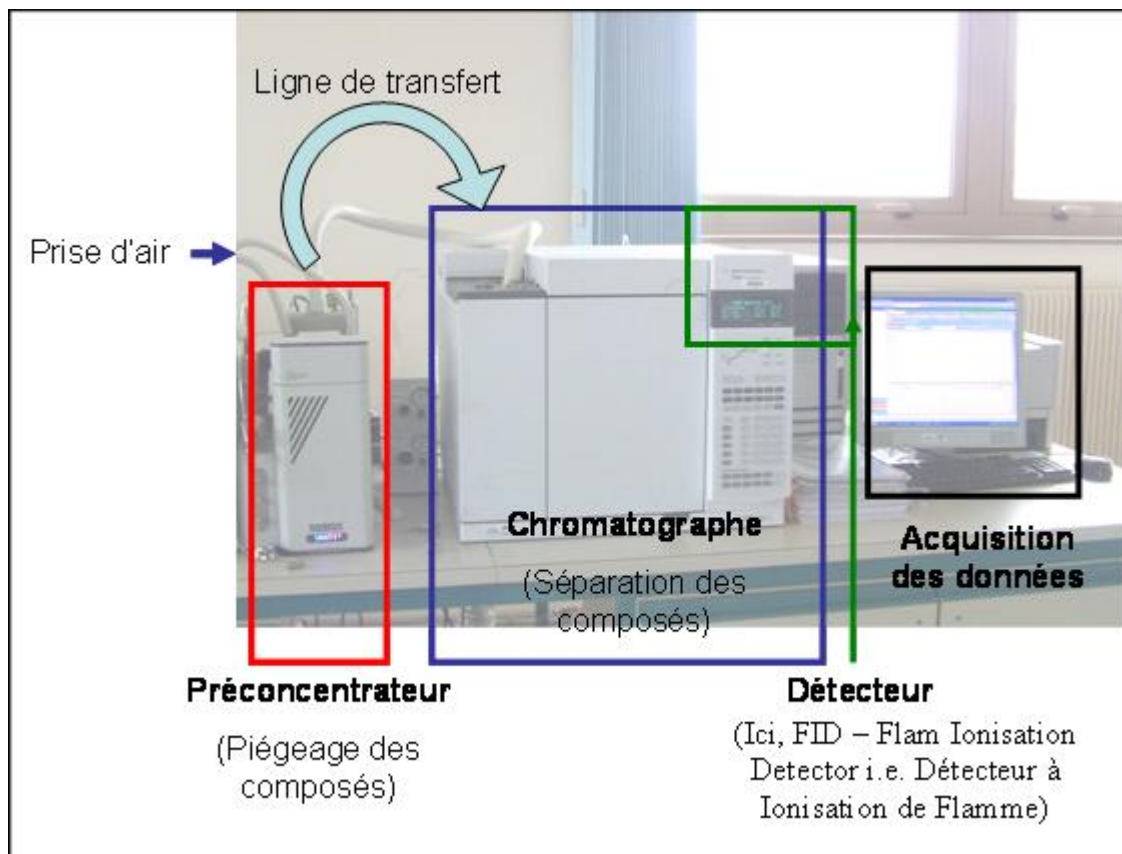
Si ces instruments permettent une mesure intégrée sur une vaste zone, les critères d'installation qui leur sont associés restent drastiques. De plus, les perturbations potentielles du signal par la présence de poussières, aérosols, gouttelettes d'eau (averses et brouillard), *etc.*, ainsi que l'étalonnage qui, en dépit de la mise en place de nouvelles méthodes, demeure problématique pour certaines espèces, constituent de sérieuses difficultés d'utilisation.

#### **4.2. Mesures directes**

Il s'agit de méthodes permettant le prélèvement et l'analyse simultanée d'échantillons d'air. Elles présentent donc l'avantage de fournir des données continues, en temps réel. Différentes techniques de mesures dites en mode *on-line* existent à ce jour. Les deux principales sont les suivantes.

##### **4.2.1. Mesures par chromatographie en phase gazeuse en mode on-line**

La chaîne d'analyse utilisée se décompose en 3 étapes (*cf.* figure I-7). L'échantillon d'air est prélevé au moyen d'un préconcentrateur qui permet de piéger l'intégralité des COV présents, que l'on souhaite analyser. Cet échantillon est ensuite injecté après désorption thermique dans le chromatographe, lequel permet une séparation des composés étudiés. Un détecteur placé au bout de la chaîne chromatographique permet d'identifier et /ou de quantifier les composés recherchés. Les paramètres associés à chacune de ces trois étapes sont choisis en fonction des composés que l'on souhaite étudier.



**Figure I-7 : Exemple de chaîne d'analyse par chromatographie en phase gazeuse en mode on-line**

Ce type de dispositif permet de mesurer la concentration en COV atmosphériques avec des limites de détection pouvant être basses (de l'ordre de 5 à 10 ppt), ce qui le rend parfaitement compatible avec des études en milieu rural (Lamana et Goldstein, 1999 ; Tanner et al., 2006), comme urbain ou industriel (Derwent et al., 1999 ; Borbon et al., 2003 ; Badol et al., 2004 ; Badol, 2005). Il permet de plus l'acquisition de données avec une fréquence généralement de l'ordre d'une heure, ce qui rend possible un suivi temporel des COV.

L'analyse chromatographique en phase gazeuse en mode *on-line* est longtemps restée incompatible avec la présence d'eau dans les échantillons (incompatibilité due au type d'adsorbant utilisé dans le piège ou à la présence d'un système de refroidissement pouvant occasionner la formation de bouchons de glace dans le piège – Ras et al., 2009 ; Roukos, et al., 2009). Des systèmes de séchage (de type membrane Nafion®) sont alors indispensables au bon fonctionnement du système. Toutefois, ce type de dispositif entraîne généralement des pertes de composés oxygénés. De récentes avancées (nouveaux adsorbants, optimisation des système de séchage) permettent aujourd'hui de pallier ce problème et de mesurer les composés oxygénés au moyen de ce type de dispositif en milieu urbain (Legreid et al., 2007 ; Roukos et al., 2009) comme en milieu rural de fond (Legreid et al., 2008).

En dépit de ses nombreux avantages, le dispositif d'analyse en mode on-line demeure volumineux et contraignant. Il nécessite en effet l'usage de gaz (hélium, air zéro, dihydrogène...), contenus dans des bouteilles ou fournis par des générateurs, de multiples alimentations électriques, *etc.* Ce matériel est donc coûteux et peu transportable. S'il peut être utilisé sur le terrain (Lamanna et Goldstein, 1999 ; Badol et al., 2004 ; Legreid et al., 2007), il est difficile de rassembler plusieurs dispositifs de ce type pour, par exemple, quadriller une zone et réaliser une étude de la distribution spatiale de COV. Des dispositifs différents doivent être alors utilisés.

#### **4.2.2. Analyse par PTR-MS**

La spectrométrie de masse par réaction à transfert de proton (PTR-MS) est une variante de la spectrométrie de masse où une cellule électrochimique permet, par décharge électrique, de générer des protons sous forme  $H_3O^+$  avec une haute pureté (*cf.* figure I-8). Cette cellule comprend deux parties : une cathode creuse, où un flux de vapeur d'eau subit une forte décharge électrique permettant de fractionner les molécules, puis une chambre où ces fragments sont recombinaés pour former des ions  $H_3O^+$ . Ces derniers sont ensuite envoyés dans une chambre de mélange avec les gaz à analyser. Les molécules ayant une meilleure affinité que l'eau avec  $H_3O^+$  sont alors protonées. On obtient ainsi une ionisation « chimique » d'une grande efficacité. La détection et la caractérisation sont ensuite réalisées par spectrométrie de masse classique.

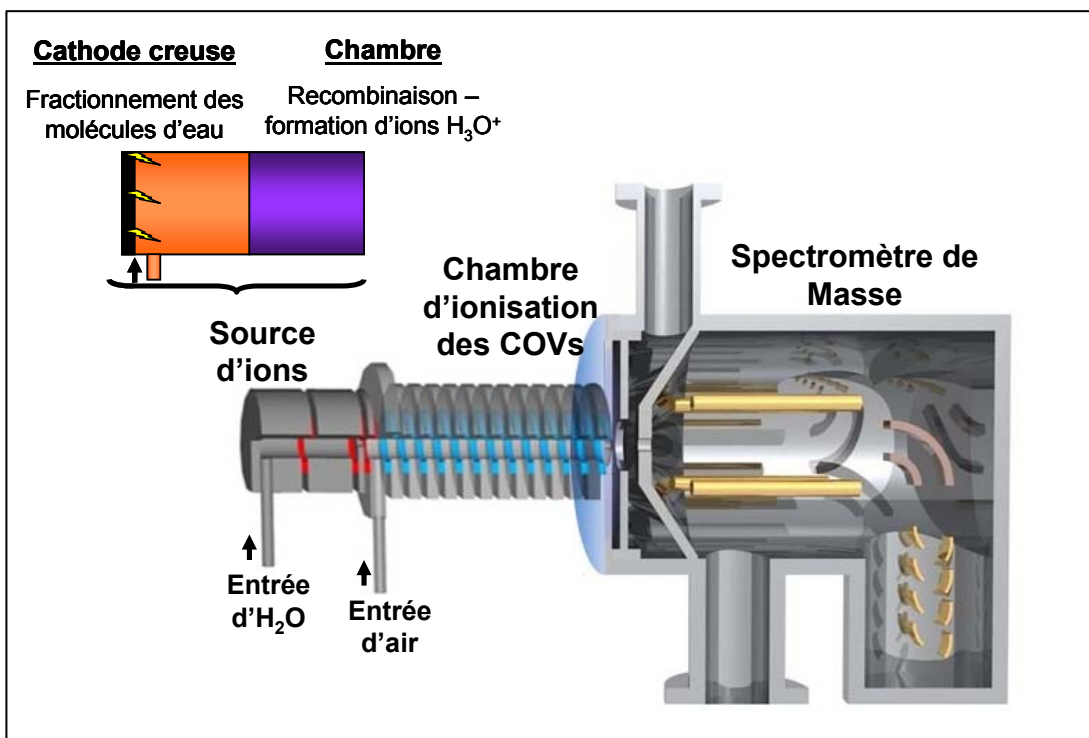


Figure I-8 : Schéma de fonctionnement d'un PTR-MS

L'appareil, très sensible, peut détecter des traces de molécules jusque 5 ppt, dont l'acétaldéhyde, l'acétone, des alcools ou des composés aromatiques (Lindinger et al., 1998 ; Whistaler et al., 2001 ; de Gouw et Warneke, 2006 ; Eerdekens et al., 2009).

Les capacités de cet appareil imposant (140 kg) en font un outil performant, en laboratoire comme en station mobile d'analyse. Cependant, l'appareil, très performant en air sec, montre des interférences avec l'humidité ambiante, rendant difficile la mesure de composés ayant une affinité pour les protons proche de celle de l'eau (formaldéhyde, notamment). De plus, le fonctionnement en spectrométrie de masse rend difficile l'analyse de composés ayant des masses moléculaires et des structures similaires (cas des monoterpènes, qui ne peuvent être mesurés individuellement). Les isotopes ne sont notamment pas différenciés.

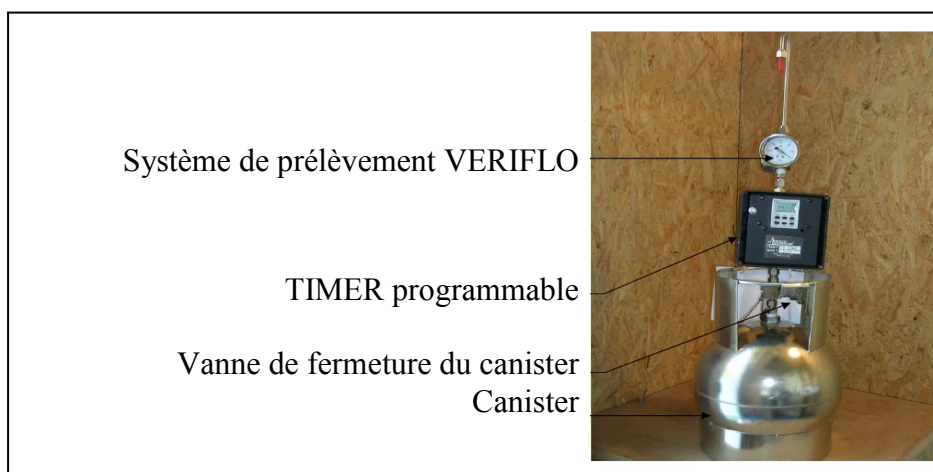
#### **4.3. Méthodes de mesures indirectes :**

Il s'agit cette fois de méthodes permettant la collecte d'échantillons qui seront analysés en différé, dans un laboratoire. Différentes techniques d'échantillonnage existent.

##### **4.3.1. Collecte d'échantillons gazeux par canisters**

Il est possible de prélever un échantillon d'air atmosphérique au moyen de canisters (petites bonbonnes de gaz dont la paroi interne a été inertée – cf. figure I-9). L'échantillon est

ensuite acheminé au laboratoire où il pourra être analysé, selon une méthode choisie en fonction des composés ciblés.



**Figure I-9 : Dispositif de prélèvement par canister**

Ce système d'échantillonnage est simple, et ne nécessite l'ajout d'aucun dispositif de pompage. En effet, le canister est dépressurisé, et tend dès son ouverture à se remplir d'air de façon passive. On peut réaliser des collectes de façon « instantanée » (ouverture du canister au moment choisi), ou sur un intervalle de temps donné, en ajoutant au canister une micro-vanne permettant l'entrée de l'air à un débit fixe malgré les variations de la différence de pression en amont et aval de la vanne au fur et à mesure du remplissage du canister (système de type VERIFLO®). Un dispositif permettant l'ouverture automatique du canister à un instant programmé peut également être ajouté (TIMER).

Cette technique présente l'avantage de collecter un échantillon de volume important (de 1 à 12L, voir plus, suivant les modèles), permettant de réaliser plusieurs analyses à partir d'un seul prélèvement. Elle demeure toutefois limitée.

Tout d'abord, les composés les plus lourds tendent à se déposer sur les parois du récipient ; de même, les composés les plus réactifs peuvent interagir les uns avec les autres, provoquant l'apparition de nouvelles molécules et la disparition d'autres (Battermann et al., 1998 ; Schweigkofler et Neissner, 1999). La durée de conservation d'un échantillon avant analyse varie généralement entre 15 et 25 jours, selon les composés ciblés.

D'autre part, l'humidité ambiante de l'air peut perturber l'analyse de l'échantillon. L'ajout d'une membrane Nafion® lors de l'analyse permet généralement de pallier cet inconvénient ; ce dispositif induit toutefois la perte des composés oxygénés les plus légers

(alcools, composés carbonylés... - Battermann et al., 1998). Enfin, il convient de protéger l'échantillon des poussières et aérosols atmosphériques. Ceux-ci peuvent en effet constituer des noyaux sur lesquels vont s'adsorber les composés échantillonnés ; il est en outre relativement difficile de retirer ces éléments du canister lors du nettoyage. L'ajout d'un filtre sur la ligne de prélèvement au moment de l'échantillonnage permet là encore de limiter le problème.

De façon générale, cette technique est peu adaptée au prélèvement des composés très réactifs (COVO, terpènes...). Si l'étude de la bibliographie disponible sur le sujet fait pourtant montre de laboratoires ayant utilisé cette méthode pour le prélèvement de ces composés (Hoshi et al., 2007), des tests en laboratoire ont cependant révélé des pertes supérieures à 60% après 8 jours de conservation (Battermann et al., 1998).

#### **4.3.2. Echantillonnage par préconcentration sur cartouche**

La méthode de prélèvement par préconcentration vise à piéger de façon sélective une gamme ou famille de composés présents dans un large échantillon d'air, sur un support solide ou liquide. L'échantillon obtenu est ensuite acheminé vers un laboratoire où il sera analysé suivant une méthode appropriée. Cette technique permet ainsi l'analyse de composés à l'état de traces (de l'ordre de 5ppt pour les techniques les plus sensibles). Différentes techniques de prélèvement ont été développées.

##### **Prélèvement par dérivation chimique (support liquide)**

Cette méthode vise à capturer de façon sélective une famille de composés et une seule, en utilisant ses propriétés chimiques. Peu de composés peuvent donc être prélevés de cette manière ; c'est notamment le cas des composés carbonylés (Arnts et al., 1989 ; Zhou et Mopper, 1990 ; Zielinska et al., 2003).

Le support de prélèvement est ici une solution liquide, appelée solution de dérivation. Elle peut être contenue dans un bulleur (méthode de prélèvement par barbotage – Ferrari et al., 1999 ; ), déposée en un film sur les parois d'un dénudeur annulaire (Possanzini et al., 1987), ou imprégnée sur un support solide (support inerte – de Andrade et Tanner, 1991 – ou adsorbant – Lipari and Swarin, 1985 ; Zhou and Mopper, 1990 ; García-Alonso and Pérez-Pastor, 1998). Les composés ciblés contenus dans l'échantillon interagissent avec la solution pour former un composé chimique stable dans les conditions de prélèvements, au

moyen de liaisons covalentes. Pour que la méthode soit efficace, cette réaction doit être rapide et irréversible.

L'échantillon obtenu se présente donc sur la forme d'un volume plus ou moins important de solution. Il devra tout d'abord être concentré, de façon à réduire le volume de solvant (par évaporation ou extraction chimique), avant une analyse par chromatographie en phase liquide ou gazeuse (la solution devant alors être vaporisée pour analyse).

### **Préconcentration par adsorption sur un support solide**

Dans ce cas de figure, les composés ciblés sont adsorbés sur un support solide, l'adsorbant, au moyen de liaisons faibles et réversibles. Un adsorbant idéal doit être capable de piéger efficacement les composés ciblés, mais aussi de les libérer lors de la désorption. Il convient de choisir judicieusement le ou les adsorbants choisis, de manière à piéger sélectivement les composés que l'on souhaite étudier, en tenant compte des caractéristiques du milieu d'étude (température, humidité et concentrations moyennes des composés). Le type d'analyse des échantillons qui sera ensuite utilisé dépend de la nature de l'adsorbant choisi et des composés ciblés. Il s'agira soit d'une thermodésorption couplée à une analyse en chromatographie gazeuse ; ou d'une extraction au moyen d'un solvant, suivie d'une analyse par chromatographie gazeuse (vaporisation de l'extrait obtenu) ou liquide.

- *Critères de choix pour un adsorbant :*

Il existe différentes familles d'adsorbants, qui se définissent par leurs caractéristiques et leur composition, ou modes de fabrication (tamis moléculaires, charbons actifs, charbons graphitisés, ...). Leurs caractéristiques respectives, par famille d'abord puis pour chacun de ses membres, en termes d'hydrophobicité, de capacité et de porosité, font que chacun est unique, et présente ses avantages et inconvénients (Ras et al., 2009 ; cf. tableau I-6). Il convient donc de choisir avec soin l'adsorbant qui sera utilisé en fonction des composés ciblés, mais aussi des conditions de mesure. Ainsi, certaines familles d'adsorbants peuvent être très hydrophiles (cas notamment des tamis moléculaires – type carbosieve), ce qui pose problème pour des prélèvements d'air ayant une forte humidité relative. Enfin, l'adsorbant doit être stable, c'est-à-dire qu'il ne sera pas dégradé dans ses conditions d'utilisation, et pourra être réutilisé (Ras et al., 2009 ; Badol et al., travaux de thèse, 2005 ; Matisová et Šrabáková, 1995).



Il est parfois difficile de définir un unique adsorbant idéal, surtout pour la mesure d'une grande diversité de composés. Dans ce cas, on utilise des cartouches comportant plusieurs couches successives (généralement de 2 à 3 – Yassaa et al., 2001 ; Wu et al., 2003, 2004 ; Ras et al., 2009) d'adsorbants de différentes capacités. Les différents lits sont alors disposés par ordre croissant de capacité d'adsorption, de sorte que les adsorbants les plus capacitifs soient protégés par des adsorbants de moindre capacité, ce qui évite leur saturation.

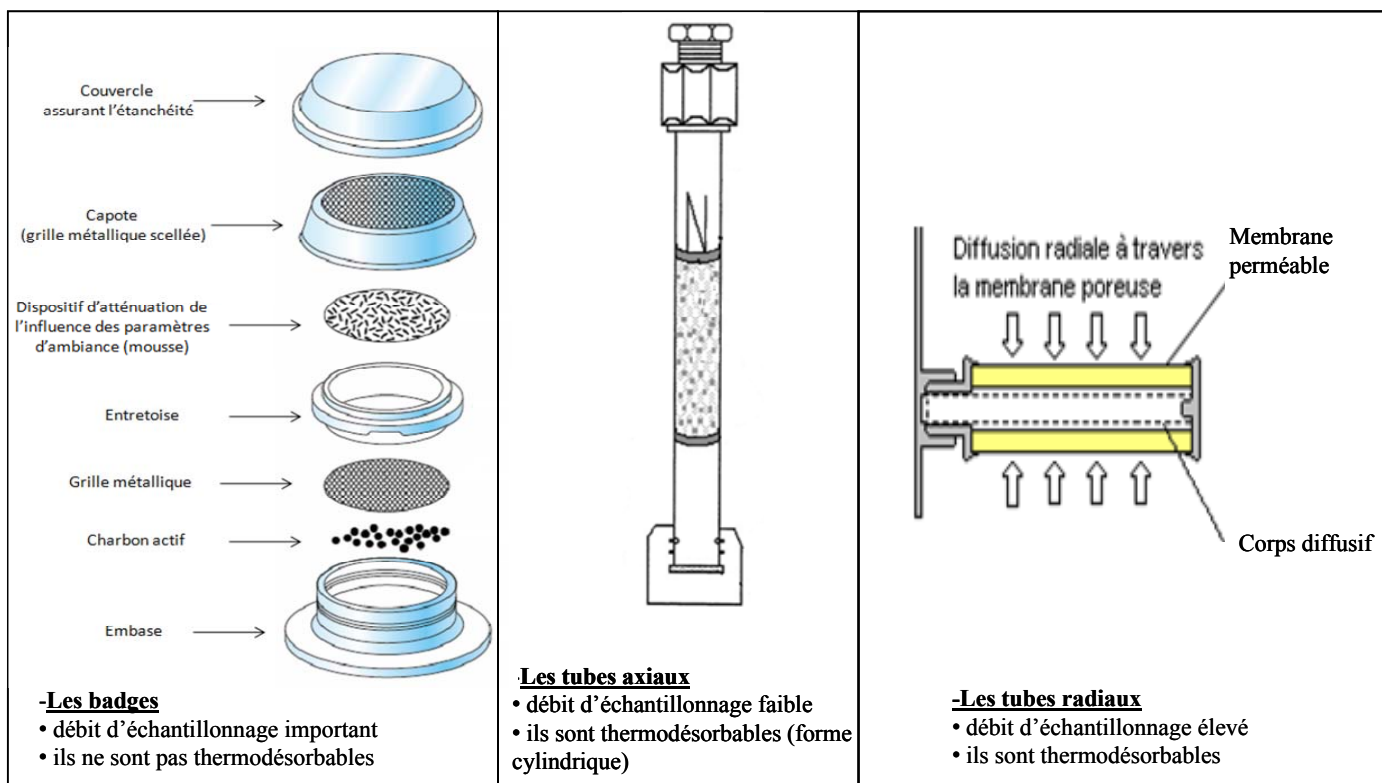
Tableau I-6 : Description et propriétés des différents types d'adsorbant existants

Adsorbant	Capacité	Gamme de volatilité	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Température maximale	Composition	Exemple de COV mesurés	
Adsorbants poreux	Tenax TA	Faible	7 à 26 atomes de carbone	35	350°C	Poly(2,6-diphényle-p oxyde de phénylène)	Composés aromatiques, composés polaires peu volatils
	Tenax GR	Faible	7 à 30 atomes de carbone	35	350°C	Poly(2,6-diphényle-p oxyde de phénylène) + 23 % de graphite	Alkyl benzène, HAP, PCB + composés aromatiques, composés polaires peu volatils
	Chromosorb		5 à 12 atomes			Ce polymère de Styrène	Large gamme de COV

Deux modes de prélèvements sur cartouches d'adsorbant peuvent être envisagés : le prélèvement actif et le prélèvement passif.

- Prélèvement passif :

Il s'agit ici d'une technique passive, ne nécessitant pas l'usage d'un dispositif de pompage. L'adsorbant est mis en contact de l'air que l'on souhaite échantillonner. Il existe différents systèmes de prélèvement par diffusion passive (cf. figure I-10).



**Figure I- 10 : Différents types de préleveurs passifs sur cartouche d'adsorbant**

On distingue ainsi des systèmes de prélèvement se présentant sous forme de badge. La diffusion se fait dans ce cas de façon perpendiculaire à la surface de prélèvement. De par leur forme, ces dispositifs ne sont pas compatibles avec une désorption thermique. L'échantillon est donc élué à l'aide d'un solvant ; l'éluat peut ensuite être analysé de différentes façons (Cocheo et al., 1996, Martin et al., 2003). Ce type de préleveur demande une durée d'exposition moyenne d'environ 8 heures, et permet la mesure de composés à fortes teneurs (de l'ordre du ppm). Il est souvent utilisé pour la surveillance de l'exposition de personnel à des composés toxiques en milieu industriel (Tompkins et al., 1977 ; Harper et al., 1996 ; Gillett et al., 2000).

Afin de permettre une analyse par thermodésorption, des préleveurs passifs à symétrie axiale, se présentant sous la forme d'une cartouche longue et de faible diamètre (typiquement une cartouche de type Perkin-Elmer), ont été développés. De par leur format, ils présentent une surface d'exposition beaucoup plus réduite, et nécessitent de longues durées d'exposition

(de 24 heures à quelques jours), pour des mesures de fortes concentrations (>ppm), typiquement en milieu industriel (Roche et al., 1999 ; Martin, et al., 2003 ; Kume et al., 2008), ou en milieu urbain, ce qui implique toutefois une extension de la durée d'exposition.

Enfin, afin d'améliorer le contact de l'air avec l'adsorbant et par conséquence de permettre la mesure de composés à de plus faibles teneurs (de l'ordre du ppb), le tube de diffusion à symétrie radiale a été développé. Dans cette configuration, les composés diffusent de façon perpendiculaire au support, sur toute la circonférence du tube et sur toute sa longueur. De par son format, ce type de préleveur permet des débits d'échantillonnage plus élevés, et des durées d'exposition variant entre 8 heures et 7 jours. Il est compatible avec une désorption thermique ou chimique (Cocheo et al., 1996 ; Bates et al., 1997).

En 1996, le tube à diffusion radial « Radiello® » a été développé (Figure 10). Il est formé d'une membrane poreuse, qui permet d'isoler le parcours de diffusion des mouvements de l'air et donc de réguler les débits d'échantillonnage des composés ; et d'une cartouche contenant un adsorbant adapté à la nature des composés ciblés. Le dispositif Radiello a fait l'objet de nombreuses études (Cocheo et al., 1996 ; Pennequin-Cardinal et al., 2005 ; Bruno et al., 2006 ; Parra et al., 2006 ; Roukos et al., 2010).

Faciles d'utilisation et peu coûteux, les systèmes de prélèvement par diffusion passive sont très largement utilisés pour des travaux de type cartographie des niveaux de contaminants sur une région. Toutefois, le volume d'air échantillonné doit être calculé indépendamment pour chaque composé, en tenant compte de leur coefficient de perméation spécifique, de la durée d'exposition, et des paramètres environnementaux (notamment humidité de l'air), ce qui contribue à augmenter considérablement l'incertitude associée à ce type de dispositif et réduit le nombre d'espèces pouvant être mesurées sur un même échantillon..

Toutefois, compte tenu des longues durée d'exposition que cette méthode impose (de 8 h à une semaine selon les méthodes), les préleveurs passifs ne conviennent pas à l'étude d'évolutions temporelles.

- Prélèvement actif :

Dans ce cas, la cartouche d'adsorbant est placée dans un dispositif permettant de prélever de l'air de façon active, à l'aide d'une pompe. Afin de collecter un volume d'air

choisi, un RDM (Régulateur de Débit Massique), capable d'assurer un débit de prélèvement fiable et stable indépendamment des conditions de température et de pression, doit être ajouté au système. Le dispositif de prélèvement peut être à déclenchement manuel ou automatisé (emploi d'un préleveur automatisé programmable). Dans tous les cas, il convient de s'assurer que le système de prélèvement employé n'aura pas d'impact sur l'échantillon.

Cette technique présente l'avantage d'être plus précise que la précédente. Tout d'abord, il s'agit du prélèvement d'un échantillon d'air dont le volume est connu. Dans le cas d'un prélèvement passif, les COV diffusent dans l'adsorbant selon des vitesses propres, de sorte que des volumes différents de chaque composé étudié sont prélevés. De plus, ces coefficients de diffusion peuvent être affectés par les paramètres ambiants (température et humidité notamment). Cette influence des paramètres ambiants est plus réduite pour un prélèvement actif. Enfin, le volume échantillonné est bien plus important que pour la méthode passive, il est donc possible de mesurer des niveaux de composés plus faibles (de l'ordre de 10 ppt – Kesselmeier et al., 2000 ; Yassaa et al., 2001 ; Sartin et al., 2001 ; Cerqueira et al., 2003 ; Wu et al., 2003, 2004).

Toutefois, les risques de perçage (*i.e.* les risques qu'un composé se trouve élué de la cartouche du simple fait de la circulation de l'air au travers de l'adsorbant) s'en trouvent accrus. Il est donc nécessaire, avant toute manipulation, de déterminer le volume de perçage, c'est-à-dire le volume maximal pouvant être prélevé sans qu'une perte de composé ne soit observée. A noter que ce volume est fortement dépendant de la température et de l'humidité de l'air échantillonné (Dettmer et al., 2002 ; Roukos et al., 2009). Le matériel reste peu coûteux et facile à installer sur le terrain, mais nécessite toutefois la mise à disposition d'une source d'électricité.

#### **4.4. Méthodes d'analyse de données**

Les différentes méthodes de mesure présentées aux paragraphes précédents (4.1 à 4.3) ont permis la réalisation de campagnes de mesures, aboutissant à la constitution d'importantes bases de données. Différentes approches peuvent être envisagées pour analyser ces données, faisant appel à des outils d'analyse statistiques de différents types.

#### 4.4.1. Méthodes d'analyses statistiques

##### Analyse descriptive d'un jeu de données :

Ce type d'analyse a pour but de mettre en évidence les caractéristiques relatives à un ou plusieurs composés sur un site de mesure : évolution temporelle typique (diurne ou saisonnière notamment), niveaux moyens, comparaison avec des sites de mesure de différentes catégories, ... Différents outils statistiques peuvent être utilisés pour ce faire.

- Paramètres statistiques «standards» : cette analyse concerne les paramètres statistiques les plus couramment utilisés dans une analyse descriptive : calcul des teneurs moyennes (moyenne et médiane), étude de la dispersion des valeurs (variance, écart type, ...), étude des valeurs minimales et maximales, ...

- Boîtes à moustaches : il s'agit d'une représentation graphique permettant d'afficher sur un même graphique les différents paramètres relatifs à un jeu de données et présenté précédemment (moyenne, médiane, 25<sup>e</sup> percentile, 75<sup>e</sup> percentile, valeurs minimales et maximales, valeurs suspectes ...).

- Roses de pollution : il s'agit d'un type de graphique permettant de représenter les différents niveaux de concentration pour un ou plusieurs composés en fonction de différents secteurs de vent. Ce dispositif permet de mettre en évidence les vents affectant le plus un site, mais aussi de tenter de définir une ou plusieurs sources d'émission proches pour un composé.

- Analyse par CPF (Fonction de Probabilité Conditionnelle) : il s'agit d'une rose de pollution plus élaborée, permettant de pointer les directions de vent pour lesquelles de fortes teneurs d'un composé sont le plus souvent observées (Ashbaugh, 1985 ; Sauvage et al., 2009). La CPF se définit par le ratio du nombre d'observations dans un secteur de vent donné ayant une concentration supérieure à un seuil déterminé (par exemple, le 75<sup>e</sup> percentile), par le nombre total d'observations dans ce secteur.

### Recherche de relations entre variables : analyse par régression

Il s'agit ici de mettre en évidence des comportements comparables de différents composés (profils diurnes comparables, niveaux similaires, ...). De la sorte pourront être regroupés les composés ayant des sources communes, ou soumis aux mêmes phénomènes. On utilise pour ce faire la méthode de l'analyse en régression linéaire (analyse des variables deux à deux) ou multiple (analyse simultanée de n variables).

- Régression linéaire :

La régression linéaire permet d'établir des liens entre deux séries de variables X et Y, sous la forme d'une droite d'équation  $Y=b_1X+b_0$ , calculée en utilisant la méthode des moindres carrés. Cette méthode consiste à déterminer les valeurs de  $b_0$  et  $b_1$  qui rendent minimale la somme des carrés des écarts existants entre les valeurs de Y mesurées et estimées. Le résultat est une droite de coefficient directeur  $b_1$ , pouvant être positif ou négatif, et coupant l'axe des ordonnées au point  $b_0$ .

Au tracé de cette droite sont associées deux valeurs. Tout d'abord, le coefficient de détermination  $R^2$ , qui représente la part des variations de y qui est « expliquée » par x. Ensuite, le coefficient de corrélation R (ou coefficient de corrélation de Bravais-Pearson) mesure l'association linéaire entre x et y. Il est affecté du signe + ou - selon que la pente de la droite est positive ou négative. R est toujours compris entre -1 et 1.

Un coefficient de corrélation proche de 1 ne signifie pas toujours qu'il existe une relation de cause à effet entre les deux variables. La corrélation peut être liée à une troisième variable, qui agit de manière indépendante sur les deux premières. De même, un faible coefficient de corrélation ne signifie pas forcément l'indépendance des deux variables. Il se peut que la relation soit non linéaire.

- Régressions multiples :

Il s'agit dans ce cas d'étudier la relation pouvant exister entre une variable expliquée Y et différentes variables explicatives  $X_i$  suivant une loi de type :  $Y = \sum_{i=1}^n b_i X_i$ .

#### 4.4.2. Analyse de ratios

Il s'agit ici d'étudier le ratio d'une espèce chimique par rapport à un composé traceur. Ce type d'analyse permet de s'affranchir des phénomènes de dilutions et ainsi d'obtenir des informations fiables sur différents paramètres.

Certains composés spécifiques sont considérés comme caractéristiques d'une source d'émission donnée. L'étude du ratio d'un composé vis-à-vis de ce traceur permet donc d'évaluer l'importance de la source correspondante pour le composé étudié. Ainsi, par exemple, le CO est considéré comme un traceur par excellence de toute source de pollution anthropique. En outre, ce composé est relativement stable dans l'atmosphère et peut être observé pour des sites distants de ses points d'émission. L'étude du ratio d'un composé par rapport au CO permet de définir si ce composé est lié à des activités humaines ou non.

Tous les composés n'ont pas la même durée de vie dans l'atmosphère. En étudiant le ratio d'un composé à durée de vie courte par rapport à un composé à durée de vie longue de même source, on peut déterminer si la masse d'air présente est plus ou moins âgée.

Certaines sources, pouvant être caractérisées par un composé traceur, connaissent une évolution temporelle importante, pouvant être diurne, hebdomadaire (pics liés au transport ou à une activité typique – blanchisserie par exemple), ou saisonnière (type chauffage domestique). L'étude du ratio de ce composé traceur par rapport au temps permet de mettre en évidence ce type de phénomène.

#### **4.4.3. Recherche de sources de composés : les modèles source-récepteur**

En raison des problèmes sanitaires et environnementaux, parfois à grande échelle, occasionnés par différents composés, une gestion efficace de la qualité de l'air est devenu une priorité. Il se base sur trois points spécifiques : (1) identifier les sources d'émission et quantifier leur importance, (2) l'étude des phénomènes de transports, (3) l'étude des phénomènes de déplétion physico-chimique. L'ensemble de ces paramètres, pris en compte dans un même modèle, permet d'expliquer les niveaux observés dans différents milieux ou d'évaluer l'impact de procédés mis en places sur le long-terme (réduction des émissions de BTEX, de gaz effet de serre, ...).

On distingue deux types de modèles. Tout d'abord les modèles sources orientés, où l'étude est réalisée du point de vue de la source ; il s'agit alors, compte tenu des paramètres physico-chimiques et des niveaux de composés émis d'étudier les phénomènes de dispersion



et de dilution qui vont affecter le panache produit. Par opposition, les modèles récepteurs placent l'étude au niveau du récepteur, un site de mesure, et tentent d'expliquer les niveaux observés, selon différents profils d'émission « types » connus, ou selon les sources identifiées. Ce domaine d'étude a fait d'importants progrès depuis ses débuts (Hopke, 1991 ; Hopke et al., 2003), et a été l'objet de travaux, récents : Viana et al., 2008 ; Sauvage et al., 2009.

Le principe fondamental qui sous-tend les modèles récepteurs repose sur la conservation de la masse, de sorte que l'analyse des balances de masse permet d'identifier et de pondérer les sources affectant le site de mesure (Hopke et al., 1985, 1991). Pour que le modèle puisse être appliqué, il est nécessaire de recueillir un grand nombre d'observations (échantillons collectés) **n** relatives à un nombre important de paramètres (taille de particules, concentrations d'espèces gazeuses) **m**. Chaque observation s'écrit alors comme la somme des contributions de chacune des **p** sources identifiées, à laquelle s'ajoute une part non expliquée par le modèle.

Le modèle est l'outil permettant de résoudre l'équation (I-16) :

$$x_{i,j} = \sum_{k=1}^p g_{i,k} f_{k,j} + e_{i,j} \quad (\text{I-16})$$

Avec :  $x_{ij}$  : concentration de l'espèce  $j$  dans l'échantillon  $i$  ;

$f_{kj}$  : concentration émise en composé  $j$  par la source  $k$

$g_{ik}$  : contribution de la source  $k$  pour l'échantillon  $i$  ;

$e_{ij}$  : part de  $x_{ij}$  qui n'est pas expliquée par le modèle.

Pour que le modèle soit valide, un certain nombre de contraintes doivent être respectées. Tout d'abord, le modèle doit expliquer les observations, en d'autres termes,  $e_{ij}$  doit tendre vers 0. De mêmes, les sources ne peuvent avoir de contribution négatives ( $g_{ik} \geq 0$ ) ; les sources ne peuvent pas émettre de concentrations négatives ( $f_{kj} \geq 0$ ) ; et pour finir, la somme des masses prévues par le modèle doit être inférieure ou égale à l'observation réellement effectuée ( $x_{i,j} \geq \sum_{k=1}^p g_{i,k} f_{k,j}$ ) (Henry et al., 1991).

Tous les modèles récepteurs existants visent à résoudre cette équation en tenant compte des contraintes propres au modèle. Il en existe différents types, chacune ayant ses propres limites et avantage, selon la situation du site récepteur.

### Sources d'émission connues

En ce cas, il s'agit de résoudre l'équation (I-16) alors que  $p$  et  $f_{kj}$  sont connus ; cela revient à déterminer  $g_{ik}$ , la contribution de chaque source. Le modèle utilisé est Chemical Mass Balance (CMB), outil développé par l'Environmental Protection Agency (EPA) et disponible gratuitement sur le site de l'agence. Ce modèle s'applique lorsque toutes les sources influençant le site récepteur sont identifiées et renseignées (profils d'émission établis), il est donc utilisé en zone industrielle ou urbaine influencée uniquement. De nombreuses études basées sur ce type de modèle ont été réalisées (Winchester et Nifong, 1971 ; Watson et al., 2001 ; Watson et al., 2002 ; Demir et al., 2010).

### Sources d'émissions inconnues

Ce secteur de recherche est le plus actif à l'heure actuelle. Il s'agit une fois encore de résoudre l'équation (I-16). Les méthodes employées se rapprochent de l'analyse factorielle. On distingue différents types de modèles.

- L'ACP (Analyse en Composante Principale).

L'Analyse en Composantes Principales (Saporta, 1990; Wilks, 1995) est une méthode d'analyse multidimensionnelle qui permet d'identifier des groupes de composés présentant des corrélations entre eux. Les résultats de l'ACP sont les composantes principales, combinaisons linéaires de plusieurs variables, et les contributions de ces composantes pour chacune des observations.

Les expressions littérales des résultats d'une ACP et la relation sources-récepteur déduite du bilan massique s'écrivent toutes les deux sous forme d'un produit de matrices additionné d'un terme d'erreur. En ACP, le nombre de composantes principales correspond au nombre de sources du modèle; les coordonnées des composantes représentent la composition chimique des émissions des sources.

L'ACP a été déjà utilisée pour l'analyse de données COV-NM en milieu urbain (Borbon et al., 2002; Guo et al., 2004). L'analyse d'échantillons d'air prélevés sur un site côtier rural (Guo et al., 2006) a conduit à identifier 4 profils de sources dominants : l'usage de solvant, l'échappement automobile, les fuites de gaz naturel et l'évaporation de carburants.

Pour ces études, si l'ACP permet de dégager les principaux profils de sources, elle ne peut distinguer les profils de sources proches et les sources corrélées géographiquement ou

temporellement. En outre, l'ACP n'intègre pas de contrainte de non-négativité des composantes ce qui peut conduire à des résultats insignifiants.

- Le modèle UNMIX :

Ce modèle combine une analyse graphique des données et un modèle source-récepteur multi-varié pour déterminer des profils de sources. Son principe repose sur une analyse multi-variée proche de l'ACP, complétée par une méthode transformation SMCR (Self-Modeling Curve Resolution – modèle par résolution de courbe), développée par Henry (Henry, 1994, 2003). Comme une solution unique ne peut pas être trouvée, le SMCR permet de réduire l'ensemble des solutions trouvées à une plage restreinte, déterminées par des contraintes physiques traduites sous la forme de contraintes d'inégalités. UNMIX permet donc de réduire l'ensemble des solutions possibles à un plus petit nombre, correspondant aux principales sources affectant le site récepteur.

Toutefois, pour que ce modèle soit applicable, l'utilisateur doit au préalable définir le nombre de facteurs utilisés pour l'étude, et un traceur spécifique d'une source. Si ce modèle a été utilisé dans de nombreuses études concernant les aérosols (Poirot et al., 2001; Yuan et al., 2006) ou les COV (Hellen et al., 2003; Choi and Ehrman, 2004), il demeure de par son principe relativement peu efficace dans le cas de sources corrélées temporellement ou spatialement. On lui préfère donc souvent le modèle PMF.

- Le modèle PMF (Poly Matrix Factorization)

Le modèle PMF est apparu en 1994 (Paatero and Tapper, 1994) et a évolué en 1997 (Paatero, 1997). Un guide d'utilisation a été rédigé par Hopke (Hopke, 2000) et complété par des articles spécifiques pour certains paramètres du modèle (Paatero and Hopke, 2002; Paatero et al., 2002). Il a été appliqué dans différents travaux de recherche concernant les COV-NM comme une alternative à l'analyse factorielle (Anderson et al., 2001; Miller et al., 2002; Jorquera and Rappengluck, 2004; Kim et al., 2005; Latella et al., 2005; Buzcu and Fraser, 2006; Troussier, 2006; Xie and Berkowitz, 2006; Lanz et al., 2008; Song et al., 2008).

Le principe général en est le suivant : toute matrice  $X$  ( $n * m$ ), où  $n$  est le nombre d'observations et  $m$  le nombre d'espèces mesurées, peut être décomposée en un produit

factoriel de 2 matrices  $G(n * p)$  et  $F(p * m)$ ,  $p$  étant le nombre de facteurs, et une part non expliquée  $E(n * m)$ .  $X$  s'écrit alors :

$$X = F G + E \quad (I-16)$$

La résolution de cette équation permet donc d'obtenir deux matrices  $F$  et  $G$ , telles que le produit de  $F$  et de  $G$  peut expliquer les variations systématiques de  $X$ . La matrice  $F(p * m)$  présentera les émissions de chacun des  $p$  facteurs pour les  $m$  espèces mesurées, chaque facteur correspondant à un profil de source qui devra être identifié. La matrice  $G(n * p)$  présentera les contributions de chacun des  $p$  facteurs aux  $n$  observations.

Une explication détaillée du fonctionnement du modèle PMF est présentée en annexe 4.

## **5. Problématique de l'étude :**

Cette thèse résulte d'un contrat CIFRE. Elle est financée par la société TERA-Environnement (entreprise spécialisée dans l'analyse des contaminations chimiques et basée à Crolles – 38926, Isère) et menée en partenariat avec le département Chimie-Environnement de l'Ecole des Mines de Douai. Différents enjeux coexistent, associés à chacun des deux partenaires.

### **5.1. Objectif scientifique**

Les COV, nous l'avons vu, constituent un groupe de composés vaste et diversifié, impliqué dans de nombreux phénomènes atmosphériques présentant des enjeux importants, tant à un niveau local (problèmes d'ordre sanitaires), qu'à une échelle globale (influences sur le climat). De nombreuses actions ont, au cours des dernières décennies, été entreprises afin de tenter de réduire l'influence des émissions anthropiques sur la chimie de l'atmosphère. Ainsi, des inventaires d'émissions, permettant d'établir une liste non exhaustive des différents composés émis par chaque type d'activité et l'importance de ces émissions, ont été réalisés. Des campagnes menées sur le terrain ont ensuite été effectuées afin de relever les concentrations réelles des COV dans l'air ambiant, et d'étudier les procédés de transport et les phénomènes réactionnels expliquant les niveaux ainsi observés. Des modélisations basées sur les données issues de ces différents types d'études ont ensuite permis de mieux comprendre

les liens qui lient ces différents processus aux phénomènes de pollution atmosphérique observés sur le terrain. Toutefois, ces modèles perdent de leur précision à mesure que l'on s'éloigne des sources anthropiques (Volkamer et al., 2006), et ne permettent pas de retranscrire précisément la réactivité atmosphérique observée en zone rurale.

Différentes analyses ont montré que la prise en compte de nouvelles espèces, telles que les COVO ou les composés biogéniques, jusqu'à présent peu étudiés du fait de leur grande réactivité ; permettent d'améliorer la qualité des modèles réalisés. Toutefois, ces espèces n'ayant été que peu étudiées, un important manque de données a pu être constaté, concernant notamment la mesure des niveaux de fond de ces composés, le relevé de leurs évolutions diurnes ou saisonnières, leur comportement dans l'atmosphère (mécanismes de transport ou de déplétion), ainsi que leur impact sur la chimie atmosphérique dans ces endroits reculés. De nouvelles recherches, menées en chambre de simulation ou sur le terrain, ont permis de renseigner quelques-uns de ces points ; toutefois de nombreuses incertitudes demeurent, et ces informations sont nécessaires afin d'une part d'alimenter de nouveaux modèles informatiques pertinents, ou de valider les résultats de ce type d'analyse.

L'objectif scientifique de ce travail de thèse consiste donc en l'étude d'un grand nombre de COV dont l'intérêt a pu être relevé, en milieu rural. Je m'attacherai tout particulièrement, d'une part, à renseigner des points tels que leurs teneurs, leurs évolutions temporelles et spatiales ; afin, d'autre part, de rechercher leurs éventuels impacts sur la chimie atmosphérique à différentes échelles, et de juger de leur importance réelle. Différents composés devront être ciblés pour ce faire.

## **5.2. Composés ciblés par l'étude et méthodes de mesure envisagées**

### **5.2.1. Composés d'intérêt en zone rurale**

Parmi les composés d'intérêt en zone rurale de fond, deux familles occupent une place particulière : les espèces d'origine biogénique et d'origine secondaire. Des composés anthropiques pouvant apporter des informations pertinentes sont également observés à des niveaux significatifs. Il s'agit essentiellement d'espèces à longue durée de vie, qui peuvent être transportés loin de leurs sources d'émission en étant peu dégradées, ou émises localement par des sources ponctuelles.

Les différentes classes de composés sur lesquelles se focalisera l'étude sont détaillées ci-dessous. Leur liste complète est présentée en annexe 3.

### **Composés carbonylés :**

Les composés carbonylés observés en zone rurale de fond sont essentiellement d'origine secondaire ou biogénique. Une liste comportant 21 composés carbonylés référencés dans différentes études a ainsi été établie. Elle comprend les composés dont la mesure est préconisée par le protocole EMEP, ainsi que des composés connus comme étant les produits de dégradation spécifique de composés traceurs (glyoxal et méthylglyoxal, produits de dégradation des composés aromatiques ; méthylvinylcétone et méthacroléine, produits de dégradation de l'isoprène, ...), ou des composés référencés dans des études atmosphériques diverses.

Cette liste sera complétée par l'ajout des composés carbonylés linaires de C<sub>6</sub> à C<sub>11</sub>. En effet, de nombreuses études ont montré l'importance de ces composés, émis par la végétation (Ciccioli et al., 1993 ; Ibrahim et al., 2010 ; Hu et al., 2009) ou résidus d'oxydation de composés lourds de différentes origines (Lahaniati et al., 1998 ; Sartin et al., 2000 ; Jordan et al., 2008).

### **Composés biogéniques : monoterpènes et isoprène**

Ces composés sont hautement réactifs et fortement impliqués dans différentes réactions atmosphériques (*cf.* paragraphe 3. de ce chapitre). Toutefois, leurs niveaux dans l'atmosphère étant relativement faibles, ils sont généralement étudiés dans le voisinage de leurs sources d'émissions principales (forêts, sols, prés...), de sorte que leurs niveaux moyens en dehors de ces aires d'études et leurs conditions de transport demeurent peu connus.

Six monoterpènes ( $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène, limonène, camphène,  $\alpha$ -terpinène et  $\gamma$ -terpinène), choisis parmi les composés terpéniques les plus référencés dans la bibliographie (Simon et al., 1994 ; Calogirou et al., 1999 ; Kesselmeier and Staudt, 1999 ; Cerqueira et al., 2003 ; Reissell et al., 2003 ; Chen et al., 2010) et ayant pu être observés dans le cadre du dispositif MERA lors d'études exploratoires, ont été ajoutés à la liste des composés d'intérêts étudiés ici.

### **Composés anthropiques**

Ce type de composés sont les plus étudiés et les mieux renseignés à l'heure actuelle, tant en terme de concentrations de fond, que de comportement dans l'atmosphère (réactivité et

transport). Emis en importantes quantités par des sources diverses, ils sont susceptibles d'être observés en zone rurale de fond. Le protocole européen EMEP (*cf.* paragraphe 3.5.2. de ce chapitre) a établi une liste de 47 COV de C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub> dont la mesure en milieu rural est recommandée (*cf.* liste en annexe 2). Il s'agit avant tout de précurseurs connus de l'ozone, de traceurs spécifiques de sources anthropiques, ou de composés nécessaires à l'application de modèles photochimiques, indispensables pour une compréhension approfondie des phénomènes de dispersion et de réactivité atmosphérique à une échelle globale. Cette liste sera complétée par la mesure de composés fréquemment relevés lors des mesures par canister effectuées dans le cadre du dispositif MERA.

Pour finir, la mesure de 8 alcanes linéaires de C<sub>9</sub> à C<sub>16</sub>, précurseurs potentiels d'AOS (Jordan et al., 2009) et qui ont dernièrement soulevé un intérêt certain, sera réalisée. Emis principalement par des sources anthropiques (évaporation de fioul lourd, ...), ils sont, de par leur faible réactivité, en effet susceptibles d'être mesurés en zone rurale de fond à des niveaux significatifs.

### **5.2.2. Méthodes de mesure associées à ces composés**

Parmi les espèces ciblées par cette étude figurent une grande diversité de COV, distincts non seulement par leurs sources, mais aussi par leur gamme de volatilité (composés de C<sub>1</sub> à C<sub>16</sub>), leurs propriétés physico-chimiques (composés oxygénés, espèces réactives), et dont les concentrations atmosphériques couvrent des gammes allant de quelques ppb au ppt. Il est donc impossible de les mesurer tous par une seule et même méthode de mesure. Différentes techniques spécifiquement adaptées aux différents groupes de composés ont donc été sélectionnées.

### **5.3. Démarche de l'étude :**

Le travail de thèse présenté ici se décompose en deux phases complémentaires, correspondant à un objectif technique et à un objectif scientifique. Ainsi, la première action entreprise dans le cadre de cette thèse a consisté en un important travail de mise au point analytique. Son objectif visait à adapter, ou, le cas échéant, à développer de nouvelles méthodes de mesures, dans le but de permettre l'étude de l'ensemble des composés ciblés. Ces techniques, devant être spécialement étudiées afin de permettre un suivi temporel (pas de

mesure permettant le suivi d'une évolution diurne) de composés présents à de faibles teneurs en milieu rural de fond, ont représenté le principal objectif technique de la thèse. Les actions entreprises pour atteindre ce but feront l'objet du deuxième chapitre de ce mémoire.

Ces méthodes ont été mises en applications lors de deux campagnes de mesures menées au site rural de fond de Peyrusse-Vieille (campagne de mesure estivale – Juin-Juillet 2009 – et hivernale – Février-Mars 2009). Elles ont permis la collecte d'un important jeu de données concernant des espèces dont l'intérêt a été prouvé, mais restées jusqu'alors peu étudiées. L'analyse de ce jeu de données se focalisera sur des points jusqu'alors non renseignés à leur sujet, *i.e.* leurs teneurs moyennes en zone de fond, concernant leurs évolutions journalières et saisonnières, et les paramètres régissant ces variations.

Pour finir, une analyse plus avancée de ces données, apportera un éclairage nouveau sur la chimie des COV en zone rurale, notamment quant au comportement des composés ciblés dans l'atmosphère, et à la réactivité atmosphérique en zone rurale de fond. Le rôle prédominant des composés d'origine biogénique dans ces mécanismes sera alors souligné.





## **Chapitre II :**

# **Développement Analytique**

## **Chapitre II : Développement analytique**

L'étude abordée dans le cadre de ce travail de thèse inclut un important volet technique, visant à développer des méthodes de mesures efficaces pour les différents composés ciblés.

Ainsi, il a été choisi d'utiliser un dispositif en mode on-line pour le suivi temporel des 54 COVs de C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub> dont la mesure est préconisée par le protocole EMEP. En effet, il existe de telles méthodes performantes, permettant la mesure de ces composés (Badol et al., 2004 ; Badol, 2005). Ces méthodes devront toutefois être optimisées afin, d'une part, de permettre des mesures à de faibles niveaux, compatibles avec les concentrations observées en zone rurale de fond ; et d'autre part de s'adapter à l'outil dont nous disposons.

De même, il existe une méthode efficace pour la mesure des 21 composés carbonylés de C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> choisis (cf. paragraphe 5.2.1. du chapitre I). Elle devra être optimisée de façon à permettre l'utilisation d'un dispositif de prélèvement automatisé (préleveur SyPAC de TERA-Environnement).

Enfin, une méthode de mesure a été spécifiquement développée pour l'étude des composés d'intérêt restants (composés terpéniques, composés carbonylés de C<sub>6</sub> à C<sub>11</sub> et alcanes linéaires de C<sub>9</sub> à C<sub>16</sub>). Cette technique, qui a fait l'objet de plusieurs valorisations scientifiques, fera l'objet du 4<sup>e</sup> et dernier point de ce chapitre.

### **1. Mesure de 54 COVs de C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub> en mode on-line**

#### **1.1. Description de la chaîne analytique**

La chaîne d'analyse utilisée ici se décompose en 3 parties (cf. figure II-1). L'échantillon d'air est prélevé à un débit contrôlé par RDM (Régulateur de Débit Massique) au travers un préconcentrateur, piégeant les COV. Ceux-ci sont ensuite désorbés thermiquement, et injectés dans le système chromatographique composé de deux colonnes, qui assure leur séparation. Enfin, un système de détection constitué de deux détecteurs à ionisation de flamme (FID – Flam Ionisation Detector), placés en sortie de chaque colonne, permet de repérer et de quantifier les composés.

La validation de la méthode de mesure des COV en mode on-line nécessite l'optimisation de nombreux paramètres spécifiques à la chaîne analytique, afin de permettre la mesure des composés ciblés à des seuils suffisamment bas (de l'ordre de 0,05ppb) pour permettre leur étude en milieu rural de fond.

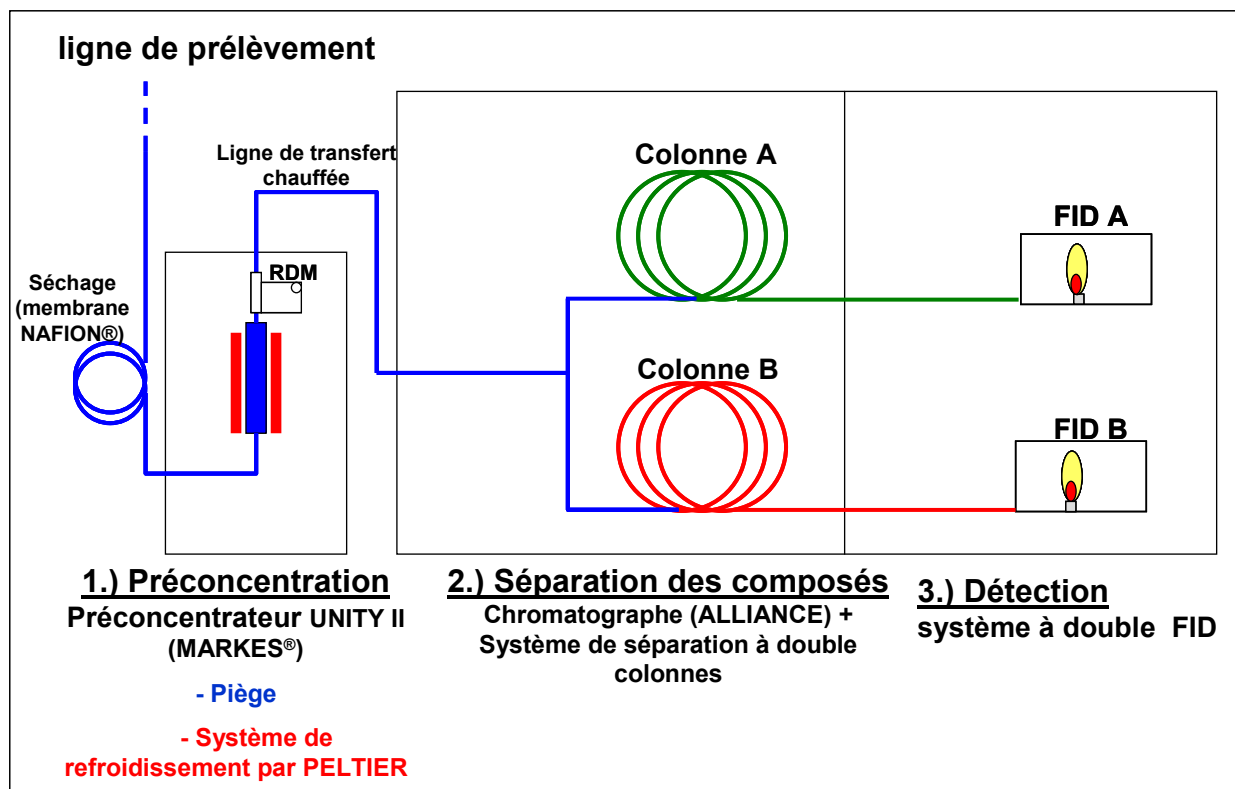


Figure II-1 : Schématisation de la chaîne analytique mode on-line en trois étapes utilisée ici

### 1.1.1. Unité de préconcentration :

Le dispositif utilisé ici est le module UNITY II de MARKES®. Il permet le prélèvement d'un volume d'air déterminé (du millilitre à plusieurs litres –régulation au moyen d'un RDM), circulant au travers d'un piège refroidi par effet Peltier à une température pouvant descendre jusqu'à -30°C, sans recourir à de l'azote liquide ce qui facilite l'implantation du système sur le terrain.

L'étape de préconcentration doit être la plus efficace possible afin de permettre une mesure quantitative fiable des composés. Il est donc nécessaire de développer un piège permettant une rétention optimale des composés ciblés, et d'optimiser les paramètres de piégeage (composition du piège, température de refroidissement, volume d'air prélevé, ...).

### **1.1.2. Thermodésorption et injection des composés :**

La température pour cette étape doit être suffisamment élevée pour permettre la thermodésorption quantitative de l'ensemble des composés adsorbés, sans toutefois les détruire ni endommager l'adsorbant que contient le piège. Le chauffage doit être le plus rapide possible de manière à permettre une injection rapide (injection flash) dans le système, pour une meilleure qualité du chromatogramme (Tranchant, 1982).

Enfin, il est possible de réaliser un « outlet split ». Cette opération consiste à diviser le flux issu du piège avant l'injection, de manière à n'injecter qu'une partie de l'échantillon dans le système analytique, le reste étant envoyé à la purge. Ce dispositif permet le transfert plus rapide des composés depuis le piège vers le système chromatographique, et ainsi d'améliorer la séparation des premiers composés élués. Toutefois, une fraction plus réduite de l'échantillon étant analysée, cette méthode entraîne également une détérioration des limites de détection. Dans notre cas, la campagne se déroulant au niveau d'un site de fond, nous pouvons nous attendre à des concentrations en COV extrêmement basses (inférieures à 0,1ppb la plupart du temps). Ce paramètre devra donc être optimisé de manière à obtenir le meilleur compromis.

### **1.1.3. Unité d'analyse chromatographique :**

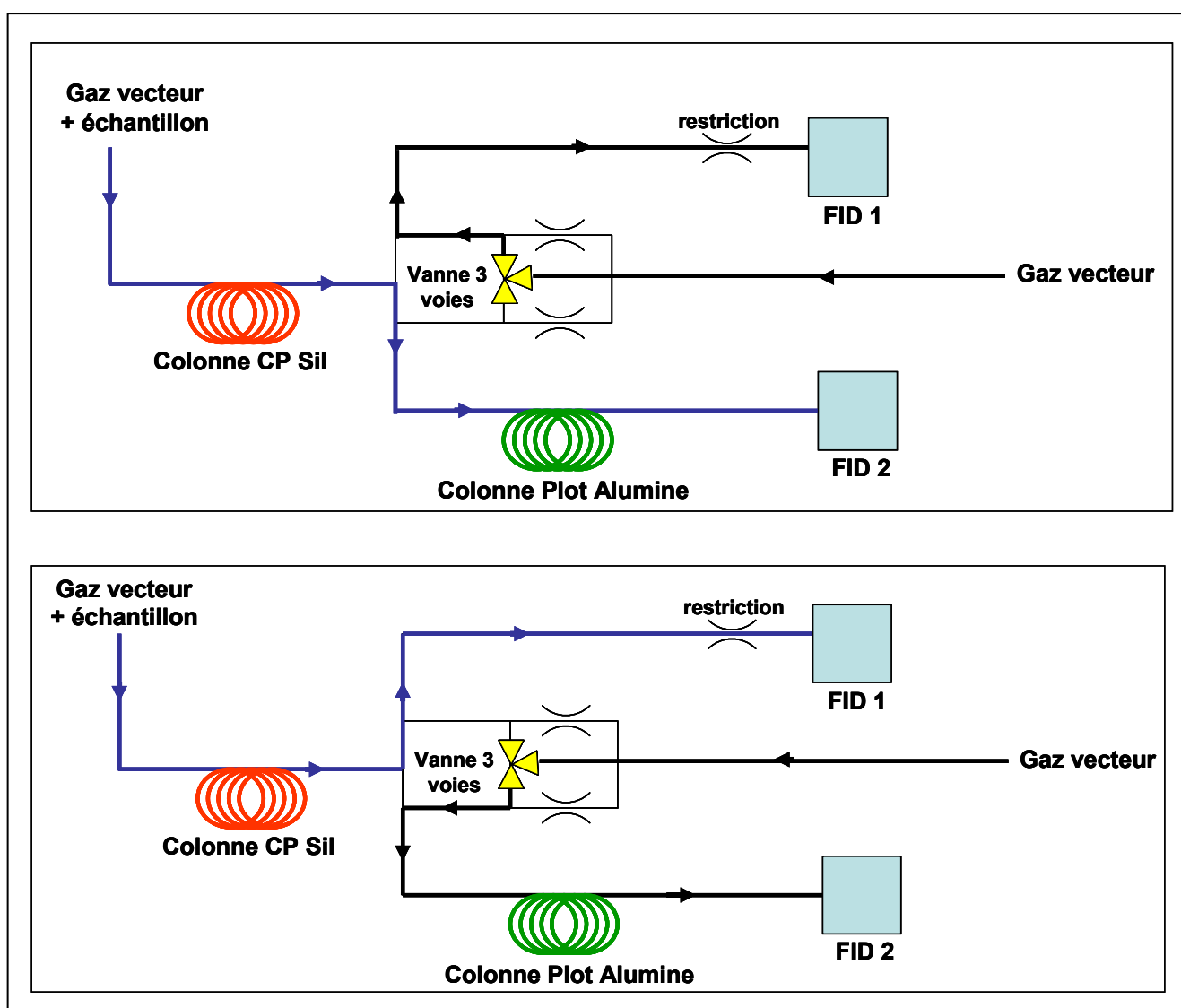
Le chromatographe utilisé dans le cadre de notre campagne est le 7890A de la marque AGILENT®. Il est équipé d'un système bidimensionnel de colonnes capillaires muni d'un dispositif de commutation (Veillerot et al., 1998). Ce procédé permet en effet une meilleure séparation des composés pour la gamme de COV ciblée (de 2 à 10 atomes de carbone).

La première colonne utilisée est une colonne CP Sil 5CB (50m x 0,25mm x 1µm), qui vise à la séparation des composés de 6 à 10 atomes de carbone. La seconde est une colonne Plot Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50m x 0,32mm x 5µm), qui permet de séparer les composés de 2 à 5 atomes de carbone. Toutefois, l'usage d'une seule colonne de type CP Sil sans fluide cryogénique dans le four du chromatographe induit fréquemment des problèmes de coélution des composés légers. D'autre part, l'emploi d'une unique colonne de type Plot Alumine provoque un élargissement des pics associés aux composés lourds, responsable d'une augmentation des limites de détection. Le dispositif à double colonne permet donc de tirer le meilleur parti de chaque type de colonne, pour une séparation optimale d'une part des composés légers, et d'autre part des composés lourds.

Ce dispositif fonctionne en deux étapes :

➤ Etape 1 : les deux colonnes sont disposées en série, dans l'ordre précédemment défini. Ainsi, les composés légers, peu retenus par la colonne CP Sil, pénètrent rapidement dans la colonne Plot Alumine. Un détecteur FID placé en sortie de colonne permettra de les repérer (cf. figure II-2-A).

➤ Etape 2 : au bout d'un temps défini, une vanne trois-voies commute, permettant la mise en parallèle des deux colonnes. Les composés lourds, après avoir été séparés par la colonne CP Sil seront redirigés non pas vers la deuxième colonne, mais vers un second FID (cf. figure II-2-B).



Figures II-2-A (haut) et II-2-B (bas) : Schématisation du système de commutation de colonne utilisé pour cette étude, (A) situation avant la commutation, (B) situation après la commutation

Les deux FID sont reliés à un dispositif informatique, ce qui permet l'obtention de deux chromatogrammes qui devront ensuite être intégrés et analysés. Le temps de commutation de la vanne trois-voies doit être optimisé de façon à séparer correctement les composés lourds des composés légers.

## **1.2. Optimisation des procédés de piégeage et d'injection**

### **1.2.1. Composition et optimisation du piège :**

#### **Composition du piège :**

Un adsorbant idéal doit nécessairement combiner 4 propriétés :

1.) Un volume de perçage important pour les composés à échantillonner. Ce volume de perçage se définit comme le volume maximal d'air causant la migration d'un composé à travers un gramme d'un adsorbant donné à une température définie (Dettmer et al., 2002). Le volume de perçage permet donc de déterminer le volume maximum d'air pouvant être échantillonné sur un piège de composition définie, sans entraîner de perte de composés.

2.) Permettre la désorption complète des composés ciblés à une température n'endommageant ni le piège, ni les composés.

3.) Ne pas entraîner la formation d'artefacts positifs ni négatifs (*i.e.* n'entraîne ni la formation d'espèces supplémentaires, ni la rétention de composés).

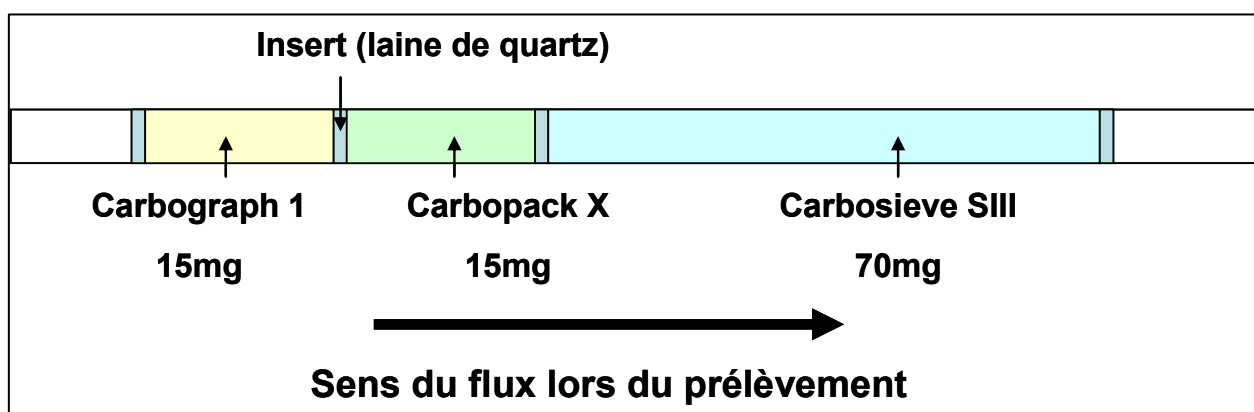
4.) Avoir des interactions limitées avec la vapeur d'eau présente dans l'air échantillonné, laquelle est susceptible de perturber la séparation des composés. A noter que, pour pallier cet effet, des dispositifs de séchage, permettant de retirer cette vapeur d'eau, peuvent être utilisés. Il convient en ce cas de s'assurer que ce dispositif de séchage n'interférera pas avec la mesure des composés ciblés.

Les composés ciblés par l'étude comportent de 2 à 10 atomes de carbone. Ces molécules présentant des volatilités dissemblables, le choix d'un piège comportant différents types d'adsorbants a été fait. Ceux-ci sont disposés dans un ordre strict, les matériaux les plus capacitifs, susceptibles de retenir même les composés les plus légers, étant protégés par des lits d'adsorbants moins capacitifs, qui retiendront les composés de volatilité moindre. Ceci

évite que l'adsorbant le plus capacitif ne soit saturé dès le début du prélèvement par des composés lourds, qu'il serait impossible de thermodésorber par la suite.

Les différents lits d'adsorbant sont séparés par des inserts de laine de verre. Les masses de chaque adsorbant ajoutés sont soigneusement relevées afin de faciliter d'éventuels ajustements du piège.

Les adsorbants constituant le piège ainsi que les proportions idéales de mélange ont été choisies en se basant sur de précédentes études menées au Laboratoire de Chimie des COV de l'École des Mines de Douai (Badol, 2005 ; Roukos, 2009 ; analyses menées dans le cadre du dispositif MERA). La composition finale du piège retenu est présentée figure II-3.



**Figure II-3 : Composition du piège du préconcentrateur**

Ce piège contenant du Carbosieve SIII, adsorbant très capacitif, idéal pour la mesure de composés de C<sub>2</sub> à C<sub>5</sub> (cf. Tableau I-6 au chapitre I) mais très sensible à l'humidité ambiante. Afin de réduire les phénomènes de rétention d'eau dans le piège l'air prélevé sera donc séché au moyen d'une membrane Nafion<sup>®</sup>, placée en amont du piège.

La complète désorption des composés ainsi que l'absence d'artefacts devront être régulièrement vérifiés grâce aux procédures de contrôle qualité.

#### **Conditionnement du piège :**

La réponse de certains des composés les plus légers évolue de façon significative pendant les premiers jours suivant l'installation d'un nouveau piège, avant de se stabiliser



(Badol, 2005). Afin de s'assurer que ce paramètre n'interfère pas avec les mesures, une programmation spécifique, permettant de conditionner le piège avant toute utilisation, a été adoptée. Il s'agit de réaliser une succession de cycles de chauffage/refroidissement dans des conditions plus douces pendant 72 heures. Passé ce délai, le piège est conditionné et prêt à être testé.

### **Test des volumes de perçage :**

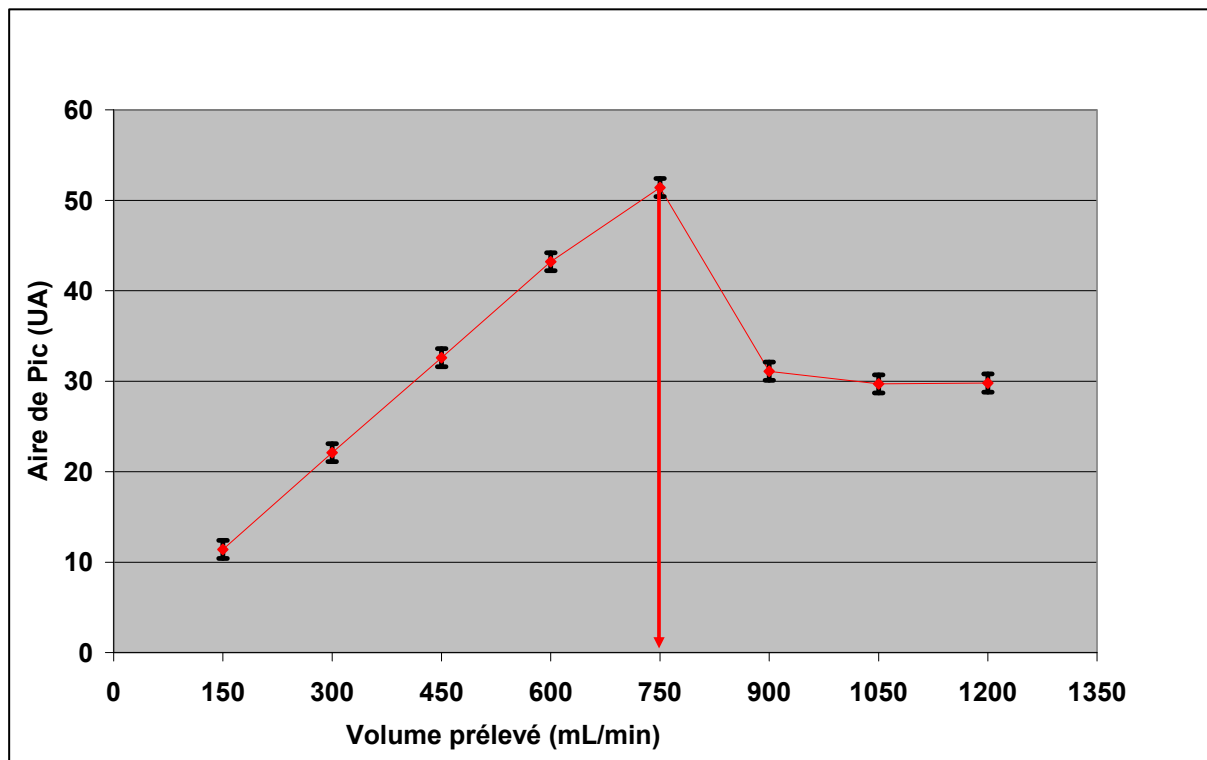
Ce paramètre dépendant fortement des adsorbants choisis pour la composition du piège et de la masse de chacun d'eux, il doit être déterminé de façon spécifique pour chaque nouveau piège.

Afin d'évaluer les volumes de perçage associés au piège, des prélèvements de gaz étalon pour une gamme de volumes croissants allant de 150 à 1200 mL avec un pas de 150mL, à un débit constant de  $15\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  ont été réalisés. Cette méthode sera utilisée dans un local climatisé à une température stable de  $20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ . Afin d'éviter l'introduction d'un biais dû à la température, ces tests ont été réalisés à une température similaire, avec une matrice gazeuse à la même température.

Le gaz étalon utilisé contient un mélange de 31 COV (détail de la composition en annexe 5) pour une concentration allant de 1ppb pour les triméthylbenzènes, à 10ppb pour les composés à moins de 5 atomes de carbone. La courbe (Aire de pic) = f (volume de gaz échantillonné) a ensuite été tracée pour chacun des composés présents dans la matrice étalon. Le résultat attendu est une courbe linéaire, puisque, en l'absence de perçage, la surface du pic est proportionnelle à la masse échantillonnée du composé correspondant.

Le volume de perçage est déterminé graphiquement sur la courbe comme le volume d'échantillonnage correspondant au point où la courbe (Aire de pic) = f (volume de gaz échantillonné) pour ce composé perd sa linéarité. Le volume de perçage retenu pour le prélèvement correspond donc au volume de perçage le plus faible obtenu pour tous les composés (volume de perçage du composé qui perce en premier – il s'agit dans notre cas de l'acétylène).

Afin d'obtenir une mesure fiable de ce paramètre, ces tests ont été répétés à 5 reprises. Le volume de perçage obtenu au final dans les conditions testées est de 750mL (50 min, débit de  $15\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  – cf. figure II-4).



**Figure II-4: Détermination du volume de perçage de l'acétylène**  
(Moyenne de 5 tests, les barres d'erreur représentent l'écart-type)

### 1.2.2. Optimisation des conditions de piégeage : différents réglages du préconcentrateur :

#### Température de refroidissement du piège :

Différents tests ont été réalisés afin de déterminer la température idéale de piégeage des composés ciblés. Plusieurs prélèvements de gaz étalon ont été réalisés, en abaissant progressivement la température du piège. L'allure des pics du chromatogramme a ensuite été étudiée. La température idéale de piégeage est atteinte lorsque la surface des pics n'augmente plus à mesure que la température du piège est réduite ; elle a ici été déterminée à  $-30^{\circ}\text{C}$ .

#### Purge de la ligne de prélèvement :

Afin de renouveler l'air présent dans la canne de prélèvement, une purge est nécessaire avant chaque prélèvement. Compte tenu de la longueur et du diamètre de la canne

qui sera utilisée sur le terrain (diamètre standard d'un quart de pouce, longueur maximisée), un temps de purge de 15 minutes à un débit de 15ml/min permet de renouveler deux fois le volume d'air présent dans la canne.

### **Rétro-balayage du piège après le prélèvement :**

Une fonction de rétro-balayage du piège avant injection existe sur le préconcentrateur UNITY II. Elle consiste à rétro-balayer le piège par le gaz vecteur à la fin de la période d'échantillonnage afin d'évacuer l'humidité résiduelle éventuellement adsorbée sur la cartouche. Toutefois, un balayage à un débit trop important ou pendant une période trop longue risque d'entraîner les composés les plus légers, induisant une quantification partielle des composés.

Dans notre cas, une membrane Nafion placée en amont du piège permet déjà de sécher l'air prélevé. De plus, les concentrations de COV relevées en milieu rural de fond sont généralement faibles, inférieures à 0,1ppb la plupart du temps (Derwent et al., 2000 ; Hakola et al., ; 2006 Sauvage et al., 2009), de sorte que toute perte de composé ne saurait être négligée. Afin de minimiser ces risques, ce paramètre a été réglé à la durée minimale (une minute).

### **1.2.3. Conditions de thermodésorption**

#### **Choix de la température de thermodésorption**

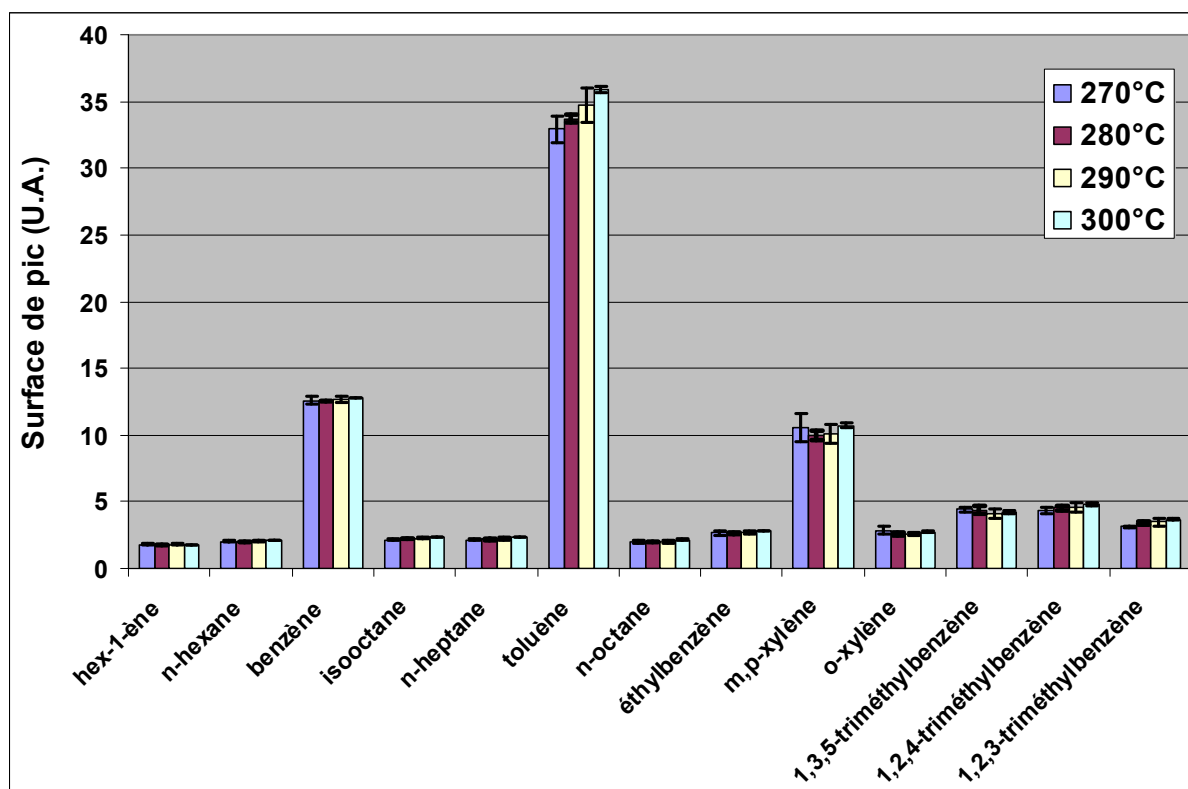
La température de désorption doit être choisie de façon à permettre la thermodésorption de tous les composés prélevés, sans pour autant endommager ni l'échantillon, ni les adsorbants composant le piège.

Des prélèvements de gaz étalon ont donc été réalisés, avant d'être analysés en faisant varier la température de thermodésorption de 270°C à 300°C (température au-dessus de laquelle le risque d'endommager le piège est élevé), suivant une progression de 10°C en 10°C. Afin de s'assurer de la répétabilité du test, ce même programme a été réalisé à 5 reprises.

Les surfaces des pics obtenues pour chaque température ont ensuite été étudiées. Si celles-ci augmentent avec la température, alors la totalité de la masse de chaque composé n'a pas été thermodésorbée. Toutefois, une température excessive peut entraîner une dégradation

de certains composés, révélée par une diminution des surfaces de pics observées pour des températures croissantes.

La figure II-5 présente les aires de pics moyennes obtenues pour ces tests (cas des composés les plus lourds).



**Figure II-5: Surface de pics observés pour les composés les plus lourds (6 à 10 atomes de carbone) en fonction de la température de thermodésorption utilisée (moyenne de 5 tests, les barres d'erreur représentent l'écart-type)**

Une augmentation significative des surfaces de pics relevées est observable pour certains composés (notamment le toluène et les triméthylbenzènes – cf. figure II-5) pour des températures allant jusqu'à 300°C. Il s'agit ici de la température maximale pouvant être utilisée sans risque d'endommager le piège, de sorte qu'aucune température supérieure n'a été testée. Aucune diminution des surfaces de pics relevées pour des températures croissantes n'a été relevée, même pour les composés les plus légers, plus sensibles à ce paramètre.

La température de 300°C présente le meilleur compromis possible. Cette température de désorption a donc été choisie. Les désorptions successives du piège réalisées après ce test,

en l'absence de tout prélèvement, n'ont montré aucun artefact imputable à des composés retenus et non désorbés.

**Vitesse de chauffage lors de la thermodésorption :**

Différents gradients de chauffage peuvent être appliqués pour thermodésorber les composés échantillonnés. Il convient de choisir un gradient suffisamment important pour permettre une injection rapide, mais suffisamment doux pour ne pas endommager les composés les plus légers, premiers à être désorbés et généralement plus sensibles à ce paramètre.

Plusieurs prélèvements de gaz étalon ont été collectés, puis analysés en faisant varier le gradient d'augmentation de température, suivant les différents programmes disponibles (de  $12^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $64^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  – vitesse maximale de l'instrument, notée  $V_{\text{max}}$  la figure II-6). Ces tests ont été réalisés à 5 reprises. Les surfaces des pics obtenus suivant les gradients utilisés ont ensuite été étudiés.

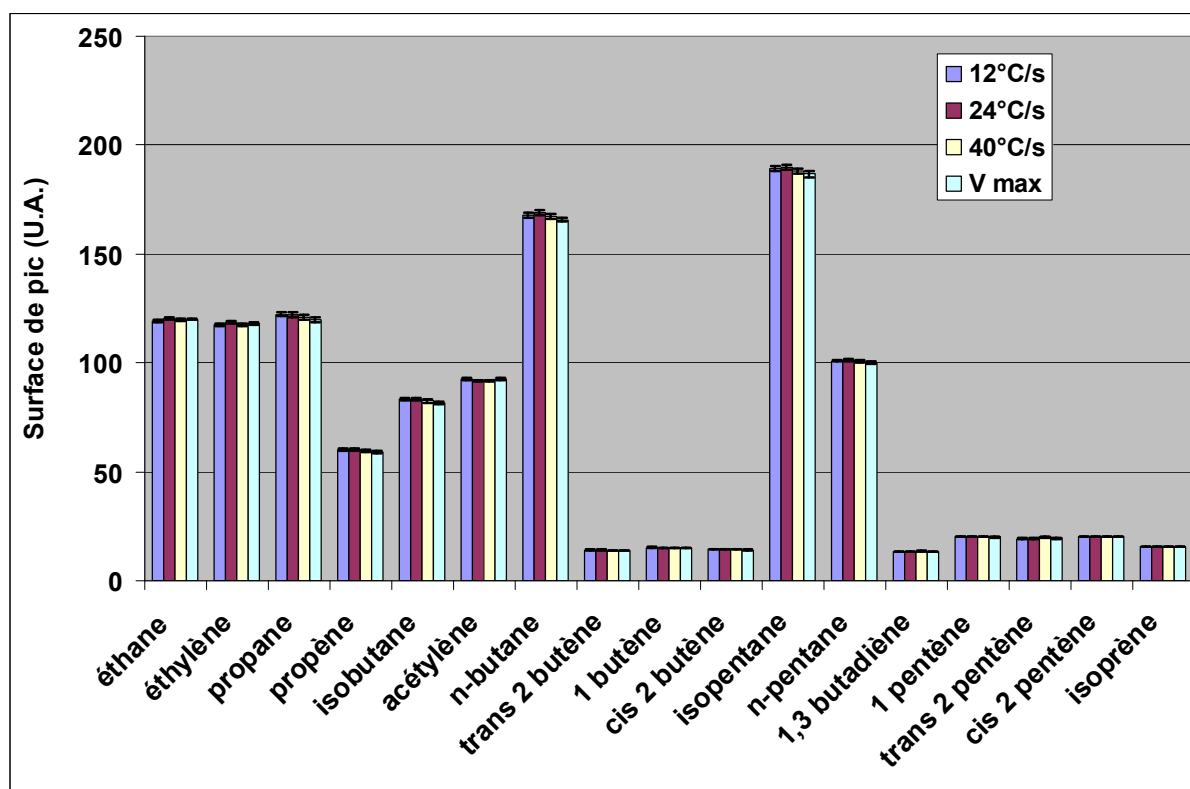


Figure II-6 : Surfaces de pic observées pour différents gradients vitesses de chauffage du piège lors de la thermodésorption

(cas des composés légers, moyenne de 5 tests, les barres d'erreur représentent l'écart-type)

Les aires maximales sont obtenues pour un gradient de température de  $24^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ . Pour des gradients plus élevés, une diminution des aires de pics faible, mais néanmoins significative au regard des écarts-types observés, peut être constatée. Un gradient de  $24^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  sera donc appliqué. Une fois la température maximale atteinte ( $300^{\circ}\text{C}$ ), elle sera maintenue 10 minutes afin de désorber complètement les composés les plus lourds. Le piège est ensuite maintenu à cette température de thermodésorption et balayé par un flux de gaz vecteur à un débit de  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant 5 minutes, envoyé à la purge. Cette étape permet de nettoyer le piège des éventuels composés les plus lourds, non ciblés dans cette étude, qui n'aurait pas été thermodésorbés au préalable.

### **Réglage de l'outlet split :**

Le dispositif de split permet de limiter la quantité de composés injectés afin d'améliorer la qualité de la séparation des pics en évitant une surcharge de la colonne du chromatographe. C'est la séparation des premiers pics (composés les plus légers – éthane et éthylène notamment) qui pose généralement le plus de problème. Compte tenu des faibles niveaux de COV observables en milieu rural de fond, un débit de split nul (splitless) a été choisi. L'allure des chromatogrammes obtenus pour des teneurs 10 fois supérieures à celles observées sur le terrain, demeure satisfaisante.

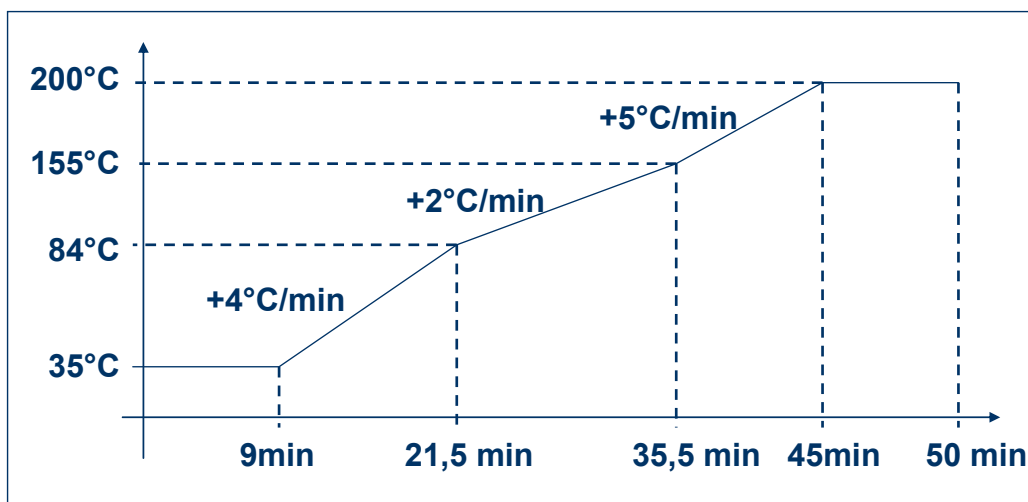
### **1.3. Mise au point de la méthode d'analyse chromatographique :**

#### **1.3.1. Analyse qualitative : identification des composés :**

Les composés présents dans l'échantillon d'air analysé sont identifiés grâce à leur temps de rétention  $T_r$ , qui correspond à leur temps de séjour dans le dispositif chromatographique. Il convient donc de trouver un programme permettant une séparation optimale de tous les composés ciblés.

#### **Mise au point de la programmation de température du chromatographe :**

La méthode a été optimisée pour réduire le temps d'analyse et permettre une séquence de prélèvement toutes les 1h30. Le programme de température finalement retenu est présenté sous forme de graphique figure II-7.



**Figure II-7: Programme de température retenu pour le chromatographe**

Ce programme ne permet toutefois pas de différencier l'intégralité des composés ciblés. Certains, en effet, ont des propriétés très proches et ne peuvent être séparés sur les colonnes chromatographiques utilisées, comme par exemple le méta-xylène et le para-xylène. Ils feront donc l'objet d'une quantification commune dans le cadre de cette étude.

#### **Réglage du temps de commutation entre les deux colonnes :**

Le dispositif de commutation de colonne qui a été adopté permet de séparer les composés comportant de 2 à 5 atomes de carbone sur une colonne, et les composés comportant de 6 à 10 atomes de carbone sur l'autre. Afin de permettre à ce dispositif de fonctionner de façon optimale, il convient donc d'activer la commutation à un temps adéquat, de manière à orienter les composés vers la colonne qui leur correspond.

Pour ce faire, des prélèvements de gaz étalon ont été analysés avec des temps de commutation différents, jusqu'à obtenir une séparation idéale. Le temps de commutation finalement choisi est de 13 minutes.

Toutefois, les temps de rétention des composés sont susceptibles de varier de façon sensible en fonction du taux d'humidité de l'air échantillonné, taux variant considérablement suivant la saison et le site de mesure. Des tests d'ajustement des temps de commutation ont donc été réalisés *in-situ*, avant le commencement des campagnes de mesure.

### **Identification automatique des pics du chromatogramme :**

Le logiciel de traitement des données associé à l'instrument inclut un programme de reconnaissance automatique des pics, d'après leurs temps de rétention  $T_r$ , caractéristiques pour un programme de température donné, et entrés manuellement dans le système. Pour paramétrer convenablement ces temps de rétentions, des prélèvements de gaz étalon contenant l'ensemble des 54 composés ciblés par l'étude ont été réalisés.

Toutefois, ces  $T_r$  susceptibles de varier légèrement, notamment sous l'influence de l'humidité. Un contrôle des  $T_r$  sur le terrain devra donc être effectué à intervalles réguliers (cf. paragraphe I-1.5. de ce chapitre).

De plus, l'air ambiant présente des composés systématiquement présents dans les échantillons et pour lesquels nous ne disposons pas de référence, de sorte que nous ne pouvons les identifier. Ces pics inconnus seront néanmoins référencés dans l'identification automatique. Nous disposerons ainsi d'un certain nombre de données les concernant, et conserverons l'opportunité de les identifier, et peut être de les quantifier, *a posteriori*.

Un exemple de chromatogramme obtenu par identification automatique et incluant des pics non identifiés est présenté en annexe 6. Il correspond à l'analyse d'un faible volume du mélange de gaz étalon contenant l'ensemble des composés étudiés, mélangé à un prélèvement d'air extérieur. Ce type d'analyse permet de confirmer l'identification des composés ciblés et de repérer les pics non identifiés.

#### **1.3.2. Analyse quantitative et étalonnage du dispositif :**

La surface d'un pic chromatographique et la concentration du composé qui lui correspond sont liés suivant l'équation :

$$C_i = \frac{A_i}{k_i} \quad (\text{II-1})$$

Où  $C_i$  est la concentration du composé  $i$ ,  $A_i$  la surface du pic correspondant au composé  $i$  et  $k_i$  le coefficient de réponse caractéristique du composé  $i$ .

L'étalonnage de l'instrument permet de définir pour chaque composé le coefficient  $k_i$  qui lui est propre. Ce coefficient varie d'un instrument à l'autre. Il s'agit là d'une étape cruciale pour l'analyse des COV. En effet, de nombreux désaccords entre laboratoires



d'analyse, mis en évidence lors de campagnes d'intercomparaison, reposent sur des méthodes d'étalonnages dissemblables ou faisant appel à des étalons différents (Slemr et al., 2002). Afin d'éviter toute ambiguïté, nous nous proposons d'utiliser une méthode d'étalonnage, basée sur l'utilisation d'un étalon certifié par un laboratoire national de référence (NPL).

Pour ce faire, des échantillons de gaz étalons seront successivement analysés dans les conditions précédemment définies. Connaissant précisément les concentrations de chaque composé présent dans cet étalon de référence, les coefficients de réponses de ces espèces, qui demeurent propres à l'appareil de mesure, ont été calculés.

Les coefficients de réponse des composés ne se trouvant pas dans la bouteille seront calculés en utilisant le Nombre de Carbone Effectif ou NCE (Tranchant et al., 1982 ; Badol et al., 2005). En effet, pour les composés d'une même famille, il peut être considéré que le coefficient de réponse varie de façon proportionnelle au nombre de carbone que comprend la molécule. Connaissant les coefficients d'au moins trois composés d'une même famille (par exemple les alcanes linéaires), il est possible de déterminer la relation entre coefficient de réponse et nombre de carbone. On peut alors calculer les coefficients des composés manquants.

## **1.4. Performance du système**

### **1.4.1. Limites de détection**

Les limites de détection correspondent au seuil en-deçà duquel il n'est plus raisonnablement possible de distinguer les pics du chromatogramme du bruit de fond. Il est déterminé par l'analyse à l'aide de la chaîne analytique d'un mélange étalon dilué jusqu'à atteindre des niveaux proches des limites de détection. Dans notre cas, le mélange étalon a été dilué 100 fois. On calcule ensuite  $LD_x$  la limite de détection pour un composé  $x$  à l'aide de la formule suivante :

$$LD_x = \frac{\left[ \left( \frac{A_x}{H_x} \right) \times 3H_{\text{bruit-de-fond}} \right]}{k_x} \quad (\text{II-2})$$

Avec :  $A_x$  : aire de pic du composé  $X$  (UA),

$H_x$  la hauteur de pic du composé X (mm),

$H_{\text{bruit-de-fond}}$  la hauteur du bruit de fond (mm),

$k_x$  le coefficient de réponse du composé X.

On obtient ainsi une LD en ppt, en dessous de laquelle les pics observés sont considérés comme participant du bruit de fond. Les limites de détection des composés mesurés ici sont de l'ordre de 5 à 20ppt pour les composés de C<sub>2</sub> à C<sub>5</sub>, et de 7 à 12ppt pour les composés de C<sub>6</sub> à C<sub>10</sub> (cf. annexe 7).

#### **1.4.2. Contrôle des niveaux de blancs**

Après l'analyse d'un échantillon fortement dilué (détermination des limites de détection), des analyses d'air purifié sont effectuées. On obtient cet air exempt de COV (teneurs maximales mesurées inférieures à 5ppt) au moyen d'un générateur à lit catalytique chauffé. Ces analyses permettent de définir un niveau de « blanc » permettant de juger de la non – contamination du système. Si ces niveaux de blanc sont supérieurs aux LD définies précédemment, la valeur de blanc est substituée à la LD calculée. Ce n'est le cas d'aucun des composés ciblés.

#### **1.4.3. Répétabilité de la mesure**

Afin de caractériser ce paramètre, 10 injections du mélange de gaz étalon certifié ont été réalisées. Pour chaque COV, l'aire du pic correspondant a été relevée, et les coefficients de variation (CV) calculés.

Les CV observés sont inférieurs à 1% pour la majorité des composés ciblés. Les composés aromatiques constituent la seule exception à cette règle, avec des CV allant de 2 % (1,3,5-triméthylbenzène) à 3% (1,2,3-triméthylbenzène). L'ensemble des résultats est présenté en annexe 7.

### **1.5. Contrôle qualité :**

Différents contrôles ont été mis en place afin de garantir la qualité des mesures réalisées.

#### **1.5.1. Identification correcte des composés :**

Un graphique montrant l'évolution des temps de rétention de chaque composé en fonction du temps sera tracé et quotidiennement remis à jour. Les temps de rétention étant supposés stables, le résultat devra être une droite horizontale. Si un point se situe à l'extérieur de cette droite pour un seul composé, une erreur d'identification de ce pic est probable, auquel cas une correction manuelle sera effectuée. Dans le cas d'un décalage imputable à l'humidité, le même phénomène devrait être observé pour l'ensemble des composés analysés.

Afin de vérifier la stabilité des temps de rétention des composés, un canister contenant un mélange étalon de l'ensemble des composés cible sera préparé et emmené sur site. L'analyse d'un faible volume de ce mélange étalon mélangé à un prélèvement d'air extérieur permettra en cas de doute, de valider l'identification des composés ciblés.

#### **1.5.2. Quantification des composés :**

La bouteille de gaz étalon certifiée (bouteille NPL précédemment décrite) sera également utilisée sur le terrain. Un étalonnage de l'appareil pourra ainsi être réalisé de façon régulière, afin de vérifier que les coefficients de réponse n'ont pas dérivé. Afin d'être pertinent, cet étalonnage comprendra au moins 5 injections de gaz étalon. Les résultats seront reportés sur une carte de contrôle, permettant d'observer l'évolution des aires de pics observées pour chaque composé en fonction du temps. En cas de dérive, de nouveaux coefficients de réponse seront calculés.

#### **1.5.3. Contrôle des niveaux de blanc**

Le niveau de contamination des blancs sera vérifié de façon régulière (à raison d'une analyse par semaine) suivant la méthode définie précédemment (paragraphe 1.4.2. de ce chapitre). Dans le cas où une contamination serait décelée, un nouveau conditionnement du piège et de la colonne sera effectué, assorti d'une remise à jour éventuelle des limites de détection si ces opérations ne suffisent pas.

De plus, afin d'éviter toute erreur d'intégration, l'ensemble des chromatogrammes seront systématiquement intégrés de façon manuelle par le même opérateur.

## **2. Méthode de mesure de 21 composés carbonylés**

Les composés carbonylés, du fait de leur importance dans l'atmosphère (cf. chapitre 1 – paragraphe 3.1.3. et 4.3.2.), ont fait depuis les années 70 l'objet de nombreuses études. De nombreuses méthodes de mesure ont été développées. La plus utilisée à l'heure actuelle est une méthode de prélèvement actif par dérivation chimique, au moyen d'une solution dérivante imprégnant un support solide (Possanzini et al., 1996 ; García-Alonso et Pérez-Pastor, 1998 ; Zielinska et al., 2001, 2003 ; Guo et al., 2007). Cette méthode est utilisée dans le cadre de l'observatoire MERA, suivant les recommandations EMEP, pour la surveillance à long terme des composés carbonylés.

Nous nous proposons ici, dans un premier temps, d'exposer en détail la méthode utilisée. Sa compatibilité avec un dispositif de prélèvement automatisé (préleveur SyPAC de TERA-Environnement), dont les capacités auront préalablement été testées dans une deuxième partie, sera ensuite vérifiée. Le but sera, d'une part, de valider un système automatique qui pourra être utilisé par l'observatoire MERA ; et d'autre part de valider une méthode de mesure des composés carbonylés pour de faibles teneurs pouvant être utilisée dans un contexte différent.

### **2.1. Méthode de mesure des composés carbonylés**

#### **2.1.1. Méthode de prélèvement**

##### **Prélèvement par dérivation chimique**

Cette méthode de prélèvement hautement sélective consiste à dériver chimiquement les composés carbonylés par réaction avec la 2,4-DiNitroPhenylHydrazine (2,4-DNPH), pour former un composé stable appelé hydrazone (cf. figure II-8).

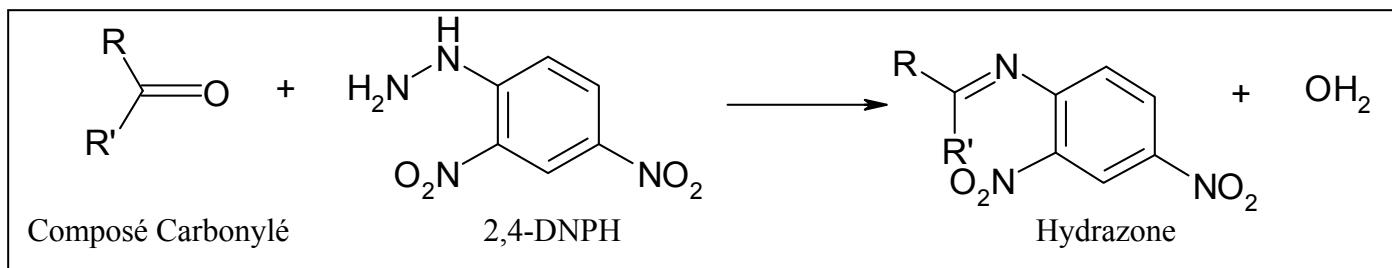


Figure II -8 : Réaction de la 2,4-DNPH avec un composé carbonylé

Le support de dérivation est ici une cartouche contenant un tampon de silica-gel greffé en C<sub>18</sub> et imprégné de solution de dérivation. Dans le cadre de l'observatoire MERA, ce sont les cartouches SEP-PAK, industriellement produites et commercialisées par WATERS®, qui sont utilisées. La figure II-9 montre l'aspect et la structure d'une telle cartouche.

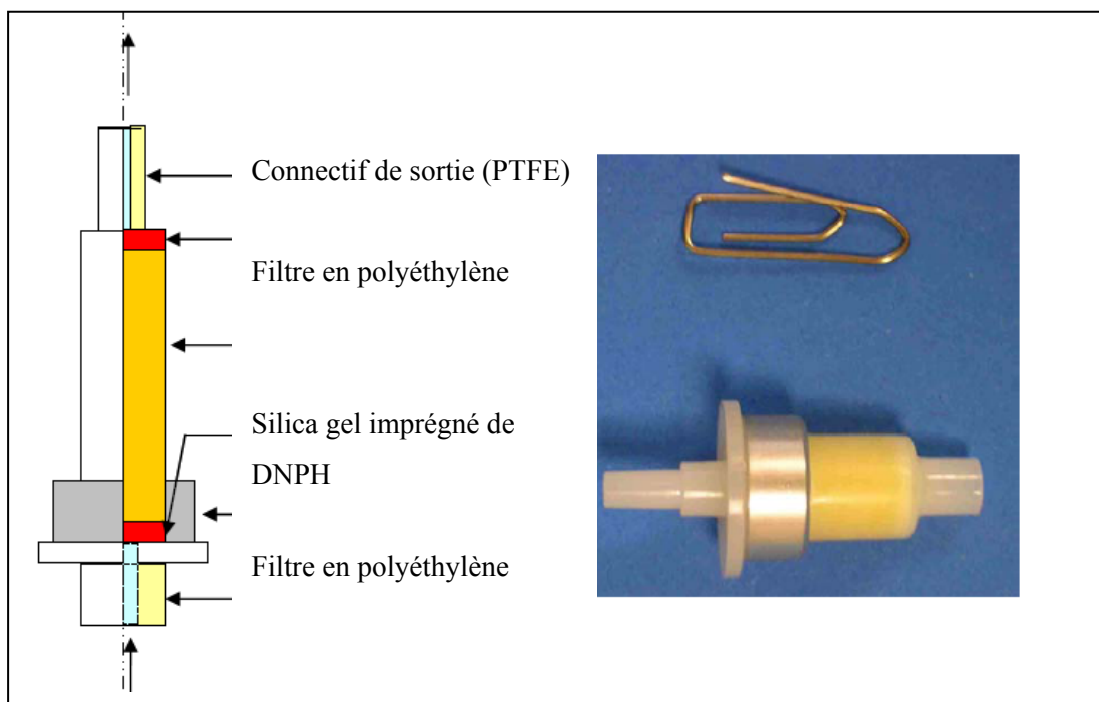


Figure II-9 : Vue en coupe (droite) et photo d'une cartouche SEP-PAK

Des tests menés en laboratoire ont montré que, de toutes les cartouches industrielles existant à l'heure actuelle, les cartouches SEP-PAK présentent les niveaux de contamination initiale (masses de chaque composé ciblé présents sur une cartouche vierge) les plus bas. Ces niveaux, appelés niveaux de blanc, varient sensiblement d'un lot de fabrication à un autre.

Afin que ce paramètre soit pris en compte lors de la mesure, les niveaux de blanc moyens pour un lot de cartouche sont déterminés (analyse de 8 cartouches vierges) et

soustraits aux masses de composés quantifiées sur les échantillons. Des cartouches vierges du même lot sont de plus analysées de façon régulière afin de vérifier qu'aucune contamination additionnelle ne s'est produite au cours du stockage des cartouches.

### **Dispositif de prélèvement utilisé par l'observatoire MERA**

Le prélèvement est réalisé de façon manuelle. La cartouche est insérée entre deux connections, le premier reliant le connectif d'entrée de la cartouche à la canne de prélèvement ; le second assurant la connexion de l'ensemble à un RDM piloté par un boîtier de contrôle et relié lui-même à une pompe. Le RDM assure un débit de prélèvement correct et stable tout au long de l'échantillonnage. Afin de s'en assurer, ces débits sont mesurés au début et à la fin de l'opération ; la moyenne des deux valeurs étant considérée comme valeur réelle de débit.

Le prélèvement est réalisé sur une durée de 4 heures, à un débit de 1,5 L/min, ce qui permet l'échantillonnage de 360 L d'air. Ce volume est inférieur au volume de perçage indiqué par le fabricant, et vérifié lors de tests. Afin d'éviter de prélever de l'air ayant stagné dans la ligne de prélèvement et de laisser le système (pompe + RDM) se stabiliser, une purge de 15 minutes au débit d'échantillonnage est réalisée avant la collecte de tout échantillon.

### **Impact de l'ozone sur les prélèvements**

De nombreuses études ont montré l'impact non négligeable de l'ozone sur les prélèvements de composés carbonylés (Arnts and Tejada, 1989 ; Helmig et al., 1997 ; Garcia-Alonso and Perez-Pastor, 1998). Afin de limiter cet impact, un scrubber d'ozone à iodure de potassium est ajouté à la ligne de prélèvement. Il se présente sous la forme d'un tube de cuivre d'un mètre de long et de diamètre  $\frac{1}{4}$  de pouce, dont la paroi interne a été recouverte d'un film de solution d'iodure de potassium. Ce dispositif est considéré comme le plus efficace dans notre cas, des études ayant démontré qu'il s'agit du type de scrubber interférant le moins avec les composés carbonylés (Grosjean et al., 1994 ; Possanzini et al., 1996 ; Helmig et al., 1997). Un filtre de 2  $\mu\text{m}$  de porosité placé en aval du scrubber garantit qu'aucune particule issue du scrubber ne perturbera les prélèvements.

### **Conservation et transport des prélèvements**

Les cartouches SEP-PAK de Waters sont sensibles à la chaleur et à la lumière. Elles doivent donc être conservées à l'ombre, à une température de 4°C maximum (indications fabricant). Dans le cadre du dispositif MERA, les cartouches avant et après prélèvement sont conservées au congélateur, à une température de -18°C (transport non pris en compte).

Avant prélèvement, les cartouches se présentent sous emballage plastique opaque, et sont munies de bouchons. Après prélèvement, les bouchons sont remis en place et la cartouche est placée dans une pochette opaque zippée. Ceci garantit l'absence de contamination passive des prélèvements, et évite toute interaction avec la lumière.

L'analyse de cartouches témoins permet de vérifier la non-contamination des prélèvements lors des phases de transport et de stockage, et de contrôler la qualité de la mesure. Ces cartouches suivent le même parcours que les prélèvements depuis l'envoi sur le terrain et jusqu'au retour au laboratoire, en étant ouvertes et refermées aux mêmes moments que les cartouches échantillons, stockée dans les mêmes conditions, sans qu'aucun prélèvement n'ait lieu. Si ces cartouches présentent une contamination trop importante, les prélèvements risquent d'être contaminés, et pourront être invalidés.

#### **2.1.2. Analyse des échantillons :**

Les échantillons sont tout d'abord élués à l'aide d'un solvant. L'éluat obtenu est ensuite analysé par HPLC afin de déterminer les niveaux de composés ayant été prélevés.

#### **Elution des cartouches**

Cette première étape est réalisée manuellement. Il s'agit de faire circuler à l'aide d'une seringue 3 mL environ d'acétonitrile pur, en un flux continu de 1,5mL/min. Afin de s'assurer une bonne précision du volume d'acétonitrile utilisé, celui-ci est déterminé par pesée. 1mL environ de l'éluat obtenu, filtré au moyen d'un filtre à seringue en PTFE d'un diamètre de filtrage de 0,2µm, est placé dans un flacon du passeur automatique de la chaîne analytique (cf. figure II-10). L'éluat restant peut être conservé à 4°C pendant un mois.

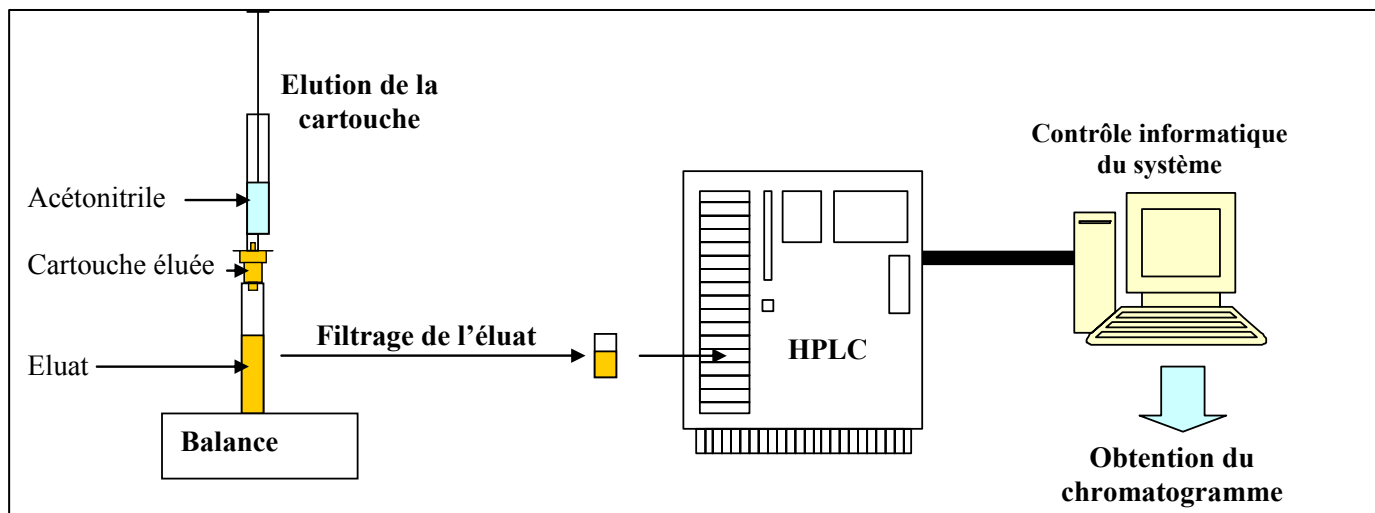


Figure II-10 : Schéma de l'analyse d'un prélèvement réalisé par cartouche DNPH de type SEP-PAK, suivant le protocole défini dans le cadre du dispositif MERA

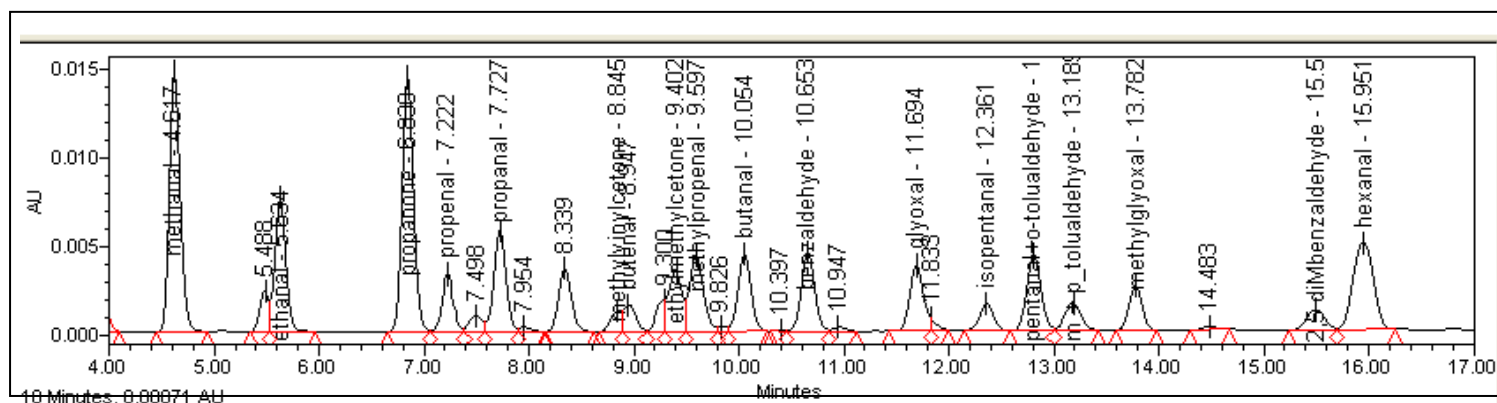
### Séparation des composés

Un volume de 20 $\mu$ L de l'éluat est injecté de façon automatique dans une colonne chromatographique en phase inverse C<sub>18</sub> (Restek<sup>®</sup> ultra C<sub>18</sub>, 250 x 4,6 mm). Une séparation optimale des composés est assurée par un gradient d'éluat programmé de l'HPLC. L'éluat débute avec un mélange acétonitrile/tétrahydrofurane/eau (30-20-50), puis durant 15 minutes ce gradient évolue pour atteindre un mélange de 65% d'acétonitrile, 5% de tétrahydrofurane et 30% d'eau. L'analyse se poursuit pendant encore 12 minutes avec cette composition. Le débit de solvant appliqué est de 1,5mL/min (T° colonne = constante = 40°C).

Les solvants utilisés doivent être de qualité spécifique. Ils sont achetés chez des fournisseurs garantissant une très haute pureté des produits, et l'absence de toute particule. Ils sont micro-filtrés (filtres de diamètre 0,2 $\mu$ m) une dernière fois avant leur utilisation.

Un détecteur par photométrie UV réglée sur une longueur d'onde de 365nm placé en sortie de colonne permet la détection des composés au moment de leur sortie. Le résultat est présenté sous forme de chromatogramme (cf. figure II-11).





**Figure II-11 : Exemple de chromatogramme obtenu à l'issue de l'analyse d'un mélange étalon comportant l'ensemble des composés carbonyles étudiés dans le cadre du dispositif MERA**

Les composés sont identifiés de façon automatique par le logiciel d'exploitation de l'HPLC d'après leurs temps de rétention respectifs. Afin de s'assurer qu'aucune dérive ne se produit et que les composés sont correctement reconnus, une injection du mélange étalon est réalisée tous les 5 échantillons. En cas d'erreur d'identification, les pics sont corrigés manuellement.

### Méthode d'étalonnage utilisée pour les composés carbonyles

Il est possible de calculer la concentration d'un composé d'après sa surface de pic sur le chromatogramme et son coefficient de réponse spécifique (cf. paragraphe 1.3.2. de ce chapitre et équation II-1).

Il est important de développer une méthode d'étalonnage basée sur un étalon commun, l'idéal étant un étalon qui soit certifié d'après les étalons nationaux. Concernant les composés ciblés ici, de tels étalons n'existent pas. Une solution étalon est donc synthétisée au laboratoire en mélangeant une solution contenant des concentrations connues de la majorité des différents hydrazones que l'on souhaite quantifier (commercialisé par SUPELCO) ; à laquelle sont ajoutées des quantités connues des composés visés non présents dans la solution commerciale. A partir de la solution mère ainsi obtenue, une gamme étalon couvrant l'ensemble des concentrations susceptibles d'être rencontrées sur le terrain (soit de  $0.05 \mu\text{g.m}^{-3}$  à  $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) est préparée par dilutions successives, de façon gravimétrique.

Après analyse de ces étalons suivant la méthode précédemment décrite, la courbe correspondant aux aires de pics mesurés en fonction des concentrations des solutions pour chaque composé est tracée. Le résultat est, pour chaque composé, une droite passant par

l'origine, donc le coefficient directeur est le coefficient de réponse pour le composé dont il est question.

Une comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour les autres solutions d'étalonnage disponibles sur le marché a permis de valider les coefficients de réponse ainsi définis.

### **Calcul des limites de détection :**

Les limites de détection de cette méthode ont été déterminées suivant le principe expliqué au paragraphe 1.5.1. de ce chapitre, par l'analyse de la solution étalon de plus forte concentration diluée 1000 fois.

On obtient ainsi une LD en  $\mu\text{g.L}^{-1}$  qui sera exprimée en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  lors de chaque analyse, en tenant compte d'une part du volume d'éluat obtenu et d'autre part du volume d'air échantillonné. Les LD déterminées ici sont de l'ordre de  $0,05\mu\text{g.m}^{-3}$ , ou 15 ppt (détail présenté en annexe 8).

## **2.2. Le préleveur SyPAC de TERA-Environnement**

La méthode de mesure des composés carbonylés présentée précédemment implique la collecte d'échantillons par prélèvement actif, au moyen d'une pompe et d'un RDM. Le remplacement de ce type de dispositif par un système de prélèvement automatisé a été envisagé dans le cadre du dispositif MERA. Toutefois, les différents préleveurs testés n'ont pas donné satisfaction (soit en termes de stabilité de débit soit en termes de sources de contamination possible).

Le préleveur SyPAC (Système de Prélèvement Automatique Compact – présenté figure II-12) est un instrument permettant le prélèvement d'un échantillon d'air sur cartouche de préconcentration, suivant un débit et un intervalle de temps programmables.

L'utilisation de cet outil par l'observatoire MERA est donc envisageable. Toutefois, il convient dans un premier temps de vérifier si les performances de cet instrument sont compatibles avec les exigences de qualité associées à l'étude de ces composés. Des tests doivent pour cela être réalisés.

### 2.2.1. Présentation de l'instrument

#### Description du préleveur :

Le préleveur SyPAC se présente sous la forme d'un instrument compact, muni de deux voies de prélèvement distinctes (pouvant chacune être programmée de façon indépendante), possédant chacune trois emplacements permettant l'insertion d'une cartouche d'échantillonnage. Deux électrovannes, situées aux deux extrémités de la cartouche insérée, permettent d'une part de laisser entrer l'échantillon d'air à prélever au niveau de l'emplacement choisi ; et d'autre part d'isoler complètement la cartouche avant et après le prélèvement. La hauteur et le diamètre des emplacements d'insertion ont été définies de façon à permettre l'insertion de cartouches de type Perkin-Elmer<sup>®</sup> (diamètre 6mm, longueur 89mm). Un jeu de raccords Téflon permet également l'utilisation de cartouches de DNPH de type WATERS SEP-PAK<sup>®</sup>.



**Figure II-12 : le préleveur automatique SyPAC (Système de Prélèvement Automatique Compact)**

L'air est échantillonné à l'aide d'une pompe. Un RDM permet de réguler le débit d'air, de manière à réaliser un prélèvement à débit choisi et constant, indépendamment de la température, de la pression atmosphérique, et des éventuelles pertes de charges.

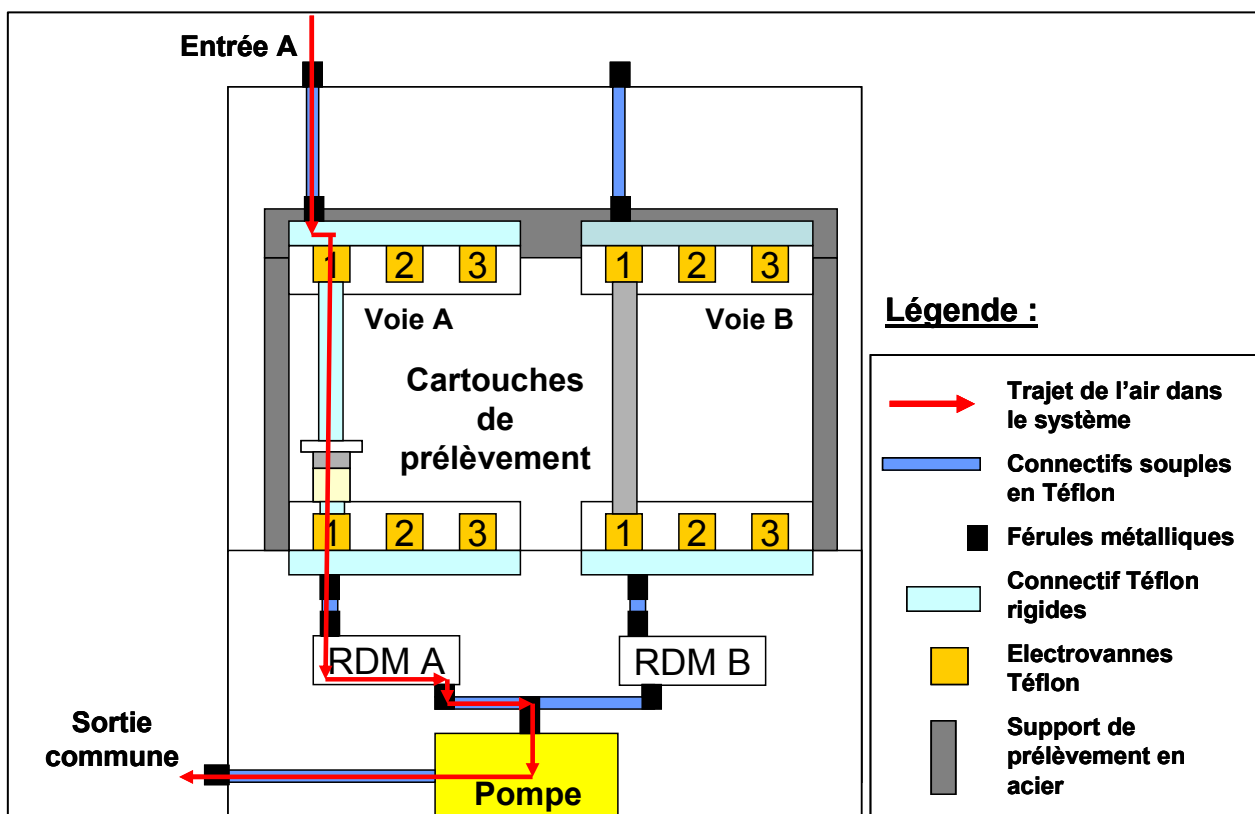
Le constructeur propose également différents dispositifs optionnels, à la demande de l'utilisateur (refroidissement par effet Peltier, mesure en continu de la température et de la pression ambiante, ...).

### Principe de fonctionnement

Le préleveur SyPAC est programmé à l'aide d'une connexion à un PC portable, au moyen d'un logiciel spécifique. Le programme enregistré comprend différents paramètres, incluant choix du débit, choix de la durée de prélèvement, choix de l'heure de début de prélèvement, délai entre deux prélèvements successifs, ... Le logiciel de pilotage inclut une fonction de mesure instantanée du débit réalisé par le préleveur au cours du fonctionnement (la mesure se fait par récupération de la tension électrique effective au niveau du RDM concerné). Ces mesures sont enregistrées et récupérées par la suite. Une fonction de correction de la mesure effectuée en fonction de la température et de la pression (données mesurées par le préleveur), ainsi que le calcul automatique du volume réellement prélevé par le dispositif est incluse dans le logiciel.

Les deux voies de prélèvement doivent être programmées séparément, et peuvent fonctionner de façon simultanée.

Le schéma fluide du SyPAC est présenté en figure II-13. Le dispositif RDM-pompe



est positionné en fin de circuit fluide, évitant la contamination de l'air échantillonné.

Figure II-13 : Schéma fluide du préleveur SyPAC, cas d'un prélèvement sur la voie A

### 2.2.2. Tests de fonctionnement de l'appareil

Ces tests visent d'une part à s'assurer du bon fonctionnement de l'instrument, et d'autre part à déterminer ses performances métrologiques au regard des exigences imposées par le type de prélèvement que nous souhaiterons réaliser. Ces deux points seront développés successivement dans le paragraphe qui va suivre.

#### Vérification de la fonctionnalité du système

- Tests de fuite :

En premier lieu, il est important de réaliser un test de fuite, pour s'assurer de l'étanchéité de l'instrument. Pour ce faire, un connectif vide (section de tube téflon aux dimensions adéquates, par exemple) est inséré dans chaque emplacement d'insertion de chacune des 2 voies de prélèvement. Une courte séquence de prélèvement au débit maximal du module est ensuite programmée, avec un bouchon placé au niveau de l'entrée d'air. La chute du débit mesuré à 0 permet de confirmer l'absence de fuite.

Il convient de tester chaque emplacement de chaque voie de prélèvement afin de vérifier l'absence de fuite au niveau de chaque électrovanne.

- Test de fonctionnement de la pompe

Il s'agit de vérifier que la pompe équipant le préleveur sera capable de réaliser des prélèvements dans les conditions d'utilisation maximales.

Pour ce faire, on réalise 2 prélèvements simultanés sur les deux voies de prélèvement, au débit maximal et ce avec le type de cartouches qui sera utilisé par la suite. Le débit de prélèvement est mesuré en entrée du préleveur à l'aide d'un débitmètre. Il doit correspondre au débit de consigne.

Il est conseillé de tester indépendamment chaque emplacement possible, afin de s'assurer de l'ouverture correcte des électrovannes. En effet, il arrive qu'un dysfonctionnement de l'une d'elle l'empêche de s'ouvrir entièrement, de sorte qu'une chute de débit est observée.

Dans notre cas ces tests ont été réalisés avec l'insertion de cartouche de type Sep-Pak (WATERS® – prélèvement de composés carbonylés par dérivation chimique, cf. paragraphe 3. de ce chapitre), qui présentent une forte perte de charge. Les tests réalisés ont révélé que la pompe du système n'était pas assez puissante pour permettre des prélèvements simultanés sur

les deux voies au débit maximal. Ces données ayant été portées à la connaissance du constructeur, les pompes ont été remplacées par des modèles plus puissants sur l'ensemble des préleveurs produits.

### **2.2.3. Performances métrologiques du système**

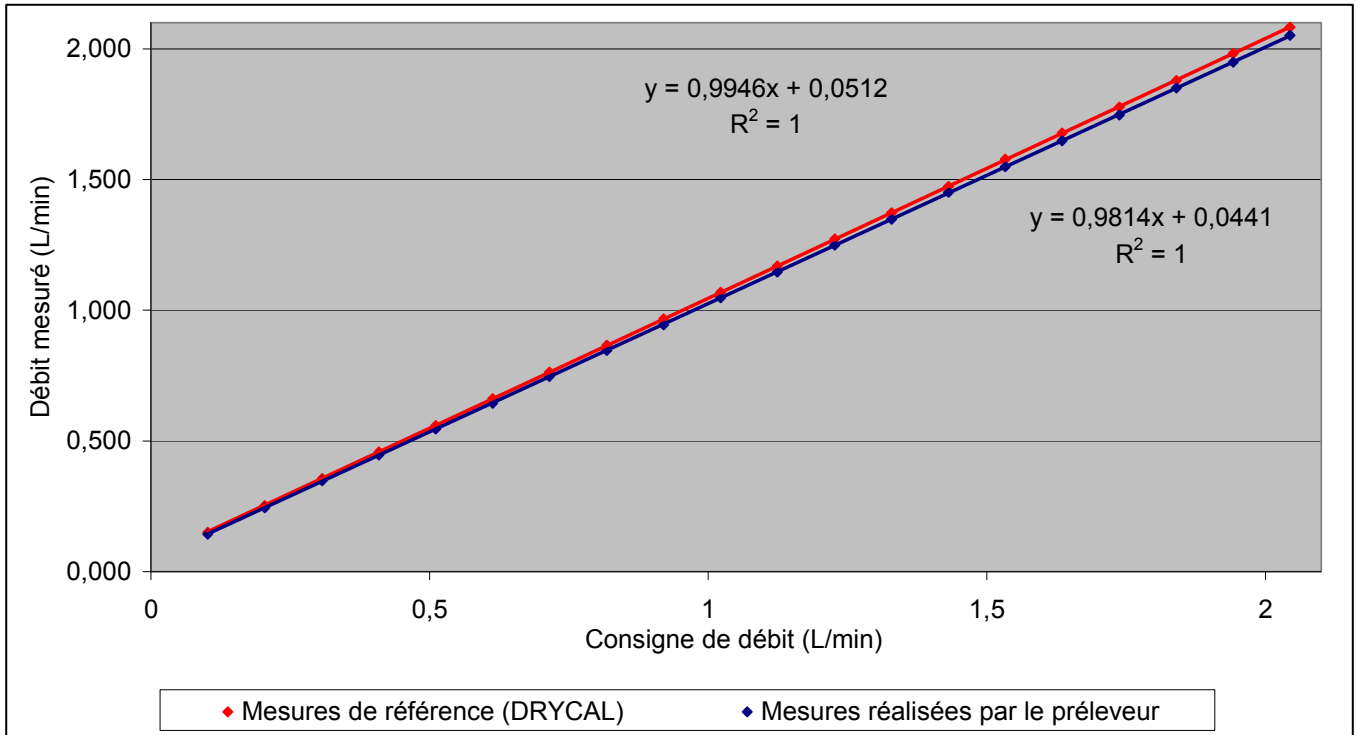
Il s'agit ici de vérifier la capacité du système à réaliser des prélèvements à un débit juste, de façon répétable et stable sur la durée totale du prélèvement. Différents tests ont été menés pour ce faire.

#### **Justesse des débits : vérification du bon étalonnage des RDM**

Il s'agit de vérifier la cohérence entre le débit programmé, le débit mesuré par le préleveur et le débit effectif, mesuré au moyen d'un système de référence.

Pour ce faire, une séquence de prélèvements à des débits croissants est programmée. Pour chacun, la consigne de débit fixée, le débit mesuré en temps réel par le préleveur lui-même, et le débit réellement effectué sont relevés à intervalles réguliers (20 secondes).

Le débit effectif est mesuré au moyen d'un débitmètre de référence DRYCAL, raccordé à l'étalon national avec certification du LNE. Il sera couplé à un dispositif NEXUS, de sorte que la mesure soit automatiquement corrigée selon la température et la pression ambiante. Le tracé des courbes de débits mesurés par le préleveur et par le dispositif DRYCAL en fonction du débit demandé permet d'évaluer la justesse des débits réalisés par le préleveur, sur sa gamme d'utilisation. Chacune des deux voies du préleveur disposant de son propre RDM, elles doivent être testées séparément.



**Figure II-14 : Test de justesse des débits pour un préleveur SyPAC (voie A). L'écart maximal observé sur le module testé ici est de 1,3% (moyenne de 6 valeurs, débits en normo-millilitres)**

Le fabricant garantit l'exactitude des débits avec une tolérance de l'ordre de 4%. La figure II-14 présente les résultats obtenus lors de cette étude (moyenne des 6 tests de débit réalisés sur un même préleveur). Ces tests ont été réalisés sur un total de 8 préleveurs. Les écarts maximaux relevés se sont avérés toujours inférieurs à 2,5% pour tous les dispositifs testés.

Ces tests ont été réalisés à 6 reprises sur chacune des deux voies de chaque préleveur. La variabilité maximale observée lors de ces tests est de 0,3%, ce qui traduit une bonne répétabilité des débits de prélèvement.

### Stabilité des débits

Afin de calculer avec précision le volume d'air échantillonné par l'appareil, il est important de s'assurer que le débit ne varie pas lors du prélèvement. Pour ce faire, le débit effectif, mesuré au moyen d'un système de référence, doit être vérifié à raison d'une mesure toutes les minutes pendant la durée d'une séquence de prélèvement.

La figure II-15 présente la courbe des débits effectifs et mesurés par le préleveur en fonction du temps, pour un prélèvement de 4 h à un débit de  $1,5\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  (conditions de prélèvement utilisées par l'observatoire MERA pour la mesure des composés carbonylés), avec une cartouche SEP-PAK insérée.

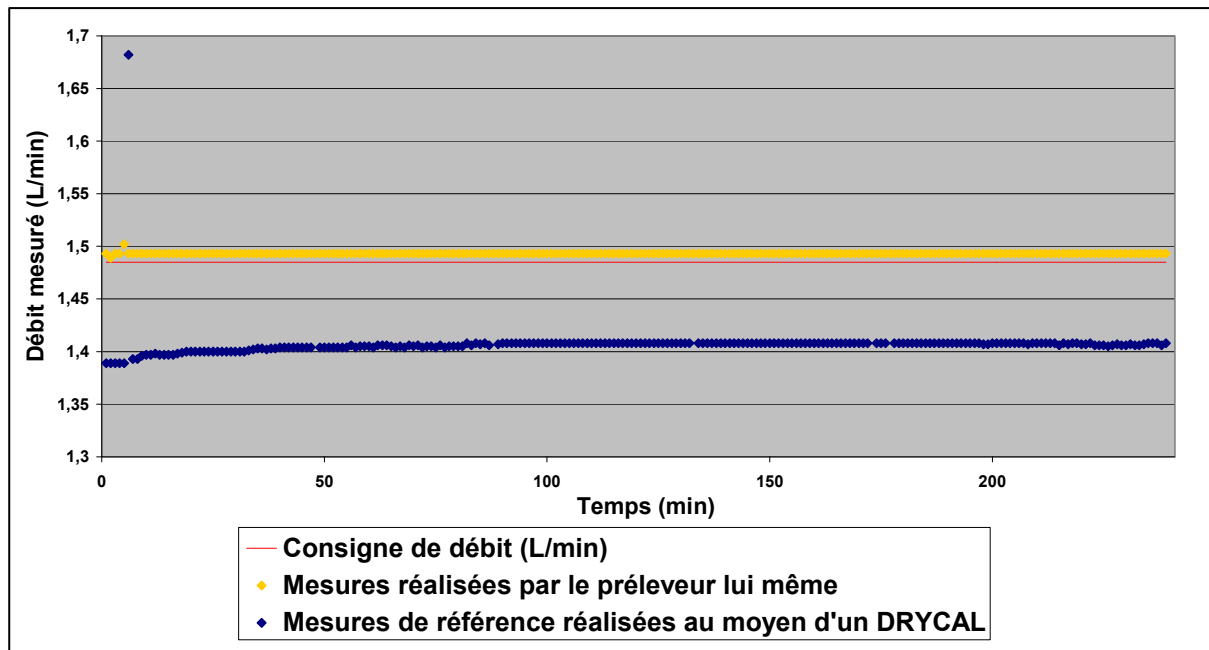


Figure II-15 : Evaluation de la stabilité du préleveur pour un test de 4h (normo-millilitres, voie A d'un préleveur SyPAC).

Si une légère hausse du débit (de l'ordre de 1%), jugée peu significative, est observable en début d'échantillonnage, le débit mesuré se stabilise au bout de 10 minutes environ et demeure ensuite parfaitement stable. Cette variation correspond au temps nécessaire pour que la pompe et le RDM de la voie utilisée se stabilisent. Une purge de 15 minutes en début de chaque séquence de prélèvement permettra d'éviter l'impact de ce phénomène.

A noter que pour le dispositif présenté ici, une erreur d'étalonnage du module de l'ordre de 6% a pu être observée. Elle a été corrigée par la suite.

Les différents tests de performances réalisés ici ont permis de conclure quant à la fiabilité du dispositif. Toutefois, il demeure indispensable de vérifier les performances de ce système au regard des modes de prélèvement (type de cartouche, type d'adsorbant, durée de



prélèvement, débit choisi,...) qui seront utilisés par la suite, suivant les principes qui ont été appliqués ici.

Certains matériaux peuvent, dans des circonstances usuelles, émettre ou retenir des composés. Il est donc indispensable de vérifier que ce type de phénomène n'interférera pas avec les mesures qui seront réalisées. Des tests de réception chimique sont donc indispensables pour valider l'usage du préleveur SyPAC pour une méthode de mesure.

### **2.3. Validation du dispositif de prélèvement SyPAC dans le cadre de mesures en zones rurales**

Afin de s'assurer que la méthode de prélèvement par le préleveur SyPAC est compatible avec la technique de prélèvement des composés carbonylés utilisée dans le cadre du dispositif MERA, deux séries de tests successifs sont nécessaires, afin d'évaluer les artefacts de mesure.

#### **2.3.1. Réalisation des tests :**

##### **Conditionnement préalable du préleveur**

Avant toute utilisation, il est recommandé de conditionner le préleveur, par un balayage d'air purifié pendant un minimum de 48 heures, à un débit moyen. Les deux voies de prélèvements doivent être conditionnées indépendamment. Il est conseillé d'alterner les différents emplacements d'insertion afin que de l'air circule par chaque électrovanne.

##### **Non contamination des prélèvements par le préleveur**

Ce test a pour but de vérifier que le préleveur lui-même ne contamine pas les échantillons collectés. Pour ce faire, de l'air purifié humidifié à 50% est prélevé indépendamment sur chacune des deux voies du préleveur. Le dispositif de génération d'air purifié ne permettant pas de produire un gaz totalement exempt de COV, la contamination initiale de cet air devra être mesurée. Pour cette raison, un prélèvement sera réalisé de façon simultanée aux prélèvements par préleveur, au moyen d'un dispositif de prélèvement manuel (un montage composé d'une pompe et d'un RDM sera utilisé), à un débit identique.

Enfin, afin de s'affranchir de toute interférence liée à la canne de prélèvement ou à tout autre élément du dispositif, le circuit fluide utilisé sera commun aux deux systèmes de prélèvement (système de référence et préleveur). Un schéma du montage est présenté en figure II- 16.

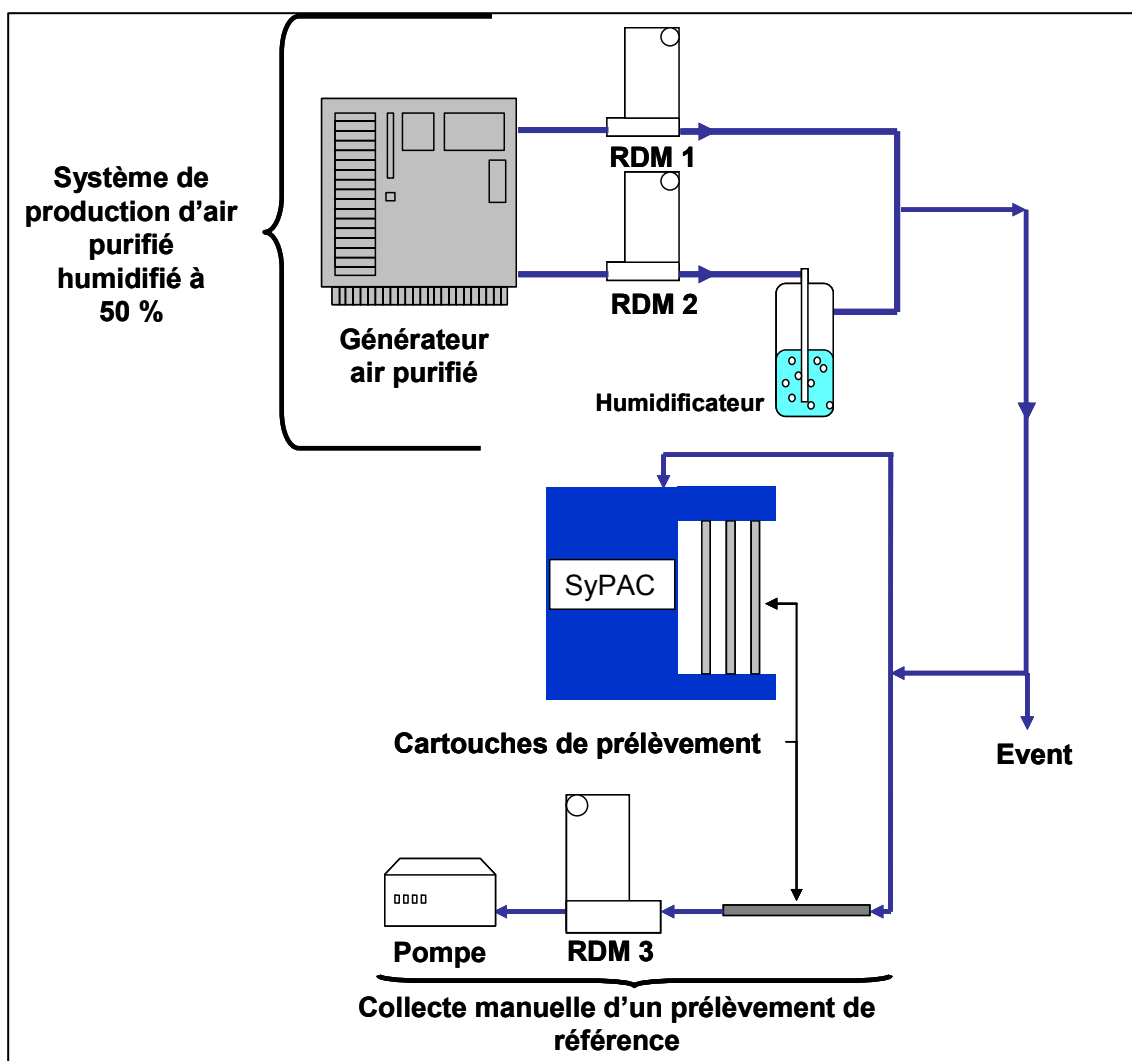


Figure II-16 : Schéma de montage expérimental pour un test de non contamination par le préleveur

Afin d'obtenir des résultats significatifs pour l'ensemble du système, il est nécessaire de réaliser un nombre minimal de 5 tests pour chacune des deux voies du préleveur. La comparaison des résultats obtenus pour le prélèvement réalisé à l'aide du préleveur et le prélèvement manuel doivent donner des résultats similaires. Si des pics anormaux

apparaissent sur le prélèvement réalisé par le préleveur, alors celui-ci est contaminé et doit être nettoyé.

### **Non rétention des composés par le dispositif**

Il s'agit cette fois de vérifier qu'aucun artefact négatif ne sera généré par le préleveur, c'est-à-dire qu'il ne retient pas les composés prélevés. Pour vérifier ce paramètre, il convient de réaliser des prélèvements idéalement d'une matrice gazeuse contenant des niveaux connus des composés que l'on souhaite mesurer, ou à défaut d'air ambiant, de façon simultanée au moyen du préleveur et au moyen du système de référence. Les précautions à prendre sont les mêmes que présentées précédemment. Une cartouche de référence sera donc collectée simultanément à l'échantillonnage par préleveur, en utilisant la même ligne de prélèvement.

Une fois encore, les deux dispositifs doivent donner des résultats similaires. Si une perte significative est observée pour un composé sur les prélèvements réalisés au moyen du préleveur, alors un phénomène de rétention est à craindre.

### **Conditions de réalisation des tests**

Les conditions de prélèvement devant être les plus proches possibles des conditions qui seront rencontrées sur le terrain, des prélèvements de 4 heures, à un débit de  $1,5\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  ont été réalisés, précédés d'une purge de 30 min. Un scrubber d'ozone ainsi qu'un filtre, identiques à ceux habituellement utilisés sur le terrain, ont également été ajoutés au système de prélèvement.

Lors de chaque test, deux séries de prélèvements ont été effectués sur chaque emplacement de chacune des deux voies ; de sorte que 12 prélèvements ont été collectés au total. Afin de tenir compte de la disparité pouvant exister entre deux cartouches Sep-Pak d'un même lot, deux prélèvements de référence ont été collectés manuellement pour chaque prélèvement par préleveur. La moyenne des résultats obtenus pour ces deux échantillons servira de valeur de référence.

Le même dispositif a été utilisé pour l'ensemble des tests. Deux séries de tests, comprenant tout d'abord des prélèvements d'air purifié, puis des prélèvements d'air extérieur (à défaut de matrice étalon gazeuse fiable pour les composés carbonylés) ont été réalisés.

### 2.3.2. Résultats des tests

#### Variabilité des résultats obtenus pour les cartouches de référence :

Le tableau II-1 présente les écarts relevés entre les 2 cartouches de référence pour l'ensemble des tests réalisés (prélèvement d'air purifié et d'air ambiant confondus). Cet écart correspond à la différence entre les valeurs observées sur la cartouche A et la cartouche B.

**Tableau II-1 : Ecart relevés entre les masses ( $\mu\text{g}$ ) de composés relevés sur les deux cartouches de référence pour l'ensemble des tests effectués – significativité au regard des niveaux mesurés**

Composé	Ecart calculé lors des tests						Ecart relatif au niveau mesuré par MERA (%)	
	Test Air purifié		Test Air ambiant		Bilan des tests		Aout	Janvier
	min	max	min	max	min	max		
Formaldéhyde	-0,068	0,051	-0,088	0,093	-0,088	0,093	0,235	1,041
Acétaldéhyde	-0,029	0,019	-0,102	0,074	-0,102	0,074	0,003	0,011
Acétone	-0,086	0,075	-0,111	0,279	-0,111	0,279	0,980	3,592
Acroleine	-0,104	0,004	-0,093	0,029	-0,104	0,029		
Propanal	-0,014	0,046	-0,075	0,046	-0,075	0,046	0,456	1,860
Butanal + Isobutanal	-0,005	0,009	-0,047	0,013	-0,047	0,013	0,286	1,374
Benzaldéhyde	-0,007	0,007	-0,044	0,037	-0,044	0,037	0,213	0,957
Glyoxal	-0,017	0,010	-0,022	0,027	-0,022	0,027	0,275	1,059
Pentanal + O-tolualdéhyde	0,000	0,005	-0,030	0,026	-0,030	0,026		
Méthylglyoxal	-0,021	0,022	-0,104	0,160	-0,104	0,160	1,005	3,922
Hexanal	-0,012	0,018	-0,011	0,011	-0,012	0,018	0,361	1,638

sur le réseau MERA (station Peyrusse-Vieille) en 2006

Une dispersion similaire des écarts peut être observée pour les tests menés en air extérieur et en air purifié. La dispersion des résultats est plus importante pour le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone. Ces trois composés sont les principaux contaminants trouvés sur les cartouches vierges. Une telle distribution n'a donc rien de surprenant.

L'écart entre les deux cartouches de référence se maintient entre des valeurs de  $\pm 0.1\mu\text{g}$ , à quelques exceptions près. En l'absence de toute contamination ou rétention de composé par le préleveur, on peut s'attendre à une distribution similaire de l'écart entre les cartouches de référence et les cartouches du préleveur.

Cet écart, inhérent à la contamination des cartouches avant même un prélèvement ne représente pas un obstacle à la mesure des composés carbonylés en milieu rural de fond, en dépit des faibles concentrations observées en ce type de milieu, comme le montrent les dernières colonnes du tableau. En effet, il a été calculé que cette contamination initiale ne

représente que 1 % (valeurs estivales) à 3,5% (valeurs hivernales) des niveaux de composés mesurés dans le cadre du réseau MERA. Une telle distribution saisonnière de la significativité de ces résultats demeure cohérente, puisque des niveaux de composés carbonylés nettement inférieurs sont usuellement observés en hiver.

### **Analyse des résultats des tests**

Pour chaque test, l'écart entre les concentrations ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) relevées sur les cartouches du préleveur et la valeur de référence a été calculé. L'étude de l'évolution de cet écart permet la mise en évidence d'éventuels artefacts consécutifs à l'utilisation du préleveur. Un important écart positif sera le signe d'une contamination apportée par le préleveur lui-même. Si un artefact négatif apparaît, il s'agira d'une rétention de composé par le système.

Sachant qu'une certaine variabilité, inhérente aux cartouches de prélèvement elles-mêmes, ne peut être écartée, nous considérerons que l'écart entre les cartouches préleveur et les cartouches de référence est significatif lorsqu'il excédera les écarts minimaux et maximaux observés entre les cartouches de référence. Les résultats des tests de prélèvement d'air purifié et d'air ambiant sont présentés sous forme de graphiques, figures II-17 et II-18.

### **Résultats des prélèvements d'air purifié**

La figure II-17 présente les résultats obtenus, respectivement sur les voies A et B. Les croix marquent les écarts maximaux observés précédemment (table II-1) entre les cartouches de référence.

L'étude de ce graphique montre clairement que l'écart entre cartouches de référence et les cartouches préleveur reste toujours inférieur à l'écart maximal relevé entre les cartouches de références elles-mêmes. Les niveaux de concentration relevés sur les cartouches préleveur sont donc parfaitement comparables aux niveaux des cartouches de référence : aucune contamination n'est apportée par le préleveur.

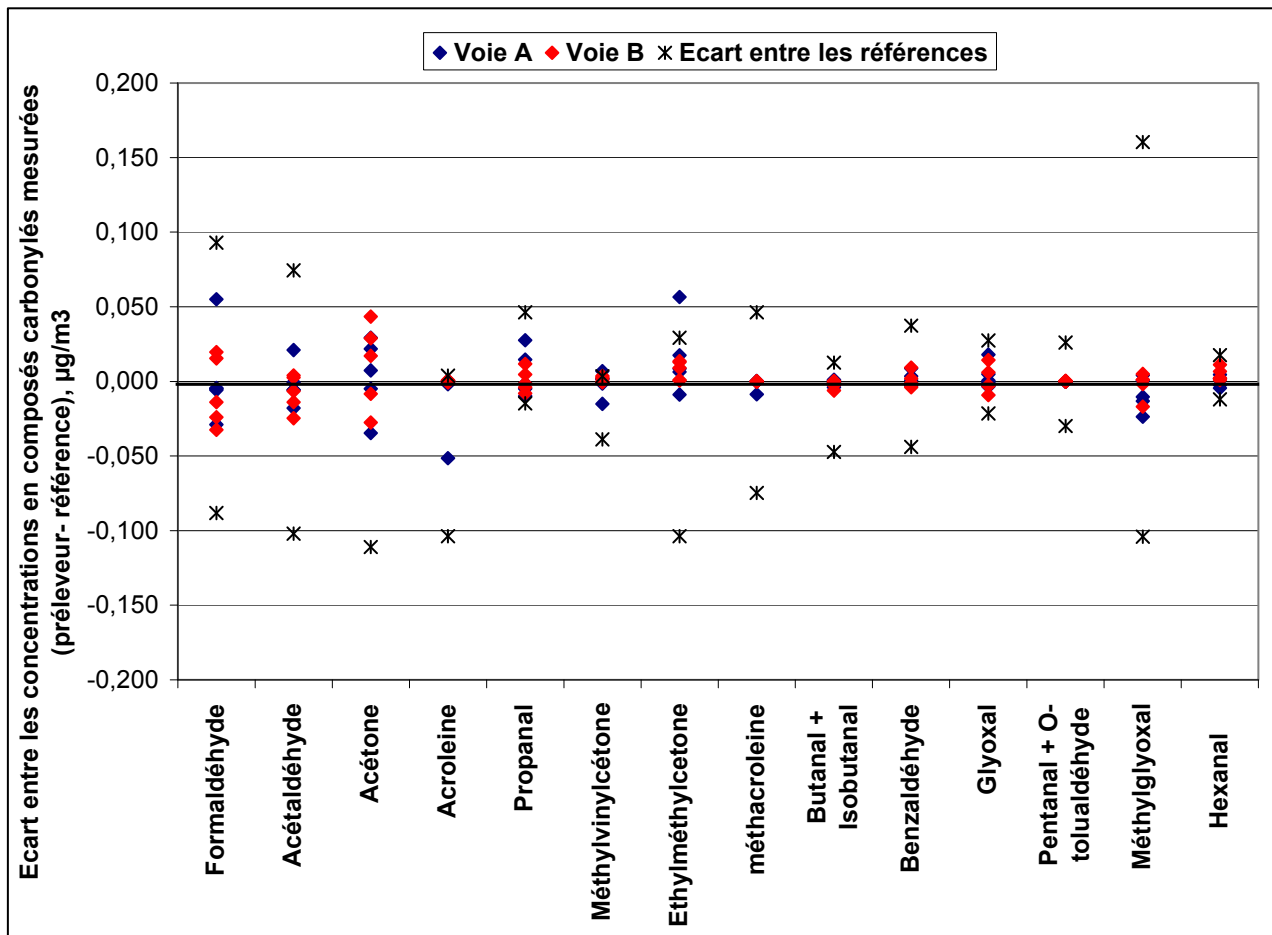


Figure II-17 : Ecart relevé entre les concentrations mesurées sur les cartouches de référence et sur les cartouches préleveur, comparé à l'écart maximal existant entre les cartouches de référence

### Résultats des tests de prélèvements en air extérieur

Les résultats de ces tests sont présentés figure II-18. On constate encore une fois que l'écart observé entre les cartouches de référence et les cartouches préleveur reste comparable à l'écart maximal existant entre les cartouches de référence pour l'ensemble des composés, à l'exception du formaldéhyde.

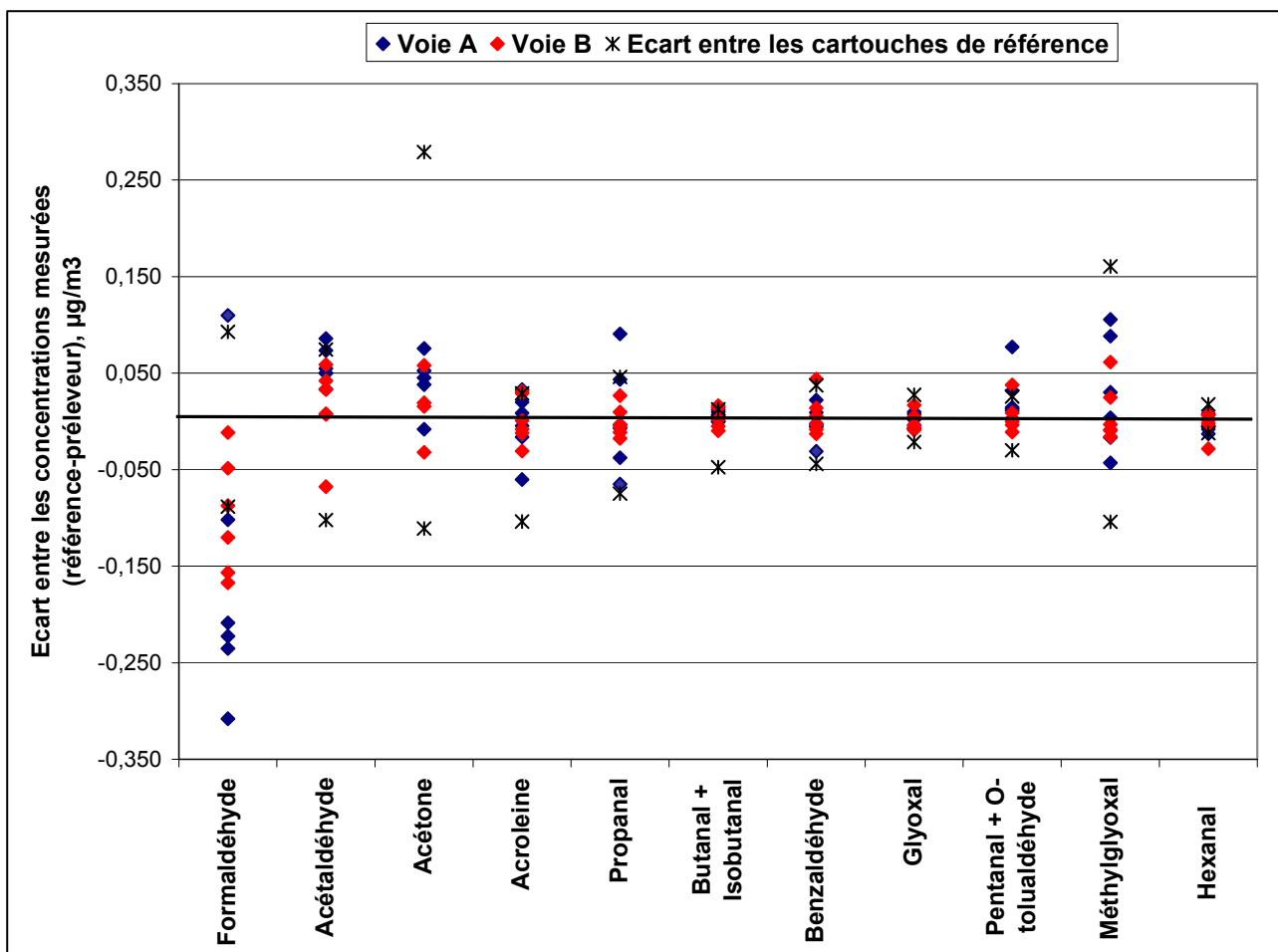


Figure II-18 : Etude de l'écart calculé entre les cartouches de référence et les cartouches préleveur lors des prélèvements réalisés en air extérieur

En effet, l'écart calculé pour ce composé présente une dispersion importante, surtout vers les valeurs négatives. Ceci signifie que les niveaux de formaldéhyde relevés sur les cartouches préleveur sont significativement plus bas que sur les cartouches de référence : il y a une rétention sélective de ce composé par le préleveur. Un écart négatif significativement plus important est obtenu pour les cartouches prélevées sur la voie A que les cartouches prélevées sur la voie B.

Lors de la prise en main de l'appareil, la présence de résidus dans les tubulures et les différents emplacements d'insertion des rampes avait pu être observée. Le nettoyage de l'ensemble du circuit fluide de l'appareil (tubulures et électrovannes) a ici permis de résoudre le problème.

### **Homogénéité des résultats obtenus pour chaque voie**

Chacun des différents emplacements des deux voies ont été utilisés lors de ces tests, afin de révéler une éventuelle disparité (cf. paragraphe 2.3.1. précédent).

Les résultats obtenus pour chacun d'eux demeurent parfaitement comparables pour chacune des deux voies, aussi bien pour les prélèvements d'air extérieur que pour les prélèvements d'air purifié. En dépit de disparités entre les deux voies, leurs emplacements respectifs demeurent équivalents.

### **2.4. Conclusion sur la méthode de mesure des composés carbonylés**

Les différents tests menés ici ont permis de mettre à l'épreuve les performances du préleveur SyPAC de TERA-Environnement. Cet instrument s'est avéré fiable et à même de réaliser des prélèvements avec précision. Une analyse critique de l'appareil a en outre été effectuée, en vue d'améliorer le dispositif. Une nouvelle version du SyPAC a ainsi été développée, dotée de pompes plus performantes et muni d'électrovannes et de RDM plus robustes pour un usage de terrain.

Le préleveur SASS-TERA s'est avéré parfaitement compatible avec les prélèvements de composés carbonylés suivant le protocole établi par le dispositif MERA. La méthode ainsi validée pourra être utilisée pour la mesure de composés carbonylés à faibles teneurs, en milieu rural de fond (cf. chapitre 3 et 4) ou en milieu industriel à atmosphère contrôlée (type salle-blanche). Toutefois, avant d'envisager de pouvoir utiliser un tel dispositif dans le cadre de l'observatoire MERA lui-même, des tests de fonctionnement en stations seront nécessaires.



### **3. Développement d'une méthode de mesure par prélèvement actif pour 6 monoterpènes, 6 aldehydes linéaires de C<sub>6</sub> à C<sub>11</sub>, 8 alcanes linéaires de C<sub>9</sub> à C<sub>16</sub> et 5 composés aromatiques**

Différentes études ont montré que les composés biogéniques (monoterpènes), de même que les composés carbonylés à longue chaîne et les alcanes linéaires de plus de neuf atomes de carbones, sont profondément impliqués dans les processus de formation des AOS. L'étude de ces composés est donc d'importance pour une meilleure compréhension de la chimie atmosphérique (cf. chapitre 1). Cependant, étant difficilement mesurables à de faibles niveaux, ils demeurent encore peu étudiés ; et leurs niveaux ambiants en milieu rural de fond tout comme leurs évolutions diurnes et les mécanismes de transports qui leur sont associés demeurent méconnus.

Des méthodes de mesures ont été développées pour l'étude de certains de ces composés, mais aucune ne permet le prélèvement de l'ensemble de ces espèces cibles à des niveaux suffisamment bas pour permettre leur étude en zone rurale. Une méthode de prélèvement spécifique a donc été développée.

Elle repose sur le prélèvement actif de ces composés sur des cartouches d'adsorbants, choisis en raison de leur capacité d'adsorption qui les rend compatibles avec les composés ciblés. Il s'agit de cartouches double-lit, composées de quantités égales de carbopack B et C, fabriquées par les laboratoires Supelco<sup>®</sup>. Les tests menés sur ces cartouches ont montré leur parfaite efficacité pour des prélèvements de plus de 120L (10h de prélèvement à 200mL.min<sup>-1</sup>) avec une humidité relative de 75%, sans risque de perçage, notamment pour les COV les plus légers testés tels que le toluène ou l'hexanal.

Les prélèvements sont réalisés au moyen du préleveur SyPAC de TERA-Environnement, dont les performances métrologiques ont déjà été démontrées (cf. paragraphe 2.2. de ce chapitre).

Les tests de prélèvement d'une matrice étalon générée de façon dynamique ont montré un important impact de l'ozone sur les prélèvements. L'adjonction d'un scrubber d'ozone capable d'éviter cet impact sans affecter le prélèvement des composés ciblés s'est donc avérée nécessaire. Le dispositif choisi est constitué d'un ensemble de grilles de cuivre imprégnées de dioxyde de manganèse assemblées en cylindre (Scrubber industriel développée par THERMO<sup>®</sup> et commercialisée par Megatech<sup>®</sup>). En effet, des études passées avaient montré

que ce type de dispositif est le mieux adapté à la mesure des monoterpènes (Helmig et al., 1997, Hoffmann et al., 1995). Les tests menés avec ce scrubber ont prouvé son efficacité et sa compatibilité avec les composés ciblés. Toutefois, un conditionnement du scrubber par 12h de balayage avec de l'air humide est indispensable à son bon fonctionnement. De plus, il ne permet pas la mesure de composés dans une atmosphère sèche (humidité relative minimale de 50 % nécessaire).

Les performances de la méthode ont ensuite été établies. Ainsi, il a été montré que ce dispositif permet la collecte d'échantillons avec une bonne répétabilité (de 1% pour le toluène à 15 % pour l'heptanal – calcul pour le prélèvement d'un étalon humidifié à 50 %) ; et ce même pour des composés à de faibles teneurs (limites de détection allant de 2ppt pour le camphène à 13ppt pour l'octanal), compatibles avec des mesures en milieu rural de fond. Les échantillons collectés doivent être conservés au froid (température de 4°C nécessaire) et analysés dans les 30 jours suivant leur collecte.

Cette méthode de mesure a été valorisée d'une part lors d'une présentation sous forme de poster au congrès EUROANALYSIS 2009 (Innsbruck, Autriche, 6-10 septembre 2009 – cf. annexe 10). D'autre part, elle a fait l'objet d'un article scientifique paru dans *Journal of Environmental Monitoring* en 2011 (*J. Environ. Monit.*, **2011**, **13** (4), **983 – 990** ; cf. annexe 12).

# Development of a sampling method for the simultaneous monitoring of straight-chain alkanes, straight-chain saturated carbonyl compounds and monoterpenes in remote areas

Anaïs Detournay<sup>1,2,3</sup>, Stéphane Sauvage<sup>1,2\*</sup>, Nadine Locoge<sup>1,2</sup>, Vincent Gaudion<sup>1,2</sup>, Thierry Leonardis<sup>1,2</sup>, Isabelle Fronval<sup>1,2</sup>, Pascal Kaluzny<sup>3</sup>, Jean-Claude Galloo<sup>1,2</sup>

\*corresponding author: phone: (+0033)3 27 71 26 16; mail: [stephane.sauvage@mines-douai.fr](mailto:stephane.sauvage@mines-douai.fr)

1 : Université de Lille Nord de France, F-59000 Lille, France

2 : Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement, 941 rue Charles Bourseul, 59500 Douai, France

3 : TERA-ENVIRONNEMENT, 628 rue Charles De Gaulle, 38926 Crolles, France

## Impact Statement

Recent studies have shown that biogenic compounds (monoterpenes), straight-chain alkanes and straight-chain saturated aldehydes are deeply involved in the formation processes of SOAs, which have been proved to be harmful for both environment and human health. However, because these species are difficult to measure at trace levels, little is known about their ambient levels or diurnal evolution, in particular in remote areas.

This paper focuses on laboratory test results for the validation of an accurate and highly sensitive sampling method, allowing the measurement of 25 species of interest. This method has been successfully used during two intensive measurement campaigns in remote areas.

## Abstract

Studies have shown that biogenic compounds, long chain secondary compounds and long lifetime anthropogenic compounds are involved in the formation of organic aerosols in both polluted areas and remote places. This work aim at developing an active sampling method to monitor these compounds (*i.e.* 6 straight-chain saturated aldehydes from C6 to C11; 8 straight-chain alkanes from C9 to C16; 6 monoterpenes:  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, camphene, limonene,  $\alpha$ -terpinene, &  $\gamma$ -terpinene; and 5 aromatic compounds: toluene, ethylbenzene, meta-, para- and ortho-xylenes) in remote areas. Samples are collected onto multi-bed sorbent cartridges at 200mL.min<sup>-1</sup>, using the automatic sampler SyPAC (TERA-

Environnement, Crolles, France). No breakthrough was observed for sampling volumes up to 120L (standard mixture at ambient temperature, with a relative humidity of 75%). As ozone has been shown to alter the sampling (losses of 90% of aldehydes and up to 95% of terpenes were observed), the addition of a conditioned manganese dioxide (MnO<sub>2</sub>) scrubber to the system has been validated (full recovery of the damaged compounds for a standard mixture at 50% relative humidity - RH). Samples are first thermodesorbed and then analysed by GC/FID/MS. This method allows suitable detection limits (from 2ppt for camphene to 13ppt for octanal – 36L sampled), and reproducibility (from 1% for toluene to 22% for heptanal). It has been successfully used to determine the diurnal variation of the target compounds (six 3h samples a day) during winter and summer measurement campaigns at a remote site in the south of France.

### **Key Words**

Active sampling method – Ambient OVOCs – Biogenic hydrocarbons - Ozone scrubber – Rural atmosphere

## I. Introduction:

Volatile Organic Compounds (VOCs) are emitted in the atmosphere from both anthropogenic and biogenic sources. They are further oxidized by reactions with ozone,  $\bullet\text{OH}$  radicals during daytime and  $\text{NO}_3$  radicals at night [1], leading to the formation of secondary species including ozone, oxygenated VOCs (OVOCs), and Secondary Organic Aerosols (SOAs). Those secondary species are known to be noxious for health [2, 3]; SOAs can furthermore act as substrate for heterogeneous reactions and affect tropospheric chemistry [4].

Those reactions take place on various space and time scales. High reactivity compounds react close to their source areas, whereas low reactivity ones can be transferred onto long distances [5]. Significant concentrations of primary compounds, secondary species and SOAs can then be measured in remote places [6 - 8].

Biogenic VOCs (BVOCs) represent the most important part of the VOCs present in the atmosphere, with a contribution of 90% to the global VOC emissions [9-11]. BVOCs constitute a heterogeneous compound class made up of a wide range of reactive volatile hydrocarbons, including monoterpenes ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ), which represent 25% of all the BVOCs emitted worldwide [11]. They play a significant role in atmospheric chemistry, in particular in the formation of tropospheric ozone at high light intensities and temperatures, in the presence of  $\text{NO}_x$  [12-14] and are also involved in the formation of SOAs [6, 15, 16].

Anthropogenic compounds with a long lifetime in the atmosphere are also well represented in remote areas [7]. Among them, straight-chain alkanes from C8 to C17, produced from anthropogenic sources in industrial and urban areas, are slowly oxidized, mainly by  $\bullet\text{OH}$  radicals. These processes lead to the formation of reactive secondary compounds, such as straight-chain saturated carbonyl compounds, and then to the formation of SOA [17, 18].

Carbonyl compounds are primarily produced both by biogenic and anthropogenic sources [10, 19, 20]. They are also typical secondary compounds, resulting from oxidation processes of VOCs in the troposphere [17]. Carbonyl compounds from C1 to C6 have long been studied in remote areas in order to better understand photochemical processes [8, 21-24]. Carbonyl compounds from C7 to C11 are less studied, mainly because of the lack of an efficient measurement method. They are nevertheless known degradation products of straight-chain alkanes and terpenes, and deeply involved in SOA formation [18].

The simultaneous study of those three classes of compounds is thus necessary for a better knowledge of atmospheric chemical processes [25].

Various techniques have already been developed for the monitoring of VOCs in the environment. On-line devices allow the simultaneous sampling and analysis of ambient air samples and are therefore generally used to study the temporal variation of compounds. Gas Chromatography (GC) and Proton Transfer Reaction – Mass Spectrometry (PTR-MS) techniques have been successfully used during field campaigns for the measurement of terpenes [26, 27], or oxygenated compounds [28, 29]. However, they require heavy and expensive equipment, and are therefore difficult to set up during field campaigns.

As an alternative, off-line measurement methods can be used, by sampling with canister or sorbent cartridges. The canister method collects air samples directly in evacuated stainless steel canisters lined with fused silica. However recovery tests have shown poor results for oxygenated compounds and terpenes [30], with up to 60% of losses eight days after sampling.

Sorbent cartridge techniques allow to preconcentrate VOCs from a large volume of air, and consequently to measure low levels of compounds [31]. Two different collection methods exist. The passive sampling method, which allows the collection of samples without any power supply, is often used during field studies to determine the spatial distribution of a compound [32 – 34]. However, this method requires long exposure times (from 8 hours to several days [35]). Furthermore, the sampling flow rates must be estimated for each compound, so only a few species can be measured at a time. They can also be influenced by environmental conditions, leading to higher measurement uncertainties. On the opposite, the active sampling method, which requires shorter collection times (from 30 minutes to a few hours – [36 - 38]), enables to follow the diurnal evolution of the target compounds. The same sampling flow rate applies for all the target species, so a wider panel of compounds can be simultaneously measured. It is also less influenced by environmental parameters, leading to lower measurement uncertainties.

Active sampling on sorbent cartridges coupled with thermodesorption/GC-analysis has long been used for the measurement of terpenes [36, 37, 39, 40], aromatic compounds [35, 41], or straight chain alkanes [37]. Besides, new kinds of sorbents are now available, which have been successfully used for the detection and quantification of high levels of oxygenated compounds, such as carbonyl compounds [38, 42]. However, those existing methods have never been used for the simultaneous sampling and quantification of all of the compounds

studied here. Moreover, some of those previous works [38, 42] were carried out only in urban or industrial areas, where high levels of compounds are usually found (from 1ppb to 100ppb). Considering ambient levels usually encountered in rural measurement sites (from 10 ppt to 1 ppb [7]), detection limits will have to be precisely evaluated.

The aim of the present work is to develop a new sampling method allowing the detection and quantification of 25 compounds, including 6 carbonyl compounds from C6 to C11, 8 straight-chain alkanes from C9 to C16, 6 monoterpenes ( $\alpha$ -Pinene,  $\beta$ -Pinene,  $\alpha$ -Terpinene,  $\gamma$ -Terpinene, Limonene and Camphene) and 5 aromatic compounds (Toluene, Ethylbenzene; Meta, Para and Ortho Xylene), in remote areas. It focuses on method validation, regarding several parameters such as sorbent choice, sampling flow rate, humidity, temperature, breakthrough, analyte stability during storage, and potential interference from ozone.

## **II. Materials and methods**

### **Sampling method**

#### **Choice of cartridge adsorbents**

Since the present work aims at measuring of a wide range of compounds (from C6 to C16, including oxygenated compounds), multibed sorbent cartridges has been necessary. Considering the known properties of the different existing adsorbents, graphitised carbons seemed well adapted [31].

The selected multiadsorbent cartridges were composed of 200 mg of carbopack C and 200 mg of carbopack B purchased from Perkin-Elmer® (carbotrap™ 202). The sampling flow was oriented from carbopack C (moderately strong carbon adsorbent, specific surface area of  $10\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) to carbopack B (stronger adsorbent, specific surface area of  $100\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ), with a reversed flow during thermal desorption.

The cartridges were conditioned before use, under a temperature of  $250^\circ\text{C}$  progressively increasing to  $350^\circ\text{C}$  during 24 hours and a purified air flow of  $10\text{mL}.\text{min}^{-1}$ , using an adsorbent thermal regenerator RTA (Régénérateur d'Adsorbant Thermique, TERA-Environnement, Crolles, France). The mass of compounds after conditioning are ranged between  $0.1\text{ng} \pm 0.02\text{ng}$  for tridecane to  $(2.9 \pm 0.6) \text{ng}$  for undecanal.

#### **Sampling module**

Samples were collected using a SyPAC (SYstème de Prélèvement Automatique Compact – *i.e.* Compact Automatic Sampling SYstem), developed by TERA Environnement (Crolles, France). This 6-channel module is composed of a pump and a Mass Flow Controller (MFC), allowing the collection of samples with determined flow rates, ranging between 10 and 200mL.min<sup>-1</sup>. It can be programmed in order to perform sampling sequences. Air flow and sampling volume are continuously recorded throughout the sampling. Cartridges are isolated before and after sampling by two solenoid valves.

The sampler performances have been checked using a standard flowmeter (DRYCAL DC-Lite®, developed by BIOS international, Butler, USA). The sampling flow is accurate within 2.5% (maximal bias observed). The repeatability is better than 0.3% at 200mL.min<sup>-1</sup>. The sampling flow is stable, as maximal variation observed during a 4-hour sampling is 3.1%.

### **Choice of an ozone scrubber**

While some authors consider the influence of ozone on terpenes sampling as significant and recommend the use of an ozone scrubber [43], other studies states that ozone does not interfere significantly [36]. For carbonyl compounds, several studies have revealed the presence of negative artefacts in the presence of ozone [44 - 46], so the use of an adapted scrubber is recommended. Considering the poor reactivity of straight-chain alkanes with ozone [17] few effects are expected for their sampling.

First, the effect of ozone on the target compounds was evaluated; eventually, an ozone scrubber was added and its impact observed. This device has to be selected with care, as it could induce positive or negative artefacts. Scrubbers consisting in a potassium iodide coated copper denuder are mostly used to measure carbonyls compounds. However, they can interfere with the measurement of terpenes by inducing the formation of species identified as carbonyl compounds by mass spectrometry [47 and references therein], making them incompatible with the target compounds. According to the literature, ozone scrubbers mostly used for the measurement of terpenes are MnO<sub>2</sub> coated scrubbers; among various supports tested, copper nest present better compromise [47, 48]. This kind of scrubber is known to have effects on light oxygenated compounds (from C1 to C6 – [47]), but no data are available regarding to its impact on heavier compounds, such as C6 to C11 carbonyls. A commercialized scrubber produced by THERMO has been selected. It is composed of 12 copper nests impregnated with MnO<sub>2</sub> and assembled in a cylinder, equipped with 2 inlet and



outlet particles filter. More information on the efficiency and the impact of this scrubber on the sampling is presented in the Results and discussion section.

### **Analytical process**

Sample analysis is carried out using a thermodesorption coupled with GC/FID-MS analysis (ATD-Turbomatrix, Perkin-Elmer®, coupled to a Trace GC and a Trace DSQ, Thermo-Finnigan®). Cartridges are thermodesorbed at 350°C during 15 minutes with a helium flow of 20mL.min<sup>-1</sup>, and the sample is focused on a trap filled with carbopack B and cooled at 9°C. This trap is then thermodesorbed at 350°C, and the sample injected onto the chromatograph with a split flow of 10mL.min<sup>-1</sup>.

Compound separation is performed on a RTX-1 column (Restek®), with a two step temperature program. The initial temperature of 35°C held constant for 10 minutes, with a first increase to 140°C at a 4°C.min<sup>-1</sup> rate, and a second to 280°C with at a 15°C min<sup>-1</sup> rate. This final temperature is held during 10 minutes. The separated compounds are then split into a Mass Spectrometry detector (MS - 1/10 of the flow) to be identified precisely, and a Flam Ionisation Detector (FID; 9/10 of the flow) to quantify them. A specific calibration method allows for the quantification of each compound detected.

### **Standard gas generation**

#### **Calibration method**

Calibration is performed by analyzing conditioned cartridges doped with known masses of each compound. Standard solutions containing each target compound have been gravimetrically prepared by diluting pure compounds (purity above 99.5%; terpenes were purchased from Sigma-Aldrich and the additional compounds, including solvents, from Supelco) into cyclohexane. A 1µL aliquot of each standard solution has been vaporized in a heated injector at 300°C. A fused silica capillary heated at 280°C allows the transfer of the gaseous mixture onto a conditioned cartridge using a helium flux with a flow rate of 100mL.min<sup>-1</sup>. The cartridge is then analyzed with the aforementioned analysis method, in order to plot a calibration curve for each compound.

### **Production of a standard atmosphere**

Environmental parameters, such as relative humidity and ozone level, are likely to influence the sampling. Tests have been conducted using an apparatus allowing the continuous production of various standard gaseous mixtures (*cf.* Figure 1). Briefly, a standard solution is gravimetrically prepared and put into a vase, maintained under constant pressure

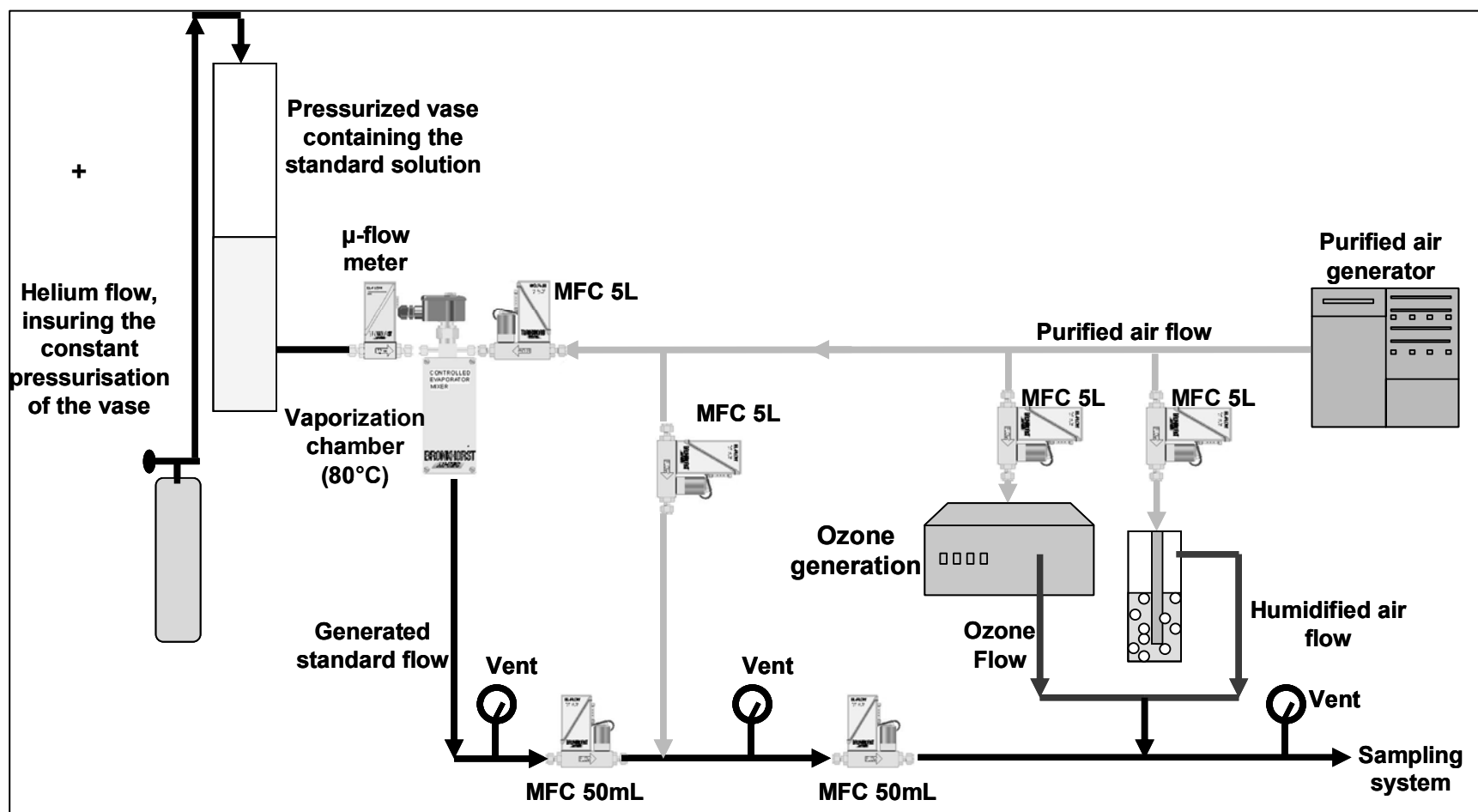


Figure 1: The standard mixture generation system

by helium. A liquid  $\mu$ -flow meter (Bronkorst High-Tech) allows the injection of a constant and regulated flow of liquid into the vaporization chamber heated at 80°C; where it is mixed with purified air. The out coming mixture is again diluted twice with purified air. All the air flows of the system are regulated by Mass Flow Controllers (MFC)

This system enables the generation of a mixture of compounds, with levels ranged between 100ppt and 100ppb. Humidified air can be added at the last dilution stage of the system. Measures have shown that a 2L.min<sup>-1</sup> purified air stream going through a humidifier containing 250mL of demineralised water with an ambient temperature of 24°C can be saturated with water (relative humidity ranging between 95% and 100%). This humidity saturated air stream is then diluted with a dry purified air stream in order to obtain different relative humidity (0%, 25%, 50%, and 75%). An ozone generator has also been integrated in the generation system, which allows reaching a level of 180ppb of ozone (i.e. twice the French population alarm threshold).

To insure the generation of constant levels, the standard mixture must include only miscible compounds. Therefore, two distinct standard mixtures have been successively tested. The first one, called “light compound mixture”, is composed of a representative panel of the lightest aimed compounds (hexanal and heptanal, limonene and  $\alpha$ -pinene, and nonane), which are among the most reactive of the aimed compounds. They are therefore more susceptible to be depleted by ambient oxidant, especially ozone, or impacted by humidity. Furthermore, carbonyl compounds are known to be depleted by light or ambient temperature exposure [12] [17], and are then more likely to be damaged during storage. The second one, called “heavy compound mixture”, is composed of the heaviest of the target compounds (undecane, dodecane, tridecane, tetradecane, and hexadecane), which, although far less reactive [17], are prone to be retained on the sampling system, especially on the selected scrubber. Toluene, a non polar compound known to be stable on adsorbent cartridge [44], has been added to both mixtures for quality-insurance purpose.

### III. Results and discussion

#### Validation of the sampling parameters

##### Safe sampling volume

The breakthrough volume is the volume of gas that causes a compound to migrate through one gram of adsorbent, at a specific temperature [49]. The breakthrough volume enables to estimate the safe sampling volume of a compound, *i.e.* the volume that can be

sampled with 100% efficient capture, using a certain adsorbent mass at a specific sampling temperature. This volume is determined by sampling increasing volumes of a standard mixture of gases at a given concentration. Peak areas versus sampling volume are then plotted for each compound of the mixture. The curve remains linear up to breakthrough volume where a plateau can be observed.

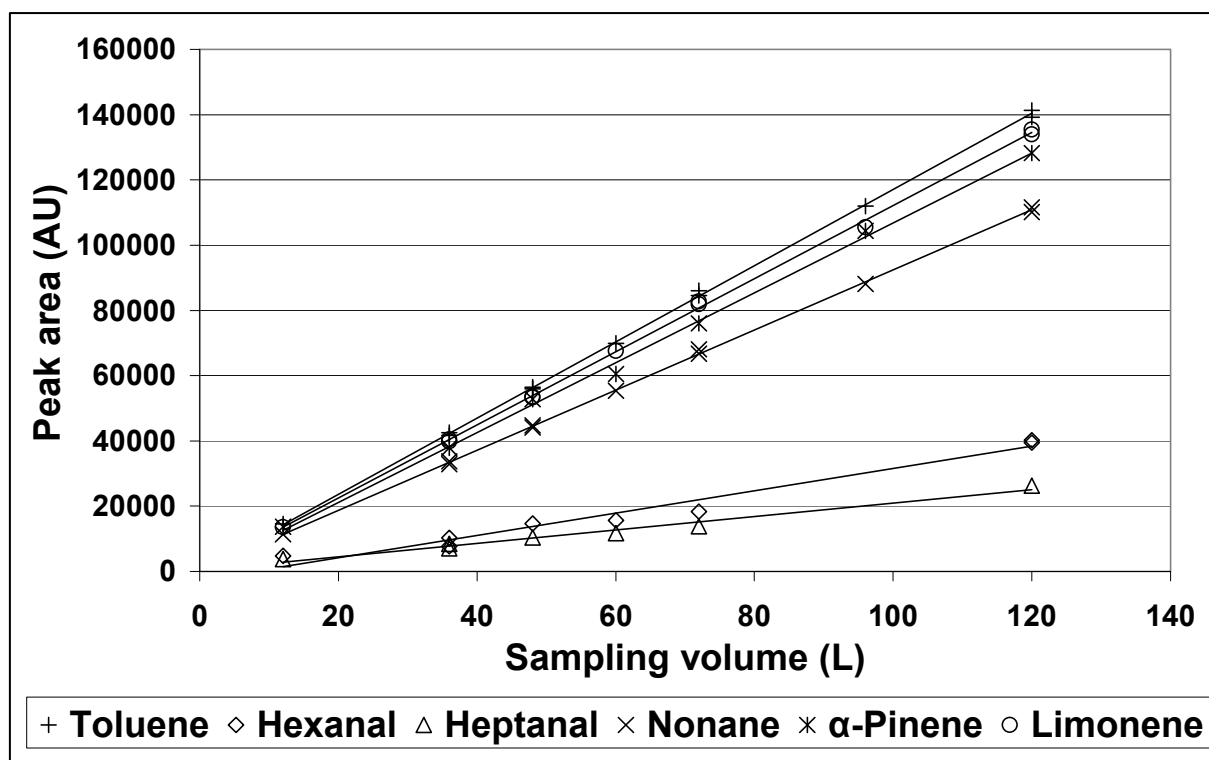


Figure 2: Evaluation of the safe sampling volume (75% RH; Sampling flow of 200mL.min<sup>-1</sup>)

As the lightest compounds are expected to be the first to breakthrough from the adsorbent [28 - 49], this test has been conducted using the light compound standard mixture with a relative humidity (RH) of 75% and at ambient temperature (between 20 and 23°C), in order to reproduce conditions close to those encountered during field studies. Results (cf. Figure 2) showed that no breakthrough was observed for a sampling volume up to 120L (*i.e.* 10hours of sampling at 200mL.min<sup>-1</sup>), indicating that it is possible to get a 100% efficient capture rate for the collection of important sampling volumes.

### Influence of ozone and efficiency of the selected ozone scrubber

The impact of ozone on the target compounds has been determined by sampling of the two standard mixtures at 50% RH, with the addition of ozone (180ppb). This test confirmed a high impact for both carbonyl compounds (losses up to 90% for hexanal) and terpenes (<sup>^</sup>95% loss). A significant impact also appears for toluene (34% loss) and straight-chain alkanes (from 30% for nonane to 16% loss for hexadecane). An ozone scrubber was therefore required.

Since a scrubber is susceptible to cause the formation of a negative artefact (trapping of some of the target compounds), two series of 6 samples were collected, first without and then with a scrubber. Both standard mixtures were tested 50% RH and without ozone. The sampling performed without scrubber permits to calculate a reference value (mean of six consecutive measures), to compare with those obtained with a scrubber.

As shown on Figure 3 (example of the dodecane), the addition of the scrubber first led to an important loss of the target compounds. Then, the level of compound measured on the five subsequent cartridges increased progressively to reach a value comparable to the measurement without scrubber. This result can be interpreted as a passivation phenomenon, which lasts 4hours for dodecane (*cf.* Figure 3) up to 12 hours for hexadecane.

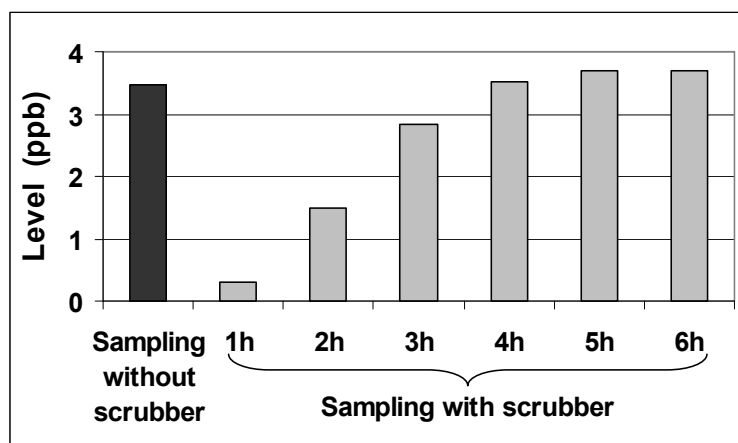


Figure 3: Passivation of the ozone scrubber, sampling of dodecane

The same test has thus been carried out after 12 hours of scrubber conditioning. As shown on Figures 4a and 4b, there was no more significant variation between the results obtained with and without scrubber, for all of the tested compounds, meaning that the conditioned scrubber did not induce the formation of negative nor positive artefact anymore. As a result, a 12 hour conditioning of the sampling system by blowing ambient air or purified

air at 50% RH is recommended before starting a field campaign. In the present work, the scrubber was conditioned before each experiment.

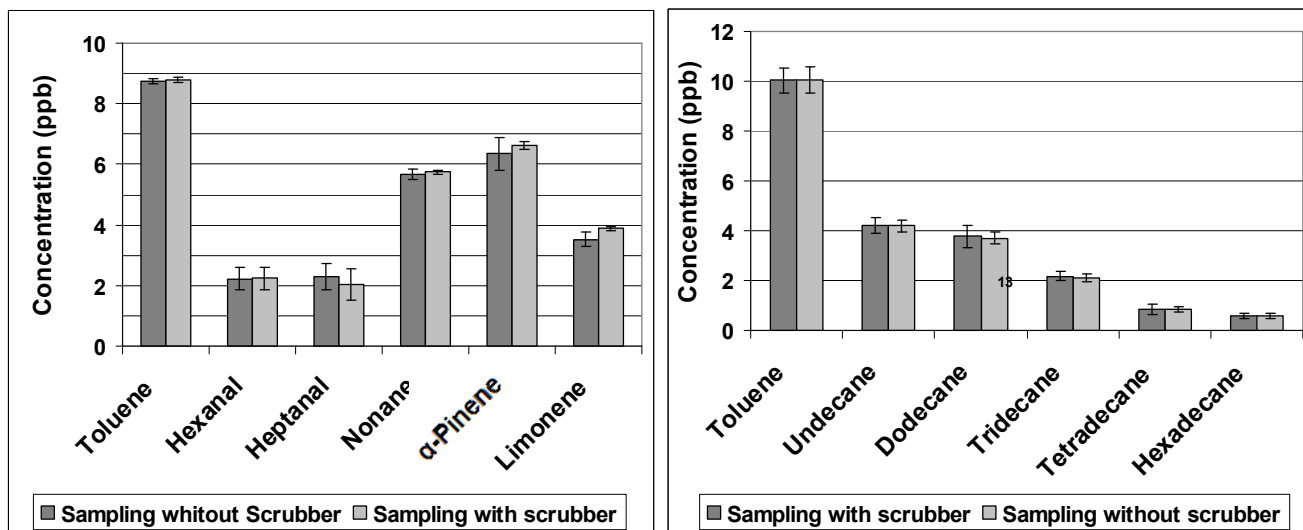


Figure 4a (left) and 4b (right): Influence of the scrubber for the sampling of the light compounds (left) and heavy compounds (right) standard mixtures after 12 hours of conditioning, at 50% RH

(Mean of 5 values; the error bars represent two times the standard deviation)

The efficiency of the ozone scrubber against the interference induced by ozone was evaluated using the same tests (conditioned scrubber, addition of 180ppb of ozone to the standard mixture, 50% RH). As shown on Figures 5a and 5b, compounds previously depleted by ozone are fully recovered when the scrubber is added. We can therefore conclude to a good efficiency of this device.

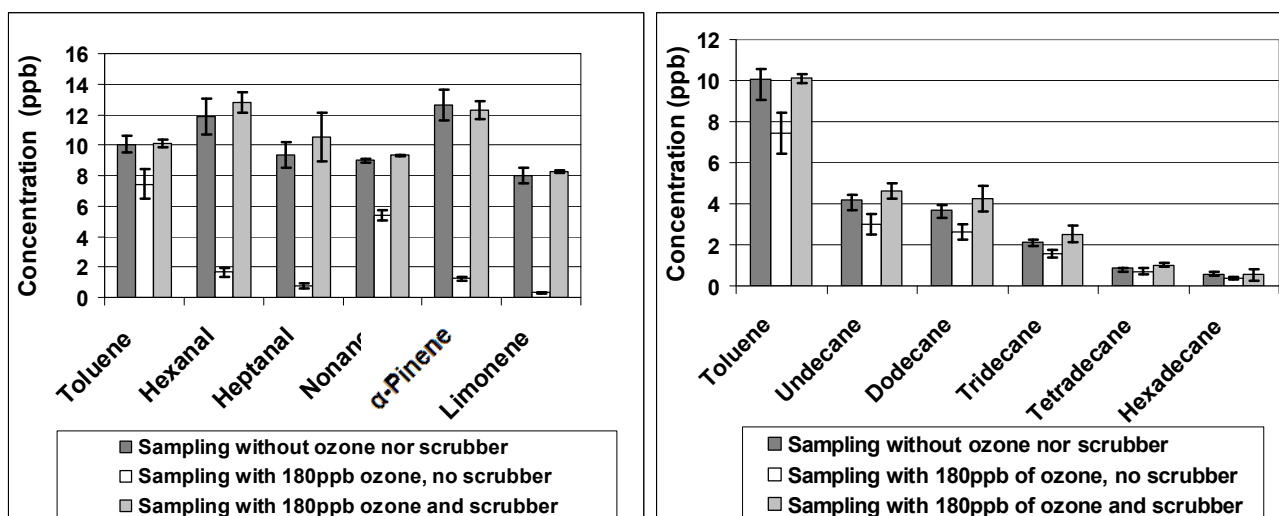


Figure 5a (left) and 5b (right): Efficiency of the scrubber toward ozone for the (left) light compounds and (right) heavy compounds standard mixtures during a 1hour sampling at 50% RH  
(Mean of 5 values; the error bars represent two times the standard deviation)

### Influence of humidity

Humidity can interact with the sorbent and reduce its capacity. Furthermore, some authors have reported a possible interaction with the scrubber, leading to the retention of compounds, for very dry air (below 30% RH – [47] and references therein). To determine the influence of this parameter, samples of both standard mixtures have been collected with various relative humidities (0%, 25%, 50% and 75%). Figure 6 presents the recovery efficiencies (calculated for each compound as the ratio of the concentration obtained in the given condition to the one obtained while sampling without scrubber at 50% RH), depending on relative humidity.

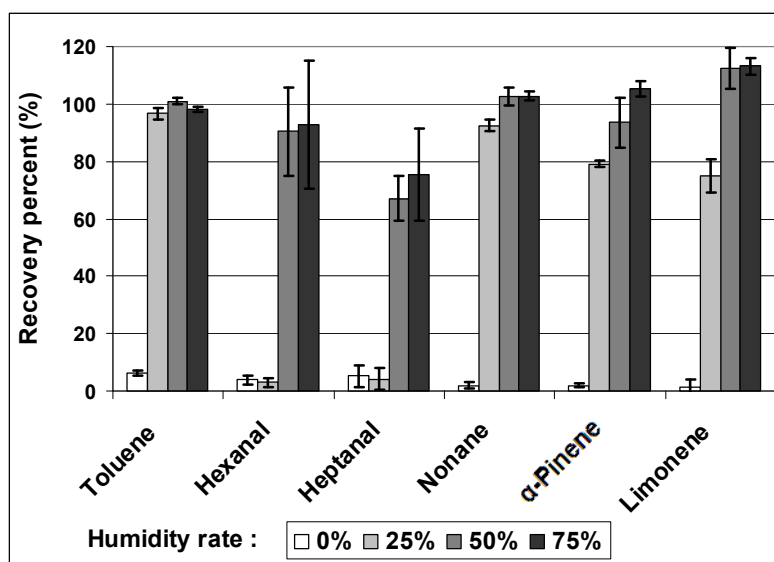


Figure 6: Influence of relative humidity (RH) on recovery yields for a standard mixture composed of the lightest compounds of each target family during a 1hour sampling  
(Mean of 5 values; the error bars represent 2 times the standard deviation)

These results show that the target compounds can not be efficiently measured with a relative humidity of 0% or 25%. No significant variation can be observed between 50% and 75% RH. Further tests, performed with and without scrubber, have revealed that this phenomenon does not occur when the scrubber is removed, and thus that the tested compounds will be significantly trapped on the scrubber, should the RH be below 50%. Nevertheless, under moderate climate conditions, the lower RH values observed on remote



sites are rarely below 50% (measurement carried out in 10 sites belonging to the French MERA network show that less than 4% of the measured RH were below 50%). This parameter should therefore not affect the monitoring of the target compounds under temperate climate. Similar results have been obtained for a standard mixture composed of straight-chain alkanes from C11 to C16.

### **Performances of the method**

As this method is dedicated to the measurement of compounds in remote areas, low Detection Limits (LD) were required. They have been determined by collecting 6 samples of 36L ( $200\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  during 3h) purified at 50%RH, using the sampling system and subsequently analyzed. The average concentration level of each measured compound for those 6 samples corresponded to the blank value of the system. The detection limit associated to each compound was calculated as three times the standard deviation observed over the 6 analyses performed. Those DL, presented Table 1, are consistent with the level of target compounds expected in rural areas [7, 8, 23].

Table 1: Blank values and detection limits determined for 36L samples of purified air

	<b>Blank values<sup>1</sup></b>	<b>Detection Limit<sup>2</sup></b>
	<b>ppt</b>	<b>(DL) ppt</b>
<b>Hexanal</b>	3	7
<b>Heptanal</b>	4	6
<b>Octanal</b>	6	13
<b>Nonanal</b>	2	6
<b>Decanal</b>	3	8
<b>Undecanal</b>	4	7
<b>α-Pinene</b>	2	5
<b>Camphene</b>	1	2
<b>β-Pinene</b>	7	9
<b>α-Terpinene</b>	3	3
<b>Limonene</b>	2	5
<b>γ-Terpinene</b>	1	3
<b>Toluene</b>	4	9
<b>EthylBenzene</b>	2	5
<b>Meta + Para Xylene</b>	1	3
<b>Ortho-xylene</b>	5	6
<b>Nonane</b>	6	8
<b>Decane</b>	1	2
<b>Undecane</b>	3	6
<b>Dodecane</b>	5	8
<b>Tridecane</b>	4	7
<b>Tetradecane</b>	4	8
<b>Pentadecane</b>	2	4
<b>Hexadecane</b>	7	13

<sup>1</sup>Mean of 6 values

<sup>2</sup>Standard deviation \*3

The reproducibility of the method has been evaluated by sampling 12 cartridges of the lightest compounds standard mixture at 50% RH. To evaluate the influence of storage conditions, half of the samples were analyzed immediately after sampling, while the other half was stored at 4°C±2°C (carbonyl compounds are known to be damaged by light and temperature [12]) during 30 days before analysis (maximal storage duration that have been encountered during field campaigns). Results presented in Table 2 show few differences between the two series. Actually, considering the mean value and the standard deviation associated to each compound, those variations are considered not significant. An excellent Residual Standard Deviation (RSD) can be observed for aromatic compounds and alkanes (<sup>^</sup>1%); and satisfying results were found for terpenes (5%) and oxygenated compounds (15%). Actually, this reproducibility gives quite a good estimation of the measurement uncertainty, knowing the repeatability of the standard mixture generation system.

Table 2: Reproducibility of the sampling system, calculated for 12 samples of light compounds standard mixture, at 50% RH

		Toluene	Hexanal	Heptanal	Nonane	α-Pinene	Limonene
Cartridges analyzed after sampling	Mean ± Standard deviation (ng)	765 ± 7	617 ± 87	693 ± 95	633 ± 9	881 ± 46	587 ± 20
Cartridges stored 30 days at 4°C±2°C	Mean ± Standard deviation (ng)	770 ± 15	609 ± 54	549 ± 58	642 ± 17	875 ± 23	569 ± 10
Reproducibility calculated for all the cartridges	Mean ± Standard deviation (ng)	765 ± 6	616 ± 80	677 ± 101	634 ± 9	880 ± 43	585 ± 20
	Residual Variation Coefficient (%)	0.8	12.9	15.0	1.5	4.9	3.4

### Application to field measurements

This method has been successfully used during two measurement campaigns at the remote site of Peyrusse-Vieille (Gers, South West of France), belonging to the MERA network. The first one occurred during winter 2009 (from February 25 to March 26) and the

second one in summer 2009 (from June 10 to July 17). Considering the low levels of compounds usually observed at this measurement site [7], we determined that samples of 36L (200mL.min<sup>-1</sup> during 3h) would allow the efficient detection of the target compounds. In order to study their diurnal variations, six samples were collected each day, from 6:00a.m. to 12:00p.m. (local time). A nocturnal sample was collected from 12:00p.m. to 03:00a.m., in order to determine background levels. The database was completed by several meteorological parameters, resumed Table 3 for both measurement campaigns.

Table 3: Meteorological parameters observed during both field campaigns

	Winter	Summer
	Mean (min – max)	Mean (min – max)
<b>Temperature (°C)</b>	10.4 (2.7 – 24.2)	21.4 (12.0 – 33.8)
<b>Atmospheric Pressure (hPa)</b>	994.0 (965.3 – 1002.0)	991.9 (983.0 – 1000.0)
<b>Wind speed (m s<sup>-1</sup>)</b>	2.8 (0.2 – 7.1)	1.8 (0.0 – 4.8)
<b>Relative Humidity (%)</b>	66.4 (32.9 – 100.0)	68.0 (49.1 – 98.0)
<b>Solar radiation (W m<sup>-2</sup>)</b>	101.7 (8.0 – 460.7)	172.9 (7.3 – 627.7)

Significant contrasts were observed between winter and summer. In four occasions, RH values below 50% were observed, leading to the invalidation of the corresponding samples. A summary of the measured concentrations is presented in Table 4. These results illustrate the seasonal variations of VOC concentrations in ambient air at a remote site. Higher levels of biogenic compounds and straight-chain saturated carbonyl compounds were observed in summer. The vegetation being dormant during winter, biogenic compounds are actually produced in higher quantities during summer. Secondary compounds, such as straight-chain saturated carbonyls, are more abundant in summer than in winter due to better meteorological conditions, leading to increased formation processes. Aromatic compounds are known products of domestic heating. Their emissions tend to be higher during winter, and thus higher concentration levels have been observed then. They very likely arose from a local emission source. Straight-chain alkanes are typical products of fuel and oil evaporation, a phenomenon linked to ambient temperature, which is consistent with the higher levels encountered in summer on the measurement site.

Table 4: Concentrations measured during the winter and summer field campaigns, at the remote site of Peyrusse-Vieille (France)

Level (ppt)	Winter			Summer		
	Mean	Median	Maximal value	Mean	Median	Maximal value
<b>Hexanal</b>	38	21	93	41	34	115
<b>Heptanal</b>	29	<DL	70	43	29	529
<b>Octanal</b>	28	17	71	54	30	343
<b>Nonanal</b>	35	<DL	91	33	28	96
<b>Decanal</b>	23	<DL	67	11	9	65
<b>Undecanal</b>	25	<DL	32	28	16	96
<b><math>\alpha</math>-Pinene</b>	16	<DL	55	102	71	1483
<b>Camphene</b>	21	<DL	35	17	12	99
<b><math>\beta</math>-Pinene</b>	12	<DL	69	25	20	82
<b><math>\alpha</math>-Terpinene</b>	30	<DL	31	22	15	229
<b>Limonene</b>	30	<DL	53	20	17	66
<b><math>\gamma</math>-Terpinene</b>	4	<DL	13	5	4	16
<b>Toluene</b>	43	38	154	77	65	263
<b>EthylBenzene</b>	26	23	108	16	12	139
<b>Meta+Para Xylenes</b>	67	60	176	25	20	168
<b>Ortho-xylene</b>	40	31	130	12	10	60
<b>Nonane</b>	<DL	<DL	43	8	6	67
<b>Decane</b>	9	4	31	25	20	132
<b>Undecane</b>	<DL	<DL	21	16	14	88
<b>Dodecane</b>	<DL	<DL	<DL	18	15	37
<b>Tridecane</b>	7	<DL	15	29	8	620
<b>Tetradecane</b>	8	<DL	15	13	10	232
<b>Pentadecane</b>	19	<DL	53	19	14	186
<b>Hexadecane</b>	30	<DL	53	47	22	342

Those measurement campaigns brought on interesting results, globally consistent with what is already known about the families of compound studied [7, 8, 23]. The diurnal

variations observed for the different measured compounds underlined complex phenomena, which go beyond the scope of this work and will be discussed in a further article.

### **Conclusion:**

A sampling method, allowing the active sampling of 6 straight-chain saturated aldehydes from C6 to C11, 8 straight-chain alkanes from C9 to C16, 6 monoterpenes and 5 aromatic compounds, has been successfully validated. The automatic sampler SyPAC (*Système de Prélèvement Automatique Compact* – Compact Automatic Sampling System) developed by TERA-Environnement, allowed for the active sampling onto multi-bed sorbent cartridges, (Carbopack B and Carbopack C in equal proportion), at a sampling flow rate of 200mL.min<sup>-1</sup>.

No breakthrough was observed for samples up to 120L (10h sampling – standard mixture at 75% RH). As ozone strongly impacted the sampling (90% loss of aldehydes and up to 95% loss of terpenes – standard mixture at 50% RH, with 180ppb of ozone), a MnO<sub>2</sub> ozone scrubber was added to the sampling system. This device needed to be conditioned 12 hours with ambient air before being used to allow the full recovery of the compounds previously depleted by ozone. The method displayed good performances, with low detection limits (from 2ppt for camphene to 13ppt for octanal – calculated for 36L samples) and a suitable reproducibility (from 1% for toluene to 15% for heptanal; standard mixture at 50% RH).

This sampling method has been successfully used during both a winter and a summer measurement campaigns, at the remote site of Peyrusse-Vieille (Gers – South West of France). Seven samples of three hours (6 diurnal and a nocturnal samples) were collected each day, in order to determine the diurnal variations of the target compounds. The predominant species during winter were aromatic compounds (MP-xylenes, O-xylene and toluene), whereas biogenic compounds ( $\alpha$ -pinene) and straight-chain saturated aldehydes (octanal) were predominant during summer. The diurnal variations of the target compounds are controlled by several processes, like emission, photochemistry and transport. The study of the important data base collected is yet in progress to apportion those factors.

### **Acknowledgments**

The authors would like to thank Dr. Véronique Riffault for her help and precious advices, during this paper writing.

## References:

- [1] C. Warneke, J.A. de Gouw, P.D. Goldan, W.C. Kuster, E.J. Williams, B.M. Lerner, R. Jakoubek, S.S. Brown, H. Stark, M. Aldener, A.R. Ravishankara, J.M. Roberts, M. Marchewka, S. Bertman, D.T. Sueper, S.A. McKeen, J.F. Meagher and F.C. Fehsenfeld, *J. Geophys. Res.*, 2003, **109**(D10), 1024-1043.
- [2] R.M. Harrison and J. Yin, *Sci. Total Environ.*, 2000, **249**, 85-101.
- [3] C. Arden-Pope, M. Ezzati and D.W. Dockery, *The New England journal of Medicine*, 2009, **360**, 376-386.
- [4] F. Dentener and P.J. Crutzen, *J. Geophys. Res.*, 1993, **98**, 7149-7163.
- [5] H. Hakola, H. Hellén, and T. Laurila, *Atmos. Environ.*, 2006, **40**, 3621-3630.
- [6] B.K. Pun, S.Y. Wu and C. Seigneur, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**(16), 3586-3596.
- [7] S. Sauvage, H. Plaisance, N. Locoge, A. Wroblewski, P. Coddeville and J.C. Galloo, *Atmos. Environ.*, 2009, **43**, 2430-2441
- [8] B. Zielinska, J. Sagebiel, G. Harshfield and R. Pasek, *Sci. Total Environ.*, 2001, **276**, 19-31.
- [9] A. Guenther, C. Geron, T. Pierce, B. Lamb, P. Harley, R. Fall, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W.A. McKay, T. Pierce, B. Scoles, R. Steimbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor and P. Zimmermann, *J. Geophys. Res.*, 1995, **100**, 8873-8892.
- [10] K. Müller, S. Haferkorn, W. Grabmer, A. Wisthaler, A. Hansel, C. Kreuzwieser, C. Cojocariu, H. Rennenberg, and H. Herrmann, *Atmos. Environ.*, 2006, **40**, 81-91.
- [11] A. Guenther, C. Geron, T. Pierce, B. Lamb, P. Harley and R. Fall, *Atmos. Environ.*, 2000, **34**, 2205-2230.

- [12] R. Atkinson and J. Arey, *Atmos. Environ.*, 2003, **37**(2), 197-219.
- [13] P. Di Carlo, W.H. Brune, M. Martinez, H. Harder, R. Lesher, X. Ren, T. Thornberry, M.A. Carroll, V. Young, P.B. Shepson, D. Riemer, E. Apel, and C. Campbell, *Science*, 2004, **304**(5671), 722-725.
- [14] J.D. Fuentes, M. Lerdau, R. Atkinson, D. Baldocchi, J.W. Bottenheim, P. Ciccioli, B. Lamb, C. Geron, L. Gu, A. Guenther, T.D. Sharkey and W. Stockwellk-Fuentes, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 2000, **81**, 1537-1575.
- [15] R.J. Griffin, D.R. Cocker III, R.C. Flagan and J.H. Seinfeld, *J. Geophys. Res.*, 1999, **104**, 3555-3567.
- [16] T. Hoffmann, J.R. Odum, F. Bowman, D. Collins, D. Klockow, R.C. Flagan and J.H. Seinfeld, *J. Atmos. Chem.*, 1997, **26**, 189-222.
- [17] R. Atkinson, *Atmos. Environ.*, 2000, **34**, 2063-2101.
- [18] C.E. Jordan, P.J. Ziemann, R.J. Griffin, Y.B. Lim, R. Atkinson and J. Arey, *Atmos. Environ.*, 2008, **42**(34), 8015-8026.
- [19] N.R. Passant, *AEAT/ENV/R/0545(1)*, 2002
- [20] G.W. Schade and T.G. Custer, *Atmos. Environ.*, 2004, **38**, 6105-6114.
- [21] J. Slemr and W. Junkermann, *Atmos. Environ.*, 1996, **30**(21), 3667-3676.
- [22] H. Boundries, J.W. Bottenheim, C. Guimbaud, A.M. Grannas, P.B. Shepson, S. Houdier, S. Perrier and F. Dominé, *Atmos. Environ.*, 2002, **36**, 3573-3583.
- [23] A. Borbon, P. Coddeville, N. Locoge and J.C. Galloo, *Chemosphere*, 2004, **57**: 931-942.



- [24] H.B. Singh, L.J. Salas, R.B. Chatfield, E. Czech, A. Fried, J. Walega, M.J. Evans, B.D. Field, D.J. Jacob, D. Blake, B. Heikes, R. Talbot, G. Sachse, J.H. Crawford, M.A. Avery, S. Sandholm and H. Fuelberg, *J. Geophys. Res.*, 2004, **109**(D15S07), 1029-1049.
- [25] A.H. Goldstein and I.E. Galbally, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**(5); 1514-1521.
- [26] S. Bartenbach, J. Williams, C. Plass-Dülmer, H. Berresheim and J. Lelieveld, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, **7**, 1-14.
- [27] A. Wisthaler, N.R. Jensen, R. Winterhalter, W. Lindinger and J. Hjorth, (2001). *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 6181-6191.
- [28] Roukos J., Plaisance H., Leonardis T., Bates M., Locoge N. *J. Chromatogr. A*, 2009, **1216**, 8642-8651.
- [29] G. Legreid, S. Reimann, M. Steinbacher, J. Staehelin, D. Young and K. Stemmler, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**(20), 7060-7066.
- [30] S.A. Batterman, G.Z. Zhanga and M. Baumann, *Atmos. Environ.*, 1998, **32**(10), 1647-1655.
- [31] M.R. Ras, F. Borrull and R.M. Marcé, *Trends Anal. Chem.*, 2009, **28**(3), 347-361.
- [32] J. Roukos, N. Locoge, P. Sacco and H. Plaisance, *Atmos. Environ.*, 2010, **doi:10.1016/j.atmosenv.2010.09.012**
- [33] V. Cocheo, P. Sacco, C. Boaretto, E. De Saeger, P. Perez Ballesta, H. Skov, E. Goelen, N. Gonzalez and A. Baeza Caracena, *Nature*, 2000, **404**, 141-142.
- [34] N. Gonzalez-Flesca, M. Bates, V. Delmas and V. Cocheo, *Environ. Monitor. Assess.*, 2000, **65**, 59-67

- [35] A. Pennequin-Cardinal, H. Plaisance, N. Locoge, O. Ramalho, S. Kirchner and J.C. Galloo, *Atmos. Environ.*, 2005, **39**(14), 2535-2544.
- [36] M.A. Cerqueira, C.A. Pio, P.A. Gomes, J.S. Matos and T.V. Nunes, *Sci. Total Environ.*, 2003, **313**: 49-60.
- [37] N. Yassaa, B.Y. Meklati, E. Brancaleoni, M. Frattoni and P. Ciccioli, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 787 - 801.
- [38] C.H. Wu, C.T. Feng, Y.S. Lo, T.Y. Lin and J.G. Lo, *Chemosphere*, 2004, **56**, 71-80.
- [39] J.H. Sartin, C.J. Halsall, B. Davison, S. Owen and C.N. Hewitt, *Anal. Chim. Acta*, 2001, **428**, 61-72.
- [40] J. Kesselmeier, U. Kuhn, A. Wolf, M.O. Andreae, P. Ciccioli, E. Brancaleoni, M. Frattoni, A. Guenther, J. Greenberg, P. De Castro Vasconcellos, T. de Oliva, T. Tavares and P. Artaxo, *Atmos. Environ.*, 2000, **34**, 4063-4072.
- [41] H. Skov, A. Lindskog, F. Palmgren and C.S. Christensen, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**(S1), 141-148
- [42] C.H. Wu, M.N. Lin, C.T. Feng, K.L. Yang, Y.S. Lo and J.G. Lo, *J. Chromatogr. A*, 2003, **996**, 225-231.
- [43] T. Hoffmann, P. Jacob, M. Linscheid and D. Klockow, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1993, **52** 29-37.
- [44] R.R. Arnts and S.B. Tejada, *Environ. Sci. Technol.*, 1989, **23**(11), 1428-1430.
- [45] M. Pires and L.R.F. Carvalho, *Anal. Chim. Acta*, 1998, **367**, 223-231.
- [46] T.E. Kleindienst, E.W. Corse, and F.T. Blanchard, *Environ. Sci. Tech.*, 1998, **32**(1), 124-130.

- [47] D. Helmig, *Atmos. Environ.*, 1997, **31**(21), 3635-3651.
- [48] T. Hoffmann, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, **351**, 41-47.
- [49] K. Dettmer and W. Engewald, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **373**, 490-50

### 4. Développement analytique : conclusion

Le travail présenté dans cette partie avait pour but la mise au point de méthodes performantes, permettant la mesure de composés choisis en milieu rural de fond.

Les travaux effectués sur le dispositif de prélèvement en mode on-line ont permis de valider une méthode fiable et performante, avec de faibles limites de détection, ce qui permet son utilisation en milieu rural de fond. Elle a été utilisée lors de différentes campagnes de mesures menées dans le cadre de cette thèse (cf. chapitres 3 et 4).

Les différents tests conduits sur le préleveur SyPAC de TERA-Environnement ont établi une bonne fiabilité du dispositif, à même de réaliser des prélèvements avec un débit fiable (écart maximal entre débit programmé et débit réalisé de 1,3%), stable sur la durée du prélèvement (écart maximal observé de 3,1% sur une période de 4h), et répétable (écart maximal calculé pour 10 mesures de 0,3%).

Outre la validation du dispositif de prélèvement, un protocole de test de réception utilisable par le constructeur a été rédigé. Les différents problèmes mis en évidence lors des différentes phases de test ont permis une amélioration du dispositif. Ainsi, une nouvelle version du préleveur SyPAC existe aujourd'hui, muni de pompes plus puissantes afin de pallier aux pertes de charges observées ; de RDMs mieux adaptés à un usage de terrain ; d'électrovannes dont l'entretien est plus aisé et de filtres à particules supplémentaires – tous points faibles mis en évidence par l'usage prolongé du préleveur.

Cet outil a été utilisé pour deux méthodes de prélèvement distinctes.

Ainsi, les différents tests menés dans le cadre de cette étude ont permis de révéler une compatibilité chimique satisfaisante du préleveur pour la mesure des composés carbonylés suivant la méthode préconisée par le dispositif EMEP. De sorte que :

- 1) la méthode de prélèvement ainsi validée a été utilisée lors des campagnes de mesures de terrain réalisées (cf. chapitres 3 et 4 de cette thèse) ;
- 2) l'utilisation systématique du préleveur SyPAC dans le cadre de la mesure des composés carbonylés par le réseau MERA est envisagée. Toutefois, de nouveaux tests devront être

menés pour évaluer la compatibilité du dispositif avec les conditions de terrain qui seraient alors rencontrées.

De plus, les tests menés ont permis de développer une méthode de mesure fiable (reproductibilité de 1% pour le toluène à 15 % pour l'heptanal – calcul pour le prélèvement d'un étalon humidifié à 50 %), admettant des limites de détection basses, compatible avec des mesures en milieu rural de fond (de 2ppt pour le camphène à 13 ppt pour l'octanal). Elle permet la collecte d'échantillons de volume important (pas de perçage observé pour des volumes allant jusqu'à 120 L – 10h de prélèvement à un débit de 200mL.min<sup>-1</sup>). L'adjonction d'un scrubber d'ozone au dioxyde de manganèse (scrubber composé de grilles de cuivre imprégnées de MnO<sub>2</sub> superposées dans un cylindre et muni de filtres en entrée et sortie) permet d'éviter que l'ozone n'impacte les prélèvements.

Les échantillons collectés doivent être conservés au froid (température de 4°C nécessaire) et analysés dans les 30 jours suivants leur collecte.

Cette méthode a fait l'objet de deux valorisations. Elle a tout d'abord été présentée sous forme de poster lors du congrès EUROANALYSIS 2009 (Innsbruck, Autriche, 6-10 septembre 2009 – cf. annexe 10. Elle a également fait l'objet d'un article publié dans *Journal of Environmental Monitoring* (Detournay et al., 2011 – cf. paragraphe 3. de ce chapitre). Elle a été utilisée lors de campagnes de mesure de terrain (cf. chapitres 3 et 4).

## **Chapitre III :**

# **Campagnes de mesures : présentation et analyse descriptive du jeu de données**

## **Chapitre III : Campagnes de mesures : présentation et analyse descriptive du jeu de données**

Le travail abordé au cours de cette thèse avait pour objectif scientifique l'étude de certaines familles de composés présentant un intérêt particulier en milieu rural. La première partie de cette étude a donc consisté en la mise au point de méthodes de mesure spécifiques correspondant aux composés ciblés ; et la seconde en l'application de ces méthodes lors de campagnes de mesure de terrain, en hiver et été 2009. Elles ont permis la collecte d'une importante base de données, dont l'analyse descriptive fait l'objet de ce chapitre. Il s'agit notamment d'analyser le comportement des COV, les niveaux de concentration et les profils de variation pour améliorer les connaissances sur ces espèces d'intérêt en zone rurale.

### **1. Présentation et objectifs des campagnes de mesure**

Ces campagnes s'intègrent dans un important dispositif de mesures intensives à l'échelle européenne réalisées en 2008-2009, se rattachant au programme EUSAAR, avec pour mission l'étude des phénomènes de formation des AOS en milieu rural de fond. Les différentes missions associées au programme incluent la mesure de composés précurseurs des AOS, dont les composés ciblés par cette étude.

#### **1.1. Objectifs des campagnes de mesure**

##### **1.1.1. La campagne de mesure EUSAAR**

Les aérosols organiques constituent une famille de polluants atmosphériques ayant soulevé un intérêt croissant au cours de ces dernières années, et qui à ce jour demeurent encore peu renseignés. Des études récentes ont révélé leur rôle important sur le bilan radiatif terrestre et leur impact sur l'environnement et la santé humaine à une échelle globale (Giere and Querol, 2006). Compte tenu de leur importance, il devient crucial de mettre en place des politiques de contrôle et de réduction des émissions, adaptées aux spécificités locales et régionales. Une connaissance approfondie des propriétés des aérosols atmosphériques, de leurs sources primaires et secondaires, de leurs processus de transport et de la réactivité qui leur est associée, est indispensable pour ce faire.

Afin de répondre à ces questions, le programme EUSAAR (EUropean Supersites for Atmospheric Aerosols Research) a été mis en place dans le cadre du protocole EMEP, visant à la régulation de la pollution transfrontalière en Europe. Cette opération, impliquant les différents laboratoires travaillant dans le cadre du dispositif EMEP à travers l'Europe, a abouti à la réalisation d'une importante campagne de mesure en 2006, impliquant 22 sites européens dans 13 pays différents. Les données collectées ont permis d'améliorer les modèles atmosphériques existants. Toutefois, les conclusions de ces travaux ont montré la nécessité d'une meilleure couverture géographique européenne et d'une augmentation du nombre de paramètres mesurés, afin de prendre en compte les espèces inorganiques et organiques ainsi que les paramètres microphysiques. Une prise en compte des variabilités saisonnières des phénomènes étudiés serait également nécessaire.

En conséquence, le programme EUSAAR est entré dans une nouvelle phase, impliquant la réalisation de deux nouvelles campagnes de mesures intensives : une campagne d'été, du 16 septembre au 17 Octobre 2008 ; suivie d'une campagne d'hiver, du 23 Février au 26 Mars 2009. Le suivi de différents paramètres a alors été réalisé. La mesure et la caractérisation des aérosols organiques ont tout d'abord été réalisées (prélèvement sur filtre et analyse des différentes fractions –organiques et inorganiques – de l'aérosol, répartition massique de l'aérosol, caractérisation de l'aérosol organique au moyen d'un AMS) ; complétées par l'étude des conditions atmosphériques (mesures des paramètres physiques et analyse de la fraction gazeuse) favorisant la formation de ces aérosols.

La participation française à EUSAAR est coordonnée et financée par l'ADEME. Elle implique la collaboration de différentes équipes, chacune prenant en charge une partie des analyses demandées.

Le travail abordé dans le cadre de cette thèse porte sur l'étude d'une gamme de COV qui ont, au cours des dernières années, été désignés comme des acteurs potentiels de la chimie atmosphérique en milieu rural de fond. Du fait de difficultés analytiques, ces composés sont encore peu étudiés ; leurs niveaux ambiants en de telles zones, ainsi que leurs mécanismes de transports ou de transformation demeurent donc relativement méconnus.

Le support financier de l'ADEME a permis notre participation à la campagne de mesure EUSAAR, et la mise en application des méthodes de mesures spécifiques développées dans le cadre de ces travaux de thèse (cf. chapitre II). Notre action dans la campagne de mesure a permis d'assurer le suivi de la fraction gazeuse de l'atmosphère, et plus



particulièrement, de renseigner les espèces ciblées dans le cadre de cette thèse afin de juger de leur intérêt réel en milieu rural de fond.

Les résultats globaux de la campagne EUSAAR, ne faisant pas l'objet de notre étude, ne seront donc pas discutés ici. En revanche, les résultats des mesures effectuées, analysés et présentés dans ce chapitre, ont été transmis à l'ADEME, pour compléter la base de données de la campagne.

### **1.1.2. Composés ciblés et méthodes de mesure associées**

Les composés mesurés dans le cadre de ces campagnes sont ceux présentés dans les chapitres précédents (cf. chapitre I, partie 5.). Ils peuvent être classés en plusieurs catégories, suivant le rôle qui leur est attribué. La liste complète des composés mesurés est présentée en annexe 3.

#### **Mesure de 54 CVO de C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub> en mode on-line**

La liste de ces composés est basée sur les 31 COV considérés comme précurseurs principaux de l'ozone ou traceurs spécifique de certains types d'émission, dont la mesure est préconisée par le protocole EMEP. Ces composés ont été mesurés en mode on-line, suivant le dispositif présenté au chapitre 2, paragraphe 1.

#### **Composés Carbonylés de C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>**

Les composés carbonylés que nous nous proposons d'étudier ici sont ceux qui sont couramment étudiés dans le cadre du dispositif MERA (cf. annexe 2), auxquels s'ajoutent quelques composés (acroléine, butenal, isopentanal, 2-5 diméthylbenzaldéhyde). Ces composés sont principalement d'origine secondaire, et leur mesure permettra d'étudier la réactivité atmosphérique ayant lieu au niveau du site de mesure choisi. Ils seront mesurés par dérivation chimique sur cartouche Sep-Pak, suivant la procédure décrite au chapitre 2, paragraphe 2.

#### **Composés biogéniques et composés à longue chaîne**

Ces composés ont fait montre d'un intérêt particulier au cours de ces dernières années, et seraient notamment impliqués dans les phénomènes de formation d'AOS. Ils ont été mesurés au moyen d'une méthode spécifiquement développée dans le cadre de cette thèse, et présentée au chapitre 2, paragraphe 3.

## **1.2. Présentation du site de mesure**

### **1.2.1. Site initialement choisi du Puy de Dôme**

Il fut tout d'abord choisi de réaliser les campagnes de mesure au site du Puy de Dôme (région Centre). En effet, ce site remplissait les critères de sélection ; à savoir, un site éloigné de toute source de pollution d'origine industrielle ou d'axe routiers importants, la ville la plus proche, Clermont-Ferrand, se situant à plus de 30km. Différents tests de validations (cf. annexe 9) avaient été menés en vue de valider ce site.

Une campagne estivale, planifiée par le programme EUSAAR réunissant plusieurs laboratoires français, dont nous faisons partie ; a donc pris place au site de mesure du Puy de Dôme, du 16 Septembre au 17 Octobre 2008. Toutefois, de nombreux problèmes techniques ont été rencontrés au cours de cette campagne (coupures de courant nombreuses ; humidité excessive de l'air échantillonné, qui, en dépit des différents systèmes de séchage utilisés, a endommagé les instruments ; période de gel important ayant obturé les cannes de prélèvement ; inaccessibilité du site de mesure pendant plusieurs jours consécutifs pour cause de verglas,...) de sorte que peu de résultats ont pu être obtenus, et n'ont pu être exploités. Cette campagne ne sera donc pas abordée dans la suite de cette étude. Des informations complémentaires sont présentées en annexe 9.

A l'issue de cette campagne estivale furent prises les décisions de :

- 1.) choisir un autre site de mesure : Peyrusse-Vieille
- 2.) programmer sur ce site deux campagnes de mesure afin de disposer d'un jeu de données pertinent. Elles se sont déroulées du 23 Février au 26 Mars 2009 et du 13 juin au 15 Juillet 2009.

### **1.2.2. Description du site**

Le site de Peyrusse Vieille est localisé dans le Sud de la France dans le département du Gers, à une altitude de 236 mètres. Il se situe à 100 Km à l'Est de Toulouse (439 553 hab. en 2008), à 30 Km à l'Est de Auch (21 704 hab. en 2007), à 50 Km au Nord-Est de Pau (84 036 hab. en 2008). La station de mesure est installée dans le village de Peyrusse Vieille (78 hab.).

Le climat de cette zone est plutôt méditerranéen, les hivers sont doux et les étés peuvent être très chauds. La pluviométrie mesurée sur ce site reste modérée (cumul annuel entre 700 et 800 mm).

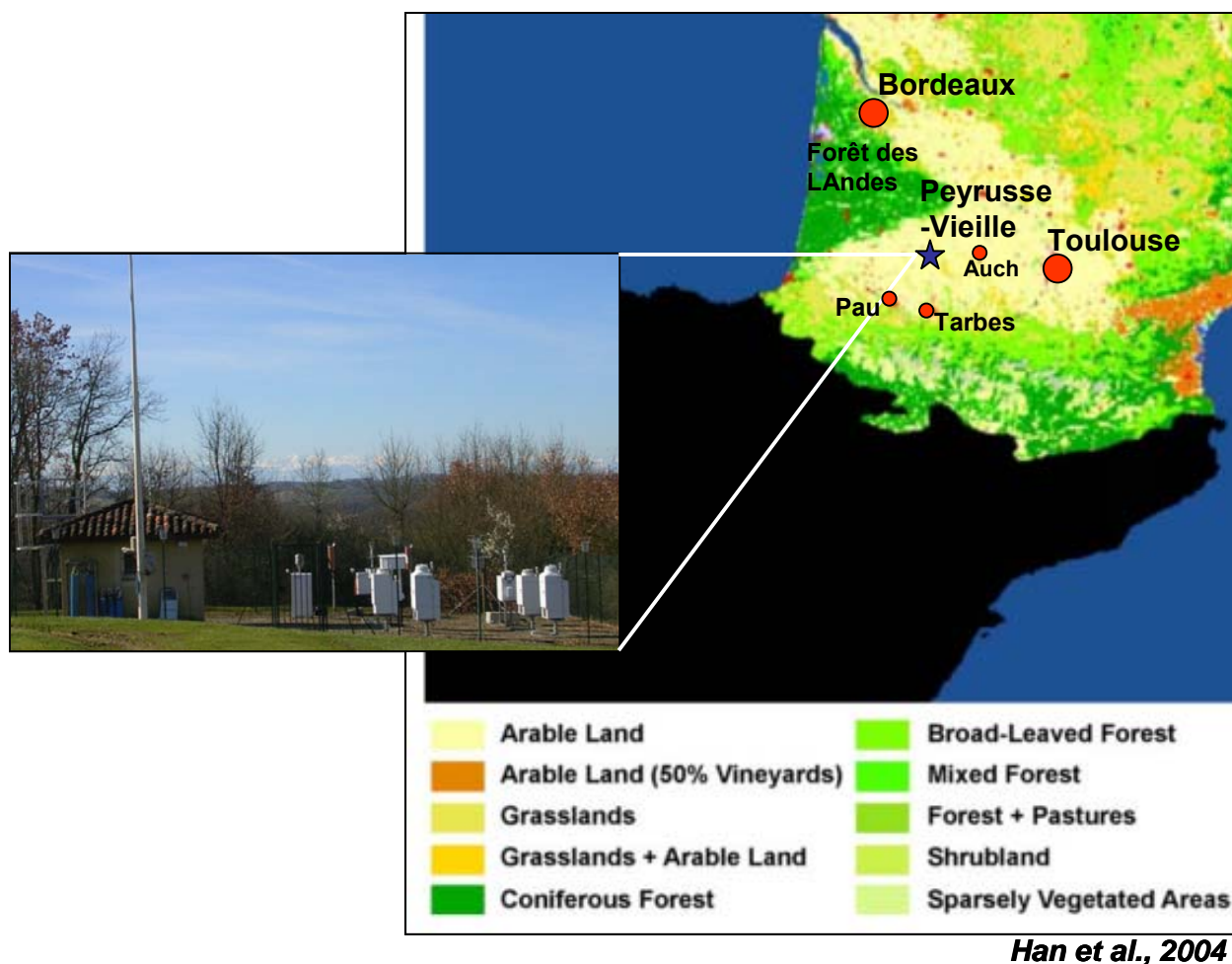


Figure III-1 : Localisation de la station de mesure de Peyrusse-Vieille sur une carte présentant le land-cover de la région Sud-Ouest

Le site est éloigné de toute zone industrielle. Un seul point d'émission important est à noter à Lacq, à 70 km au Sud-Ouest du site concernant des activités de chimie et de parachimie. L'environnement très proche du site est exempt de toute pollution particulière. Seules des activités d'exploitation agricole ou d'entretien d'espaces verts à proximité du site peuvent ponctuellement être signalées et ont conduit à l'invalidation du prélèvement. Le land-cover établi pour la région (Han et al., 2004 – cf. figure III-1) montre une végétation principalement associée à des cultures et pâtures. Des forêts mixtes existent aux alentours du site. Les émissions biogéniques (principalement monoterpènes) relevées sur cette région peuvent s'avérer importantes (Steinbrecher et al., 2009 – cf. figure III-2), du fait de la présence d'une source importante associée à la forêt des Landes, située environ 70km à l'Est.

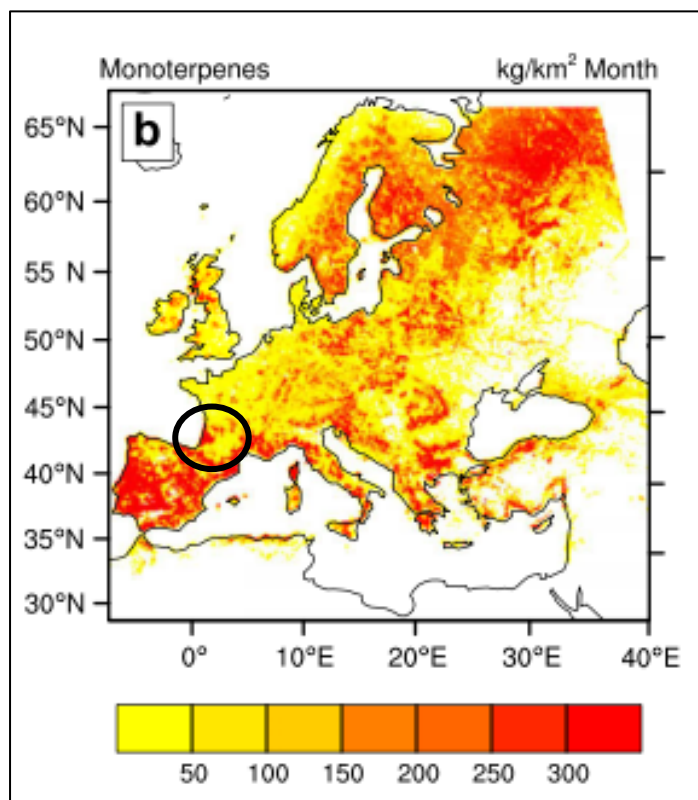


Figure III-2 : Modélisation des émissions de monoterpènes eu Europe (Steinbrecher et al. 2009)

### 1.2.3. Historique de la station et équipement standard

La station de Peyrusse-Vieille a été implantée en 1994. C'est l'une des 9 stations du dispositif national MERA, créé par l'ADEME dans le cadre du protocole EMEP. Sur l'ensemble de ces sites sont mesurés de façon continue les dépôts humides (espèces inorganiques majeures, métaux lourds), l'ozone, les oxydes d'azote, les particules en suspension (PM10 et PM2,5), les NOx, les espèces soufrées, ammoniacuées et nitrées dans les gaz et les aérosols, les HAP contenues dans les PM10, et les métaux lourds dans les aérosols ainsi que les paramètres météorologiques (i.e. vitesse et direction des vents, pluviométrie, humidité relative, température, pression atmosphérique et ensoleillement).

Depuis 2000, des mesures bihebdomadaires de HCNM (mesure de 47 composés préconisés par le protocole EMEP), sont réalisées par prélèvement à l'aide de canisters couplés à une analyse par GC-FID. De même, 16 composés carbonylés (méthode par dérivation DNPH cf. chapitre 2, paragraphe 2.1.) sont mesurés de manière hebdomadaire. Ces mesures ont permis la constitution d'une importante base de données, permettant d'une part de suivre l'impact des politiques de réduction des émissions mises en places en Europe,

mais aussi de mieux comprendre les mécanismes régissant les transferts de pollution à grande échelle et la chimie atmosphérique en zone rurale (Sauvage, 2008 ; Sauvage et al., 2009).

### **1.3. Déroulement des campagnes de mesure**

Deux campagnes, une campagne hivernale et une campagne estivale, se sont déroulées à Peyrusse-Vieille, respectivement du 23 Février au 26 Mars 2009 et du 13 juin au 15 Juillet 2009.

#### **1.3.1. Mise en place des campagnes**

Les instruments utilisés lors des deux campagnes incluaient un dispositif de mesure en mode on-line, les générateurs de gaz nécessaires à son fonctionnement (un compresseur d'air, un générateur d'air purifié et un générateur de dihydrogène H<sub>2</sub>), ainsi que deux préleveurs SyPAC permettant l'échantillonnage actif de composés suivant les deux méthodes de mesures développées (cf. chapitre 2).

Le dispositif de mesure en mode on-line permet la collecte d'un nouvel échantillon toutes les 1h30. Ce système fonctionne de façon continue.

De faibles teneurs en COV sont usuellement observées sur ce site (données obtenues dans le cadre du dispositif MERA). Pour permettre un échantillonnage suffisant à une mesure significative des composés ciblés, la séquence de prélèvement des préleveurs SyPAC a été fixée à 3h. Afin d'observer l'évolution diurne des espèces mesurées, 5 échantillons diurnes (de 6h le matin à 21h le soir) ainsi qu'un échantillon nocturne (de 00h à 03h) furent systématiquement collectés. Lors de la dernière semaine de la campagne hivernale et lors de la campagne d'été, un prélèvement additionnel a été réalisé de 21h à 00h afin de mesurer les composés biogéniques, dont la production dépendante de la température se poursuit tardivement (Guenther et al, 2000 ; Warneke et al., 2004). La figure III-3 présente le chronogramme des prélèvements lors des deux campagnes.

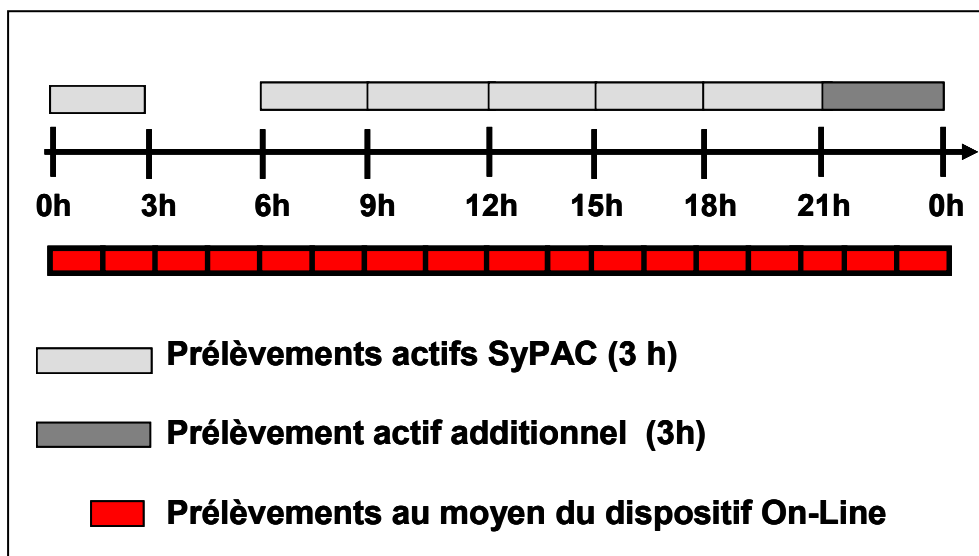


Figure III-3 : Chronogramme des prélèvements réalisés au cours des campagnes de mesure.

### 1.3.2. Déroulement et bilan des campagnes de mesure

Les campagnes se sont déroulées sans incident majeur, toutefois, certains événements spécifiques doivent être mentionnés. Ainsi, lors de la campagne hiver, un dysfonctionnement de la ligne de transfert chauffée du dispositif on-line (cf. figure II-1 du chapitre 2) fut observé. Ce problème a été résolu à la fin de la première semaine de la campagne de mesure. Il n'a pas entraîné de perte de données, avec toutefois des défauts de séparation du butane et de l'éthyne.

Suite à une série de tempêtes (mai 2009) ayant endommagé le réseau électrique dans la région du Gers, des coupures de courant ont entraîné l'arrêt du dispositif on-line et ont émaillé la campagne estivale, de sorte que des données ont été occasionnellement perdues.

Les deux campagnes de mesures ont permis la collecte d'une importante base de données. Le tableau III-1 présente le nombre d'échantillons collectés au cours de la campagne, et les taux de fonctionnement pour chaque type de mesure.

Tableau III-1 : Taux de fonctionnement des instruments lors de chaque campagne

		Campagne hiver (23 Février au 26 Mars 2009)	Campagne été (13 Juin au 15 Juillet 2009)
Dispositif on-line	Nombre d'échantillons	379	397
	Taux de fonctionnement	81,70%	77,50%
SyPAC 1, prélèvement de composés carbonylés	Nombre d'échantillons	165	215
	Taux de fonctionnement	92,70%	97,30%
SyPAC 2, prélèvements sur cartouches d'adsorbant	Nombre d'échantillons	172	194
	Taux de fonctionnement	96,70%	96,50%

## **2. Importance des différents groupes de composés mesurés sur le site de Peyrusse-Vieille**

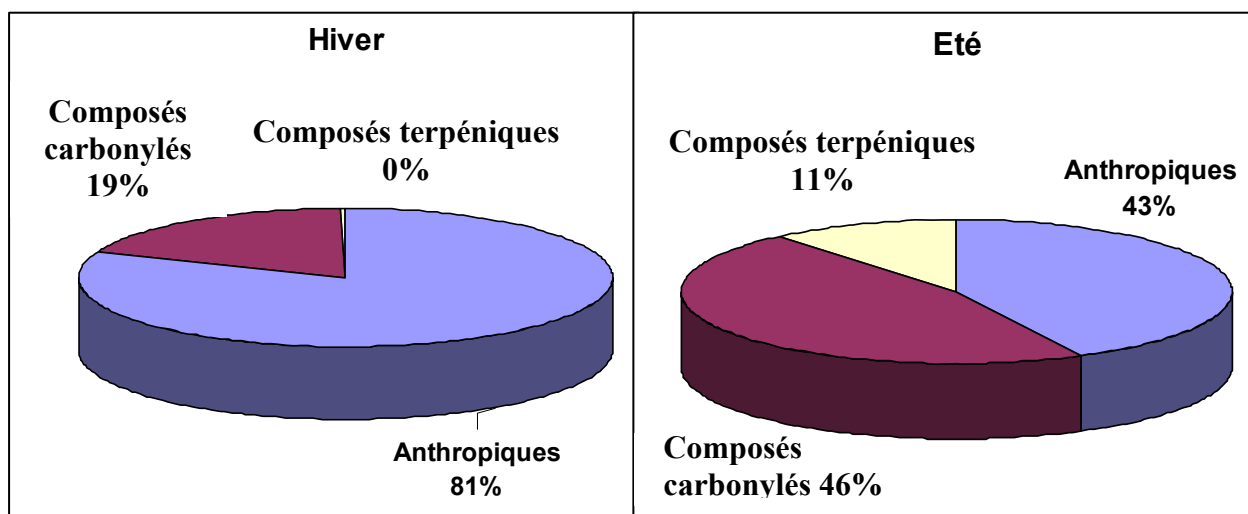
Les composés mesurés au site de Peyrusse-Vieille peuvent être classés en trois catégories, suivant leur source d'émission majoritaire : HCNM issus principalement de sources primaires anthropiques ; composés terpenoïques, issus de sources primaires biogéniques ; et composés carbonylés essentiellement issus de sources secondaires. Chaque type de source connaît sa propre évolution. De plus, les composés sont émis à des niveaux différents, et ont des propriétés physico-chimiques qui leur sont spécifiques. Il est donc nécessaire d'étudier la pertinence de ces espèces issues de chaque source au regard de l'ensemble des composés présents, et au regard de la réactivité atmosphérique relevée sur le site.

### **2.1. Part relative des différentes familles de composés lors de chaque campagne de mesure**

La concentration d'un composé dans l'atmosphère dépend de la conjonction de trois paramètres (cf. chapitre I), qui sont les paramètres liés aux conditions d'émission (type et variabilité de la source d'émission), les paramètres liés à la dilution (vitesse des vents, hauteur de la couche de mélange, ...), et les paramètres liés à la réactivité atmosphérique (intensité

des phénomènes d'oxydation atmosphérique,...). Ces paramètres connaissent une importante variabilité temporelle. Ainsi, la couche de mélange étant plus haute en été, la dilution des polluants émis est alors plus importante. De même, du fait de l'accroissement des conditions d'ensoleillement et de température, la quantité d'oxydants dans l'atmosphère se trouve accrue, renforçant les phénomènes d'oxydation atmosphérique. Enfin, chaque type de source connaît une évolution temporelle qui lui est propre (on peut citer le cas des émissions biogéniques, qui connaissent une évolution caractéristique, augmentant progressivement dans la journée pour atteindre un maximum en soirée, ou des composés secondaires, dont la concentration augmente au cours de la journée de façon proportionnelle à l'intensité du rayonnement solaire– cf. chapitre I, paragraphe 2.).

L'importance relative des trois types de source étudiés connaît par conséquent une importante variation saisonnière. Les figures III-4-A et III-4-B présentent la part relative de chaque catégorie de composé lors de chacune des deux campagnes de mesure, en hiver et en été (calcul réalisé à partir des masses moyennes relevées pour chaque type de composés).



**Figure III-4-A (droite) et III-4-B (gauche) : Part relative des différents groupes de composés lors (droite) de la campagne d'hiver et (gauche) de la campagne d'été**

L'analyse de ces figures révèle une prépondérance hivernale des composés anthropiques au site de mesure. En effet, certaines activités humaines, telles le chauffage domestique, se trouvent renforcées en cette saison ; alors que les activités d'oxydation atmosphérique et de dilution verticale se trouvent à leur minimum. De plus, du fait des activités photochimiques réduites et de la dormance de la végétation, les émissions de type secondaires et biogéniques se trouvent alors considérablement réduites.



L'été en revanche, ce sont les composés carbonylés, résultant principalement d'émissions secondaires, qui deviennent dominants. En effet, ces composés sont formés au détriment des composés primaires, tant anthropiques que biogéniques, lorsque ceux-ci sont oxydés dans l'atmosphère. Leur production se trouve donc favorisée par les mêmes processus qui régissent la déplétion des composés primaires, lorsque l'ensoleillement est à son maximum, en été.

Les composés terpéniques, principalement émis par les végétaux, sont à leurs plus bas niveaux en hiver, lorsque la végétation est dormante. En été, lorsque la végétation est active, ils sont émis en quantités d'autant plus importantes que la température est élevée ; ils représentent alors une part significative des composés présents sur le site de mesure.

## **2.2. Analyse des niveaux de composés observés par espèce**

### **2.2.1. Composés anthropiques**

Le tableau III-2 présente les principaux indicateurs statistiques concernant les niveaux de composés anthropiques observés lors des campagnes estivale et hivernale, ainsi que, pour chaque composé, la part relative des mesures inférieures au seuil de détection.

### **Espèces majoritaires et minoritaires**

L'étude des niveaux moyens mesurés pour chaque espèce révèle tout d'abord que, en été comme en hiver, les fractions légères des différentes familles de composés (de 2 à 5 atomes de carbone) constituent la part la plus importante de la masse de composés relevés. L'éthane (1934ppt en hiver, 779ppt en été), l'éthylène (550ppt en hiver, 193ppt en été), et le propane (809ppt en hiver, 493ppt en été) comptent ainsi parmi les composés majoritaires lors de chacune des 2 campagnes de mesure.

En revanche, de nombreux composés, y compris parmi les composés légers (propyne, 1-butyne, trans-2 pentène, trans-2 butène, cis-2 pentène, ...) ont généralement des niveaux inférieurs à leur seuil de détection, de sorte que leur étude devient difficile. Il s'agit là de composés anthropiques parmi les plus réactifs (Atkinson, 2000 ; Atkinson et Arey, 2003). Leurs niveaux sont donc difficilement observables en zones rurales. Cette observation a déjà été faite lors d'étude menées sur ce site (Sauvage, travaux de thèse, 2009).

Tableau III-2 : Statistiques descriptives des niveaux (ppt) en HCNM anthropiques de C<sub>5</sub> à C<sub>10</sub>

	Campagne hiver						Campagne Été					
	Med.	Moy.	Ecart type	Min	Max	%<LD	Med.	Moy.	Ecart type	Min	Max	%<LD
Ethane	1921	1934	366	1023	2653	0	752	779	212	379	2055	0
Ethène	509	550	335	97	2370	0	164	193	119	65	1267	0
Propane	817	809	224	261	1323	0	478	493	205	82	1085	0
Propène	120	136	70	57	520	0	65	68	26	33	333	0
Isobutane	138	138	47	32	300	0	191	197	95	19	480	0
Butane	225	369	323	<LD	1229	1	201	211	97	26	506	0
Ethyne	443	475	137	225	1039	0	93	108	93	<LD	939	0
Trans-2-Butène	<LD	<LD	6	<LD	46	98	<LD	<LD	6	<LD	23	79
1-Butène	<LD	13	22	<LD	97	66	16	13	10	<LD	67	30
Isobutane	97	119	48	60	267	0	333	340	60	208	510	0
2-2-Dimethylpropane	<LD	<LD	NR	<LD	<LD	100	<LD	<LD	1	<LD	17	98
Cis-2-Butène	<LD	<LD	NR	<LD	<LD	100	<LD	<LD	0	<LD	<LD	100
Isopentane	45	54	29	<LD	142	2	331	394	264	40	1891	0
Pentane	16	17	23	<LD	90	50	33	35	16	<LD	113	0
Propyne	<LD	<LD	NR	<LD	<LD	100	<LD	<LD	2	<LD	24	97
1,3 Butadiène	<LD	<LD	11	<LD	122	97	21	19	12	<LD	89	19
3-Methyl-1-Butène	<LD	<LD	NR	<LD	<LD	100	<LD	<LD	2	<LD	25	98
Trans-2-Pentène	<LD	<LD	NR	<LD	<LD	100	<LD	<LD	1	<LD	14	98
1-Pentène	<LD	<LD	12	<LD	101	99	17	18	4	9	37	0
1-Butyne	<LD	<LD	2	<LD	26	99	<LD	<LD	5	<LD	21	89
Cis-2-Pentène	<LD	<LD	NR	<LD	<LD	100	<LD	<LD	0	<LD	<LD	100
2-Me-1Butène + 2Me-2Butène	<LD	<LD	NR	<LD	<LD	100	<LD	<LD	0	<LD	<LD	100
2-2 Dimethylbutane	22	22	15	<LD	69	22	15	15	7	<LD	30	10
Cyclopentène	313	319	63	214	866	0	14	19	26	<LD	182	40
Cyclopentane + 2,3 Dimethylbutane	<LD	<LD	13	<LD	62	83	<LD	<LD	5	<LD	23	86
2 Methylpentane	47	49	19	<LD	114	2	20	28	27	<LD	235	3
3 Methylpentane	31	27	17	<LD	73	21	41	71	69	<LD	572	0
1 Héxène	30	29	13	<LD	99	8	22	22	6	<LD	50	0
Hexane	18	20	14	<LD	56	22	50	101	605	<LD	8660	1
2,2 Dimethylpentane	<LD	<LD	2	<LD	13	99	<LD	8	68	<LD	970	80
2,4 Dimethylpentane	21	27	27	<LD	123	14	36	77	506	<LD	7233	1
2,2,3 Trimethylbutane	<LD	<LD	8	<LD	37	86	<LD	<LD	18	<LD	244	96
Benzène	197	222	83	92	510	0	63	69	35	24	425	0
Cyclohexane	16	34	52	<LD	323	41	64	179	1529	<LD	21847	2
2 Methylhexane	<LD	17	34	<LD	264	51	13	25	168	<LD	2402	11
2,3 Dimethylpentane	19	38	66	<LD	535	16	<LD	<LD	58	<LD	819	89
Isooctane	<LD	<LD	7	<LD	38	73	<LD	<LD	34	<LD	476	81
Heptane	12	11	12	<LD	58	46	16	22	71	<LD	1019	7
Toluène	122	137	59	49	321	0	121	131	60	<LD	308	0
Octane	12	15	10	<LD	54	15	13	14	5	<LD	34	2
Ethylbenzène	24	27	15	<LD	86	4	36	41	21	12	110	0
M+P Xylènes	60	66	24	23	154	0	78	83	35	<LD	222	0
O-Xylène	31	41	23	17	122	0	84	86	28	31	163	0
1,3,5 Triméthyl benzène (TMB)	<LD	<LD	14	<LD	82	85	<LD	<LD	11	<LD	150	90
1,2,4 TMB + Decane	20	36	36	<LD	219	6	145	218	280	51	2040	0
1,2,3 TMB	<LD	11	27	<LD	145	76	15	24	36	<LD	300	4

Le groupe des composés anthropiques peut être subdivisé en différentes familles d'espèces, suivant les propriétés chimiques de chacune. Le graphique présenté figure III-5 montre la part relative de chacune d'elle, au regard de l'ensemble des composés du groupe.

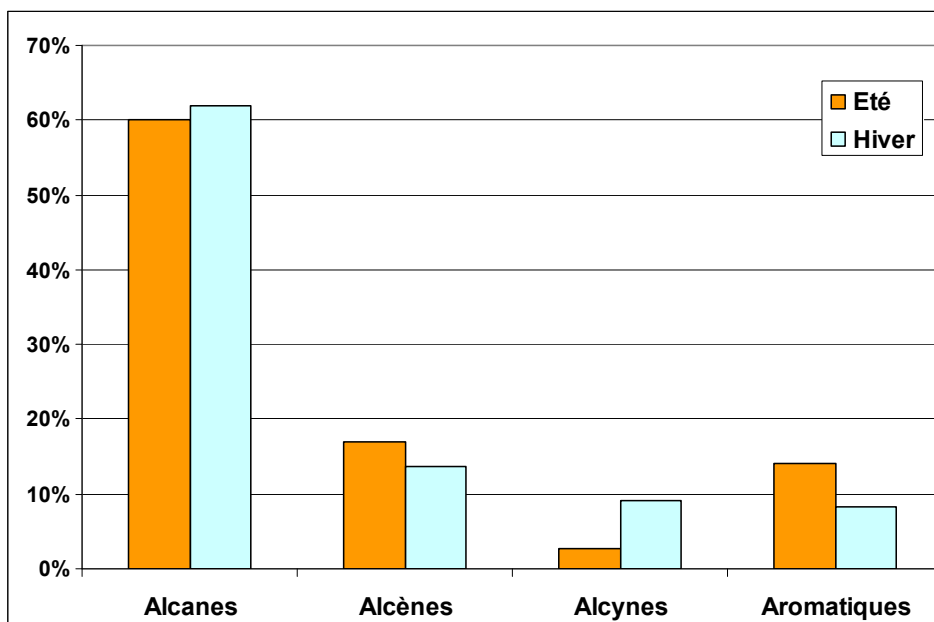


Figure III-5 : Pourcentages moyens représentatifs des différentes familles de HCNM anthropiques (ppb/ppb) relevés lors des deux campagnes de mesure

Comme le montre la figure III-5, les alcanes constituent la famille de composés anthropiques la plus représentée, aussi bien en été qu'en hiver. Parmi ces composés, la fraction légère (éthane et propane) est prépondérante, les teneurs moyennes étant d'environ 1934ppt en hiver et 779ppt en été pour l'éthane à 809ppt en hiver et 493ppt en été pour le propane. Ces espèces sont émises principalement par l'usage et l'exploitation de gaz naturel. Ayant des durées de vies atmosphériques plus longues (Atkinson, 2000), elles tendent à s'accumuler dans l'atmosphère, de sorte que leur niveau de fond est élevé. La disparité observée entre les niveaux estivaux et hivernaux s'explique par une baisse des émissions en été, due à la moindre utilisation du gaz naturel (absence de chauffage), et à une dilution verticale plus importante (hauteur de la couche de mélange plus élevée)

Le butane et l'iso-butane figurent également en quantité conséquente en hiver comme en été (en moyenne 369ppt hiver et 211ppt été pour le butane et 138ppt en hiver et 197ppt en été pour l'isobutane). Si le pentane est observable dans la majorité des échantillons hiver et été, il présente pour sa part des niveaux bien inférieurs (en moyenne 35ppt l'été contre 17ppt l'hiver). L'isopentane présente le contraste le plus important entre ses niveaux hivernaux

(54ppt seulement), et estivaux (394 ppt en moyenne), nettement supérieurs aux niveaux de butane et d'isobutane observés.

Ces composés sont émis principalement par les vapeurs d'essence (Watson et al., 2001). Ceci explique la distribution saisonnière de ces composés, ce type de source étant plus importantes l'été, lorsque la température est élevée.

Les alcènes, notamment l'éthène (550ppt en hiver à 193ppt en été en moyenne) et le propène (136ppt en hiver à 68ppt en été) sont également bien représentés. Cette famille de composés est issue principalement de procédés de combustion, et a une durée de vie courte (Atkinson, 2000). Il s'agit donc vraisemblablement ici d'espèces provenant de sources ponctuelles, voisines du site de mesure. La nature de cette source explique également la différence observée entre leurs niveaux estivaux et hivernaux. En effet, au niveau local, les sources de combustion les plus rencontrées sont liées au chauffage domestique, activité plus importante en hiver. De plus, en raison de l'importance accrue du rayonnement solaire en période estivale, ces composés sont plus fortement dégradés ; l'élévation de la hauteur de la couche de mélange induit également une dilution verticale plus importante, les niveaux moyens observés en seront d'autant plus bas.

D'autres alcènes (butènes et pentènes) présentent des niveaux estivaux moyens supérieurs aux niveaux hivernaux (cas du 1,3 butadiène – 19ppt en moyenne l'été contre moins de 10ppt l'hiver), ou équivalents pour les deux saisons (cas du 1-butène – 13ppt en moyenne dans les deux cas). Comme observé dans de précédentes études (Goldstein et al., 1996 ; Klemp et al. 1997 ; Kesselmeier and Staudt, 1999), ces espèces pourraient être de source biogénique, et donc émises à des niveaux supérieurs en été. L'intensité de ces émissions pourrait alors contrebalancer la diminution des sources anthropiques, et l'importance accrue des phénomènes de dilution verticale et de déplétion photochimique précédemment décrits ; aboutissant à des niveaux équivalents ou sensiblement supérieurs à ceux observés en hiver.

A noter, le cas particulier du cyclopentène, présent à des teneurs particulièrement élevées en hiver (319ppt en moyenne) et faibles en été (19ppt en moyenne). Ce composé se distingue par sa grande réactivité (Atkinson et al., 2000), et ses sources autant anthropiques que biogéniques (Kesselmeier and Staudt, 1999 ; Passant, 2002). Ces mesures sont toutefois à manier avec précautions. En effet, le pic associé à ce composé est relevé au niveau d'une zone souvent chargée du chromatogramme (début du chromatogramme des composés de C<sub>5</sub> à C<sub>10</sub> –

cf. annexe 6), de sorte qu'une erreur d'identification ou, plus vraisemblablement, une coélution avec un ou plusieurs autres composés est probable pour cette espèce.

Le seul alcyne mesuré de façon significative est l'éthyne (acétylène – 475ppt en moyenne en hiver et 108ppt en été). En effet, cette espèce présente des durées de vie atmosphérique relativement longues, et peut donc être mesurée sur des sites éloignés des points d'émission. Ce composé est utilisé dans de nombreuses études en tant que traceur des émissions automobiles (Reissell et al., 2003 ; Borbon et al., 2004 ; Badol et al., 2004 ; Baker et al., 2008). Il est également émis par différents procédés de combustion. Ses niveaux en hiver sont nettement supérieurs aux niveaux estivaux, en raison d'un surcroît d'émission dû aux démarrages de moteur à froid, et de son émission par des procédés de combustion liés au chauffage domestique.

La famille des composés aromatiques regroupe différentes espèces, telles que le benzène (222ppt en hiver contre 69ppt en été), le toluène (137ppt en hiver et 131ppt en été), ou le méta et para - xylènes (66ppt en hiver et 83ppt en été). Ces composés ont des sources multiples, les plus importantes étant les phénomènes de combustion, l'évaporation d'essence ou l'usage de solvant. Ils connaissent une variabilité saisonnière relativement atypique. Ainsi, le benzène connaît une forte évolution, avec des niveaux très forts en hiver et faibles en été, lorsque le toluène connaît des niveaux équivalents pour ces deux saisons. Les xylènes, quant à eux, voient leurs niveaux augmenter en été, par rapport à l'hiver. Cette observation pourrait être expliquée par des combinaisons distinctes de différentes sources en hiver et en été, les sources estivales étant en ce cas plus importantes que les sources hivernales. Ainsi, en hiver, les sources principales sont le chauffage domestique au bois (émettant principalement du benzène – Passant, 2002) ou au fioul. En été, ces sources diminuent au profit de sources de type évaporation de fioul et de solvants. Une analyse plus avancée des liens existant entre ces composés ou de leurs évolutions diurnes pourrait apporter davantage de précisions sur ce point.

#### **Comparaison avec les niveaux relevés lors de différentes études en milieu rural**

Le tableau III-3 présente une comparaison entre les moyennes annuelles des concentrations de différents composés anthropiques relevés au cours de différentes études en milieu rural ; et la moyenne calculée pour Peyrusse-Vieille à partir des mesures réalisées lors des deux campagnes de mesures.

Une comparaison entre ces différents niveaux montre des concentrations de même ordre de grandeur. Le site de mesure de Peyrusse-Vieille présente toutefois des niveaux moyens de composés inférieurs à ceux relevés sur les différentes stations, y compris dans le cadre du dispositif EMEP. Ceci est dû d'une part à une moindre influence des composés anthropiques, mais aussi à une importance plus grande des phénomènes de déplétion photochimique, caractéristique des climats méditerranéens.

Il est intéressant de voir que les niveaux mesurés sur le site de Peyrusse-Vieille au moyen de canisters, pour des périodes coïncidant avec les campagnes de mesure, présentent des niveaux moyens moindres. Cette sous-estimation des niveaux de composés anthropiques peut être expliquée par l'utilisation d'une séquence de prélèvement différente. En effet, il s'agit cette fois de prélèvements ponctuels, réalisés de jour sur une période de 4h ; alors que les mesures au cours de la campagne ont été réalisées de façon continue. On peut donc supposer que ces prélèvements par canister interviennent à des périodes où les niveaux de composés sont à leur minimum (maximum de la dilution verticale et de la déplétion photochimique). L'analyse des évolutions diurnes des composés permettra de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

Table III-3: Niveaux moyen (ppt) de composés observés sur différents sites ruraux au cours de ces dernières années

Sources :	<i>Derwent et al., 2000</i>	<i>Guo et al., 2006</i>	<i>Hagerman and Aneja, 1997</i>	<i>Mowrer and Lindstog, 1991</i>	EMEP		Campagnes de mesure	EMEP, MERA	
Site	UK Harwell	Chine Tai-O	US, Alabama Centreville	Suède Rörvik	Espagne Campisabalos	Finlande Pallas	France <sup>(1)</sup> Peyrusse	France <sup>(2)</sup> Peyrusse Tardière	
Méthode	On-line	Canisters	Canisters	Canisters	Canisters	Canisters	On-line	Canisters	
Période	1996	2001-2002	1992-1993	1991	2005	2005	2009	2009	2009
<b>Ethane</b>	2130	2122	1183	3000	844	1649	1357	1244	1367
<b>Ethène</b>	930	1674	674	650	273	351	372	266	319
<b>Propane</b>	1270	2048	1623	1600	382	648	651	453	501
<b>Propène</b>	620	223	231			65	102	59	68
<b>Ethyne</b>	2790	2772	589	1100	388	396	292	269	290
<b>Isobutène</b>	370	804	290	480			168	367	147
<b>n-Butane</b>	950	1638	659	870	193	223	290	173	194
<b>But-1-ène</b>	110	69			66	16	13	20	21
<b>Isobutène</b>		110					230	68	254
<b>cis-But-2-ène</b>	50				190	<LD	<LD	<LD	11
<b>Isopentane</b>	670	804	489	460			224	110	1189
<b>n-Pentane</b>	220	448	22	240		77	26	46	69
<b>1,3-Butadiène</b>	70	29			50	<LD	10	<LD	12
<b>trans-Pent-2-ène</b>	50		8		25	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>cis-Pent-2-ène</b>	30		1		76	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>2,2-Diméthylbutane</b>		38					19	18	29
<b>2,3-Diméthylbutane</b>		135					<LD	43	68
<b>2-Méthylpentane</b>		466	249			24	39	37	98
<b>3-Méthylpentane</b>		410	120			13	49	107	69
<b>Hexène</b>							26	19	22
<b>n-Hexane</b>	70	503	89		462	25	61	30	67
<b>Benzène</b>	380	869	151		117	122	146	80	354
<b>Cyclohexane</b>			20				107	43	59
<b>Isooctane</b>							<LD	18	21
<b>n-Heptane</b>	50	333			78	26	17	16	27
<b>Toluène</b>	600	5670	179		344		134	135	406
<b>n-Octane</b>		58	18				15	11	37
<b>Ethylbenzène</b>	160	874	26				34	22	338
<b>m+p-Xylène</b>	380	970	88				75	38	1271
<b>o-Xylène</b>	200	375	22				64	20	210
<b>1,3,5-TMB</b>		59					<LD	14	119
<b>1,2,4-TMB</b>		153					127	47	432
<b>1,2,3-TMB</b>							18	22	68

(1) : Moyenne des données obtenues à l'issue des deux campagnes de mesure réalisées sur Peyrusse-Vieille

(2) : Moyenne des mesures par canister réalisées dans le cadre du dispositif MERA aux sites de Peyrusse-Vieille et de La Tardière, sur les périodes coïncidant avec les deux campagnes de mesure sur Peyrusse-Vieille.

**Alcanes linéaires de C<sub>9</sub> à C<sub>16</sub>**

Une des principales originalités des campagnes menées dans le cadre de cette étude consistait en la mesure d'un certain nombre de composés, désignés comme d'intérêt par certains auteurs, mais peu ou pas mesurés en zones rurales, dont les alcanes linéaires de C<sub>9</sub> à C<sub>16</sub>. En effet, des études menées en chambre de simulation (Jordan et al., 2009) ont montré que ces composés peuvent être à l'origine d'une importante formation d'AOS. Toutefois, peu de mesures sur site de ces composés ont été réalisées et leurs niveaux ambiants en milieu rural de fond demeurent peu connus. Le tableau III-4 montre les différents indicateurs statistiques associés à ces composés lors des deux campagnes de mesure.

**Tableau III-4 : Statistiques descriptives des niveaux mesurés en alcanes linéaires de C<sub>9</sub> à C<sub>16</sub>**

(2<LD<10ppt – cf. chapitre II partie 4.)

(ppt)	Campagne été					Campagne Hiver				
	Med.	Moy.	Ecart type	max	%<LD	Med.	Moy.	Ecart type	max	%<LD
<b>Nonane</b>	<LD	8	9	67	10	5	6	5	43	12
<b>Décane</b>	20	23	15	120	10	5	7	6	31	25
<b>Undécane</b>	14	16	10	88	10	<LD	<LD	3	21	54
<b>Dodécane</b>	<LD	9	6	37	11	<LD	<LD	1	7	61
<b>Tridécane</b>	<LD	17	71	180	10	<LD	<LD	2	10	34
<b>Tetradécane</b>	9	11	13	134	10	<LD	<LD	3	15	47
<b>Pentadécane</b>	8	10	17	186	12	<LD	5	5	34	12
<b>Hexadécane</b>	8	14	33	142	12	<LD	<LD	NR	<LD	97

Si lors de la campagne hiver, les niveaux observés de ces composés sont bas, la majorité des mesures réalisées étant sous le seuil de détection, une élévation des niveaux est constatée en été. Cette observation est cohérente avec ce qui est connu de ces espèces. Elles sont en effet principalement émises par l'évaporation de fioul lourd, de carburant ou de kérosène, sources plus importantes en été, lorsque la température est élevée. Les niveaux observés demeurent toutefois peu élevés lors de chaque campagne de mesure.

**2.2.2. Composés biogéniques**

Les composés biogéniques, dont les concentrations représentent moins de 1% des composés présents en hiver (cf. figure III-4), voient leurs niveaux augmenter de façon considérable en été, jusqu'à représenter 11% des composés mesurés. Les principaux indicateurs statistiques correspondant à ces composés relevés en été, et en hiver sont présentés tableau III-5.



**Tableau III-5 : Statistiques descriptives des niveaux (ppt) de composés biogéniques observés lors des campagnes de mesure (2<LD<10ppt – cf. chapitre II partie 4.)**

(ppt)	Campagne hiver						Campagne Été					
	Med.	Moy.	Ecart type	Min	Max	%<LD	Med.	Moy.	Ecart type	Min	Max	%<LD
<b>Isoprène</b>	<LD	<LD	9	<LD	58	94	484	792	874	<LD	4376	0
<b>α-Pinène</b>	<LD	<LD	5	<LD	55	67	69	98	139	9	1483	0
<b>Camphène</b>	<LD	<LD	3	<LD	35	54	8	13	16	<LD	99	0
<b>β-Pinène</b>	<LD	<LD	4	<LD	21	69	20	24	16	<LD	82	0
<b>α-Terpinène</b>	<LD	<LD	1	<LD	9	89	9	13	21	<LD	229	9
<b>Limonène</b>	<LD	<LD	19	<LD	167	73	17	20	12	<LD	66	0
<b>γ-Terpinène</b>	<LD	<LD	NR	<LD	<LD	100	<LD	<LD	3	<LD	16	2
<b>Méthylvinylcétone</b>	11	14	9	<LD	56	0	21	39	111	<LD	1338	19
<b>Méthacroléine</b>	<LD	<LD	4	<LD	32	10	68	95	79	<LD	461	5

Des niveaux faibles ou nuls sont observés durant la première partie de la campagne hivernale pour l'ensemble de ces composés. En conséquence de l'amélioration des conditions météorologiques lors de la dernière semaine (transition vers des conditions printanières – cf. paragraphe 3.1. de ce chapitre), de faibles niveaux de certaines espèces (camphène, isoprène et limonène), dus vraisemblablement à des sources locales, sont alors observés.

De faibles niveaux de β-pinène et d'α-pinène peuvent être ponctuellement observés sur l'ensemble de la campagne hivernale. Ces composés sont principalement émis par des résineux, qui, contrairement aux feuillus, principaux émetteurs de limonène et d'isoprène, demeurent actifs durant l'hiver. Toutefois, les émissions de ces composés sont fortement liées à la température (Guenther et al., 1995, 2000 ; Simon et al., 2006), de sorte que peu de composés sont émis en hiver. La nature aléatoire de ces mesures, puisqu'aucune évolution diurne particulière ne peut être isolée, laisse penser à des émissions occasionnelles liées à l'exploitation forestière, à l'entretien des espaces verts ou à des lésions de tissus végétal accidentelles (branche brisées, feuilles arrachées,...).

En été, en conséquence de l'éveil de la végétation et des conditions plus favorables à l'émission (température et ensoleillement importants), une forte augmentation de l'ensemble de ces espèces apparaît. L'isoprène (792ppt en moyenne), composé généralement le plus abondamment émis par la végétation (Guenther et al., 1995, 2000) est le plus important, suivi par l'α-pinène (98ppt en moyenne), le β-pinène (24ppt en moyenne) et le limonène (20ppt en moyenne). En effet, ces composés comptent parmi les monoterpènes les plus émis par la végétation (Kanakidou et al., 2005), et les moins réactifs des composés biogéniques (Atkinson

et Arey, 2008 – cf. tableau I-4, chapitre 1). Ils tendent donc à s'accumuler notablement dans l'atmosphère, et peuvent être mesurés significativement.

Inversement, les composés mesurés aux niveaux les plus faibles sont le  $\gamma$ -terpinène et l' $\alpha$ -terpinène, deux composés qui, s'ils sont émis à des niveaux conséquents, demeurent, en raison de leur forte réactivité, à de faibles niveaux dans l'atmosphère.

L'examen des niveaux relevés lors de récentes études en milieu rural non influencé (cf. tableau III-6) montre des résultats comparables. Des niveaux très proches ont été mesurés par Arey et Reissell (2001), lors d'une campagne menée sur un plateau élevé et peu influencé du sud de la Californie (Azusa) ; et par Cerqueira et al. (2003) lors de la campagne menée sur une plaine cultivée du centre du Portugal. En effet, il s'agit comme pour Peyrusse-Vieille de deux sites ruraux, peu influencés, et non situés dans le voisinage immédiat d'une source importante d'émission biogénique comme c'est le cas dans l'étude de Kesselmeier et al. 2000.

**Table III-6 : Niveaux de composés biogéniques observés lors de différentes études menées sur différents types de site**

(ppt)	<i>Reissell &amp; Arey, 2001</i>	<i>Kesselmeier et al., 2000</i>	<i>Cerqueira et al., 2003</i>	
	<b>Plateau élevé, Sud de la Californie</b>	<b>Forêt tropicale, Amazonie</b>	<b>Plaine cultivée, centre du Portugal</b>	<b>Forêt d'eucalyptus, centre du Portugal</b>
<b>Isoprène</b>	20-2300	6000-8000	110-430	200-2040
<b><math>\alpha</math>-Pinène</b>	1-210	200-300	180-460	190-600
<b>Camphène</b>		100-150	130-450	160-580
<b><math>\beta</math>-Pinène</b>			57-81	33-63
<b><math>\alpha</math>-Terpinène</b>				
<b>Limonène</b>	2-60	≈50	40-73	30-47
<b><math>\gamma</math>-Terpinène</b>	2-60		29-36	26-44
<b>Méthylvinylcétone</b>	70-1400			
<b>Méthacroléine</b>	20-1100			

### 2.2.3. Composés carbonylés :

S'ils représentent une assez faible proportion des composés mesurés en hiver (19%), ils connaissent une forte augmentation en été, où ils deviennent les composés prépondérants (46%). Cette disparité s'explique par l'importance accrue des procédés d'oxydation photochimique en été, amenant des niveaux plus importants de radicaux  $\cdot\text{OH}$  (Borbon et al.,

2004), et facilitant la formation de composés secondaires. Le tableau III-7 présente les principaux indicateurs statistiques associés à ces espèces.

**Tableau III-7 : Principaux indicateurs statistiques associés aux niveaux (ppt) de composés secondaires relevés lors des 2 campagnes de mesure**

	Campagne hiver						Campagne Été					
	Med.	Moy.	Ecart type	Min	Max	%<LD	Med.	Moy.	Ecart type	Min	Max	%<LD
<b>Formaldéhyde</b>	324	451	500	<LD	2645	27	1705	1858	1526	<LD	9916	21
<b>Acétaldéhyde</b>	185	223	222	<LD	1197	27	526	753	1424	<LD	15255	21
<b>Acétone</b>	316	394	401	<LD	2346	27	1342	1390	1320	<LD	9879	21
<b>Acroléine</b>	<LD	8	8	<LD	54	3	<LD	<LD	NR	<LD	<LD	100
<b>Propanal</b>	13	27	50	<LD	525	9	38	56	87	<LD	704	19
<b>Buténal</b>	<LD	<LD	2	<LD	17	53	<LD	<LD	10	<LD	131	77
<b>Ethylméthylcétone</b>	61	81	56	21	387	0	95	110	75	<LD	555	1
<b>Butanal + Isobutanal</b>	16	20	17	<LD	156	1	53	74	87	<LD	753	0
<b>Benzaldéhyde</b>	<LD	6	10	<LD	117	1	19	28	40	<LD	312	15
<b>Glyoxal</b>	<LD	7	26	<LD	303	17	54	79	114	<LD	1071	1
<b>Isopentanal</b>	<LD	<LD	16	<LD	168	41	<LD	<LD	NR	<LD	<LD	100
<b>Pentanal + o-Tolualdéhyde</b>	13	16	14	<LD	102	1	39	57	83	<LD	657	2
<b>m+p-Tolualdéhyde</b>	<LD	<LD	NR	<LD	<LD	100	<LD	<LD	1	<LD	15	77
<b>Méthylglyoxal</b>	9	13	24	<LD	261	4	47	63	62	<LD	366	14
<b>2,5-Diméthylbenzaldéhyde</b>	<LD	<LD	NR	<LD	<LD	100	<LD	<LD	6	<LD	73	76
<b>Hexanal</b>	20	25	23	<LD	145	1	19	27	20	<LD	115	0
<b>Heptanal</b>	15	18	14	<LD	74	5	25	34	48	<LD	529	0
<b>Octanal</b>	17	18	12	<LD	67	0	16	33	49	<LD	343	2
<b>Nonanal</b>	13	18	19	<LD	147	4	16	22	19	<LD	96	0
<b>Décanal</b>	<LD	6	11	<LD	70	50	<LD	7	8	<LD	65	0
<b>Undécanal</b>	<LD	<LD	NR	<LD	<LD	100	<LD	<LD	11	<LD	96	3

Les trois composés majoritairement observés en été comme en hiver sont le formaldéhyde (451ppt en hiver, 1858ppt en été), l'acétone (394ppt en hiver, 1390ppt en été), et l'acétaldéhyde (223ppt en hiver, 753ppt en été).

Le formaldéhyde et l'acétaldéhyde sont émis par des sources à la fois anthropiques (usage de solvants, combustions, ...) et biogéniques. Toutefois, la source la plus importante en zone rurale demeure la formation secondaire (Ciccioli et al., 1993 ; Arlander et al., 1995). Le formaldéhyde est d'ailleurs considéré comme un traceur important des phénomènes d'oxydation atmosphérique (cf. chapitre 1, paragraphe 2.3.).

L'acétone présente la particularité d'être émis en quantité importante à la fois par des sources secondaires, des sources primaires anthropiques (usage et évaporation de solvants) et des sources biogéniques (Singh et al., 2001 ; Goldstein et Schade, 2004) ; et d'avoir une durée de vie atmosphérique relativement importante (Atkinson, 2000 ; Atkinson et Arey, 2003). Il

tend donc à s'accumuler dans l'atmosphère, et peut donc être mesuré à des niveaux importants.

De façon générale, des niveaux plus importants de composés carbonylés sont observés en été, confirmant l'origine principalement secondaire de ces composés en milieu rural de fond. Une comparaison avec les niveaux mesurés en été et en hiver sur différents sites du dispositif EMEP, ainsi qu'au travers de différentes études révèle des niveaux et des évolutions saisonnières comparables (cf. tableau III-8).

**Tableau III-8 : Niveaux de formaldéhyde, d'acétaldéhyde et d'acétone relevés lors de différentes études menées en milieu rural de fond (niveau moyen ± écart type)**

		(ppt)	Formaldéhyde	Acétaldéhyde	Acétone
<i>Khwaja and Narang 2008</i>	Site rural White face Mountain, US (alt. 1500m)	12-16 Juillet 1994	1070	420	1630
<i>Christensen et al., 2000</i>	Site rural de Lille-Valby, Danemark	mai-juillet 1995	1190 (±600)	780 (±400)	1970 (±800)
<i>Slemr et al., 1996</i>	Site rural de Schauinsland, Allemagne	Septembre 1992	1000	700	2600
EMEP - MERA	Peyrusse	Juin-Juillet 2009	1880 (±900)	370 (±210)	890 (±280)
		Février-Mars 2009	810 (±330)	380 (±140)	700 (±270)
	Tardière	Juin-Juillet 2009	1520 (±1150))	400 (±340)	980 (±60)
		Février-Mars 2009	850 (±420)	410 (±220)	530 (±230)
Autres stations EMEP	Ûto (Finlande)	Juin-Aout 2005	1310 (±1110)	1860 (±1070)	2540 (±1870)
		Octobre-Décembre 2005	500 (±410)	530 (±200)	760 (±270)
	Campisabalos (Espagne)	Juin-Aout 2008	1850 (±550)	800(±210)	-
		Ocobre - Décembre 2008	1690 (±430)	530 (± 130)	-

Les niveaux estivaux observés au site de Peyrusse-Vieille sont proches de ceux relevés au site espagnol de Campisabalos ; il s'agit en effet de deux sites placés sous un climat semblable, méditerranéen. Les niveaux hivernaux sur les stations françaises de Peyrusse-Vieille et de La Tardière sont de même ordre, mais demeurent intermédiaires aux niveaux relevés sur les sites de Campisabalos (plus élevés) et de Ûto (plus faibles). Ce type de gradient

Nord-Sud est essentiellement une conséquence du gradient climatique existant entre nord et sud de l'Europe (déplétion photochimique favorisée par des climats chauds et ensoleillés), décrits dans de précédentes études (Soldberg et al., 1996).

Concernant les aldéhydes linéaires de C<sub>6</sub> à C<sub>11</sub>, les niveaux observés sont globalement faibles, de l'ordre de 20ppt en hiver à 35ppt en été. L'hexanal est le composé ayant le plus haut niveau en hiver (25ppt en moyenne); ses indicateurs statistiques en été sont comparables. Il est suivi en hiver par l'heptanal et l'octanal (18ppt en moyenne chacun); toutefois, ces composés deviennent plus importants en été (respectivement 34ppt et 33ppt en moyenne, avec des pointes allant jusqu'à 529ppt pour l'heptanal et 343ppt pour l'octanal), quand l'hexanal demeure à des niveaux comparables. Ces observations sont cohérentes avec le fait que ces deux composés sont également émis principalement par les végétaux (Ciccioli et al., 1993; Wildt et al., 2003; Hu et al., 2009; Ibrahim et al., 2010); par la décomposition des phycophytes (algues) en zone costale (Sartin et al., 2001) et secondairement par la dégradation de composés plus importants, tels les alcanes linéaires à longue chaîne (Jordan et al., 2008) et certains monoterpènes (Kanakidou et al., 2005) plus abondants en été.

#### **2.3. Analyse des teneurs suivant la réactivité des espèces mesurées**

Les COV une fois émis participent à de nombreuses réactions atmosphériques, certaines aboutissant à la formation d'espèces secondaires dont l'impact environnemental et sanitaire est important (formation d'ozone ou d'AOS). La responsabilité de chaque type d'espèce dans ces phénomènes dépend, pour une part, de sa concentration; mais aussi de sa réactivité atmosphérique, en termes de cinétique et de mécanisme réactionnel (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986; Russell et al., 1995; Finlayson-Pitts and Pitts, 1997). Afin de juger de l'importance des différents types d'espèces considérées au regard du site de mesure, il est donc intéressant de considérer la contribution relative de chacune quant à la formation de ces espèces secondaires. A noter que cette analyse demeurera strictement qualitative, les espèces considérées provenant de sources vraisemblablement lointaines, et ayant donc potentiellement déjà été dégradées.

Le potentiel de formation d'ozone troposphérique a été évalué en utilisant la méthode des concentrations en équivalent-propène (Chameides et al., 1988):

$$C_{\text{équivalent-propène}}^{(i)} = C_i * \frac{k_{HO}^{(i)}}{k_{HO}(\text{propène})} \quad (\text{III-1})$$

Cette concentration équivalente ou Equivalent-Propène (exprimée en ppt) pour un composé *i* est égale au produit de sa concentration (exprimée en ppt) par le rapport de sa constante de réactivité avec le radical HO<sup>•</sup> ( $k_{HO}(i)$ ) et de celle du propène ( $k_{HO}(\text{propène})$ ). Les valeurs de  $k_{OH}$  retenues sont celles définies par Atkinson and Arey (2003). En particulier, celle du propène est égale à  $26,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . A noter que cette échelle de concentrations ne tient pas compte des autres voies d'oxydation des composés par l'ozone ou les nitrates, qui peuvent être considérées comme secondaires pendant le jour.

Les résultats obtenus (présentés tableau III-9) montrent clairement l'importance des composés biogéniques et secondaires en période estivale, du fait de leur forte réactivité avec le radical HO<sup>•</sup>. L'isoprène, du fait de sa plus grande abondance, occupe le premier rang de ces composés, avec une contribution de 60%. Il est suivi par les principaux composés carbonylés relevés, à savoir le formaldéhyde (14% des contributions) et, à un niveau moindre, l'acétaldéhyde (2% seulement des contributions). Toutefois, le rôle du formaldéhyde, s'il semble important, demeure discutable. En effet, ce composé tend à être rapidement photolysé dans l'atmosphère, de sorte qu'il est difficile de juger de son importance quant à la formation d'ozone troposphérique. Les monoterpènes, du fait de leurs faibles concentrations, jouent un rôle moins important (contributions comprises entre 4% pour l' $\alpha$ -pinène et 1% pour le  $\gamma$ -terpinène).

En hiver, du fait des niveaux de composés biogéniques et secondaires observés, ce sont les alcènes qui contribuent principalement à la formation d'ozone sur le site. C'est notamment le cas du cyclopentène, qui, du fait de ses niveaux élevés, contribue à hauteur de 53% à la formation d'ozone. Il convient toutefois ici de garder en mémoire le cas particulier de cette espèce, sujette à des risques de coélutions, surtout en période estivale. Il est suivi par l'éthène et le propène, dont les contributions sont respectivement estimées à 9% et 7%

Concernant les alcanes et les composés aromatiques, leur rôle demeure limité avec des contributions de l'ordre de 1%, quelle que soit la saison.

Tableau III-9 : Calcul des concentrations équivalent-propène des principaux composés mesurés au site de Peyrusse-Vieille, lors de chaque campagne de mesure

	kOH <sup>1</sup> (10 <sup>12</sup> cm <sup>3</sup> .s)	Concentrations moy.		Equivalent Propène		Contribution totale (%)	
		Hiver (ppt)	Eté (ppt)	Hiver (ppt)	Eté (ppt)	Hiver (%)	Eté (%)
Ethane	0,25	1853	776	18	7	1	0
Ethène	8,52	444	185	144	60	9	1
Propane	1,09	747	440	31	18	2	0
Propène	26,3	119	67	119	67	7	1
Isobutane	2,12	123	172	10	14	1	0
Butane	2,36	194	187	17	17	1	0
Ethyne	0,9	470	106	16	4	1	0
1-Butène	31,4	11	13	13	15	1	0
Isobutane	2,12	92	339	7	27	0	0
Isopentane	3,6	43	368	6	50	0	1
Pentane	3,8	12	33	2	5	0	0
2-2 Dimethylbutane	2,23	23	14	2	1	0	0
Cyclopentène	67	329	20	838	51	53	1
2 Methylpentane	5,2	44	26	9	5	1	0
3 Methylpentane	5,2	29	64	6	13	0	0
1 Hexène	37	30	22	42	31	3	1
hexane	5,61	17	111	4	24	0	0
2,4 Dimethylpentane	4,77	22	86	4	16	0	0
Benzène	1,22	184	64	9	3	1	0
Cyclohexane	6,97	18	214	5	57	0	1
Heptane	6,67	8	22	2	6	0	0
Toluène	5,63	115	117	25	25	2	0
Octane	8,11	11	12	3	4	0	0
Ethylbenzène	7	22	36	6	10	0	0
M+P Xylenes	23,1	56	80	49	70	3	1
O-Xylène	13,6	29	29	15	15	1	0
Isoprène	101	<LD	947		3638	0	60
α-Pinène	54	<LD	96		196	0	3
β-Pinène	79	<LD	23		70	0	1
α-Terpinène	363	<LD	12		167	0	3
γ-Terpinène	174	<LD	4		27	0	0
Limonène	171	<LD	20		129	0	2
Camphène	530	<LD	13		264	0	4
Formaldéhyde	9,64	425	2388	156	875	10	14
Acétaldéhyde	3,15	232	975	28	117	2	2
Acetone	0,22	391	1786	3	15	0	0

1 : Atkinson et Arey, 2003

#### 2.4. Etude des relations entre les différents groupes de composés :

La recherche des corrélations entre espèces permet la mise en évidence de relations existant entre ces espèces, soit qu'elles sont émises par le même type de source, soit qu'elles

sont soumises aux mêmes types de phénomènes (déplétion photochimique, dilution verticale ou horizontale, interaction avec la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère,...).







### **2.4.1. Méthode d'analyse par corrélation**

L'analyse par corrélation permet la mise en évidence de liens existant entre différentes variables. La méthode employée pour ce faire consiste à déterminer les régressions linéaires existant entre les différentes variables étudiées. Le résultat se présente sous la forme d'un tableau à deux entrées, appelé matrice des corrélations, présentant les coefficients de régression déterminés pour chaque couple de variables, l'interprétation de ces coefficients étant laissée à l'appréciation de l'utilisateur.

Considérant que tous les composés n'ont pas les mêmes propriétés (solubilité, réactivité, volatilité,...), un séjour prolongé dans l'atmosphère serait susceptible de fausser notre perception des corrélations entre espèces. Cette étude étant menée en milieu rural, les composés mesurés sont généralement présents à des niveaux faibles, et correspondent souvent à des masses d'air fortement dégradées. Il a donc été décidé d'utiliser le référentiel suivant : deux variables seront considérées comme faiblement corrélées si leur coefficient de corrélation est compris entre 0,35 et 0,55, corrélées pour des coefficients compris entre 0,55 et 0,7, et fortement corrélées pour des valeurs supérieures à 0,7. Inversement, deux variables seront fortement anti-corrélées pour des coefficients inférieurs à -0,6, anti-corrélées pour des valeurs allant de -0,45 à -0,6 et faiblement anti-corrélées pour des valeurs comprises entre -0,3 et -0,45 (cf. tableau III-10). Cette méthode sera appliquée pour toutes les analyses de corrélations subséquentes (paragraphe 3 et 4 de ce chapitre).

**Tableau III-10 : Valeurs utilisées pour l'analyse des corrélations et leur légende dans les tableaux de corrélations subséquents**

**Légende :**

	Variables fortement corrélées	$(0,7 < R^2)$
	Variables corrélées	$(0,55 < R^2 < 0,7)$
	Variables faiblement corrélées	$(0,35 < R^2 < 0,55)$
	Variables fortement anti-corrélées	$(R^2 < -0,6)$
	Variables anti-corrélées	$(-0,6 < R^2 < -0,45)$
	Variables faiblement anti-corrélées	$(-0,45 < R^2 < -0,3)$



Les corrélations entre les différentes espèces de chaque groupe, et leur évolution saisonnière seront analysées ici.

### 2.4.2. Composés d'origine anthropique

#### Situation en hiver

Le tableau III-11 présente la matrice des corrélations obtenue pour les composés typiquement anthropiques lors de la campagne d'hiver.

Tableau III-11 : Matrice des corrélations obtenue pour les composés anthropiques lors de la campagne hivernale

	Ethane	Ethène	Propane	Propène	Ethyne	Cyclopentène	Benzène	Toluène	MP-Xylènes	Décane	Undécane	Dodécane	Tridécane	Tetradécane
Ethane		0.62	0.80	0.55	0.94	0.83	0.93	0.18	-0.24	-0.54	-0.52	-0.58	-0.15	-0.39
Ethène	0.62		0.62	0.92	0.69	0.48	0.70	0.37	0.08	-0.30	-0.29	-0.26	-0.08	-0.23
Propane	0.80	0.62		0.54	0.80	0.59	0.86	0.52	0.18	-0.34	-0.29	-0.36	-0.12	-0.25
Propène	0.55	0.92	0.54		0.59	0.40	0.61	0.30	0.07	-0.24	-0.22	-0.20	-0.07	-0.19
Ethyne	0.94	0.69	0.80	0.59		0.86	0.96	0.22	-0.21	-0.55	-0.56	-0.56	-0.15	-0.39
Cyclopentène	0.83	0.48	0.59	0.40	0.86		0.85	-0.01	-0.38	-0.60	-0.68	-0.64	-0.16	-0.42
Benzène	0.93	0.70	0.86	0.61	0.96	0.85		0.33	-0.10	-0.48	-0.50	-0.54	-0.15	-0.38
Toluène	0.18	0.37	0.52	0.30	0.22	-0.01	0.33		0.71	0.23	0.28	0.12	-0.03	-0.01
MP-Xylènes	-0.24	0.08	0.18	0.07	-0.21	-0.38	-0.10	0.71		0.49	0.54	0.34	0.06	0.17
Décane	-0.54	-0.30	-0.34	-0.24	-0.55	-0.60	-0.48	0.23	0.49		0.89	0.48	0.13	0.31
Undécane	-0.52	-0.29	-0.29	-0.22	-0.56	-0.68	-0.50	0.28	0.54	0.89		0.56	0.18	0.36
Dodécane	-0.58	-0.26	-0.36	-0.20	-0.56	-0.64	-0.54	0.12	0.34	0.48	0.56		0.33	0.51
Tridécane	-0.15	-0.08	-0.12	-0.07	-0.15	-0.16	-0.15	-0.03	0.06	0.13	0.18	0.33		0.84
Tetradécane	-0.39	-0.23	-0.25	-0.19	-0.39	-0.42	-0.38	-0.01	0.17	0.31	0.36	0.51	0.84	

On constate tout d'abord que de nombreuses corrélations peuvent être observées entre les HCNM de C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub> ; à l'exception toutefois du toluène et des xylènes qui, quoique fortement corrélés entre eux, ne sont que faiblement liés aux autres composés du groupe (éthène et propane). Cette observation indique que ces composés proviennent sans doute de sources différentes. Les autres HCNM de C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub> présentent des corrélations pouvant être fortes, notamment entre les composés les moins réactifs (éthane, propane, benzène), à faibles, notamment pour les composés les plus réactifs (propène, éthène, et dans une moindre mesure, cyclopentène). Il est difficile de déterminer ici si cette observation résulte d'une différence de sources d'émissions pour ces composés, ou si elle est simplement la conséquence des

propriétés réactionnelles de ces espèces. Seule l'étude des évolutions diurnes de ces composés pourra permettre d'éclaircir ce point.

Les alcanes linéaires de C<sub>10</sub> à C<sub>16</sub> présentent des anti-corrélations faibles (par exemple au regard du propane) à fortes (par exemple au regard du cyclopentène – en gardant en mémoire les risques de coélution liés à cette espèce) vis-à-vis des HCNM de C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub>. La seule exception notable étant le toluène et des xylènes, vis vis-à-vis desquels une faible corrélation peut être observée (coefficient de corrélation de l'ordre de 0.5 entre le décane et le MP-xylène). Des corrélations fortes (tridécane-tetradécane ; décane-undécane) à faibles (undécane-dodécane, undécane-tetradécane,...) peuvent être observées entre les membres de ce groupe. Ces relations tendent à montrer que ces composés sont issus d'une source vraisemblablement commune, mais distincte des sources de HCNM de C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub>. L'anti-corrélation observée entre ces deux groupes d'espèces pourrait traduire la localisation antagonique de ces sources (de sorte qu'un apport de HCNM se traduirait automatiquement par une baisse des alcanes linéaires de C<sub>10</sub> à C<sub>16</sub>). Le cas particulier du toluène et du MP-xylène s'expliquerait alors par l'existence d'une importante source pour ces deux composés, géographiquement proche, ou commune, aux sources des alcanes linéaires de C<sub>10</sub> à C<sub>16</sub>. Ce phénomène se verrait accentué par l'influence de la température. En effet, une baisse de la température pourrait entraîner la condensation des espèces les moins volatils, telles que les alcanes de C<sub>10</sub> à C<sub>16</sub>.

Une analyse des relations entre ces espèces et les paramètres météorologiques permettrait d'apporter des précisions.

#### **Situation en été :**

Le tableau III-12 présente les coefficients de corrélation calculés pour les composés d'origine anthropiques lors de la campagne estivale.

La situation observée en été semble tout d'abord plus complexe, avec des corrélations moins marquées, dues sans doute, pour une part, à la baisse d'activité de certaines sources anthropiques (notamment les sources de type chauffage résidentiel, moins actives en été) ; et à l'accroissement des phénomènes de déplétion photochimique, créant des disparités entre les composés suivant leur réactivité, d'autre part.

Tableau III-12 : Matrice des corrélations obtenue pour les composés anthropiques lors de la campagne d'été

	Ethane	Ethène	Propane	Propène	Ethyne	Cyclopentène	Benzène	Toluène	MP-Xylènes	Décane	Undécane	Dodécane	Tridécane	Tétradécane
Ethane		0.13	0.10	0.18	0.45	-0.02	0.36	0.19	0.11	0.23	0.22	-0.16	-0.04	0.00
Ethène	0.13		0.46	0.88	0.70	0.23	0.71	0.43	0.37	0.07	0.00	0.09	-0.04	-0.09
Propane	0.10	0.46		0.39	0.50	-0.03	0.73	0.79	0.86	0.18	0.21	-0.03	-0.07	-0.15
Propène	0.18	0.88	0.39		0.68	0.18	0.68	0.33	0.35	0.16	0.07	0.09	-0.03	-0.08
Ethyne	0.45	0.70	0.50	0.68		0.25	0.80	0.51	0.41	0.17	0.15	0.04	-0.12	-0.18
Cyclopentène	-0.02	0.23	-0.03	0.18	0.25		0.00	0.04	-0.06	-0.17	-0.15	0.34	-0.01	-0.08
Benzène	0.36	0.71	0.73	0.68	0.80	0.00		0.75	0.77	0.31	0.29	0.03	-0.06	-0.14
Toluène	0.19	0.43	0.79	0.33	0.51	0.04	0.75		0.88	0.34	0.38	0.02	-0.08	-0.15
MP-Xylènes	0.11	0.37	0.86	0.35	0.41	-0.06	0.77	0.88		0.38	0.42	0.06	-0.03	-0.12
Décane	0.23	0.07	0.18	0.16	0.17	-0.17	0.31	0.34	0.38		0.90	0.17	0.05	0.17
Undécane	0.22	0.00	0.21	0.07	0.15	-0.15	0.29	0.38	0.42	0.90		0.10	0.08	-0.07
Dodécane	-0.16	0.09	-0.03	0.09	0.04	0.34	0.03	0.02	0.06	0.17	0.10		0.30	0.33
Tridécane	-0.04	-0.04	-0.07	-0.03	-0.12	-0.01	-0.06	-0.08	-0.03	0.05	0.08	0.30		0.50
Tétradécane	0.00	-0.09	-0.15	-0.08	-0.18	-0.08	-0.14	-0.15	-0.12	0.17	-0.07	0.33	0.50	

Des différences dans les relations entre les diverses espèces sont également observables. Ainsi, contrairement à la situation hivernale, de fortes corrélations entre le benzène, le toluène et les xylènes sont observées. De plus, ces composés sont également corrélés aux autres HCNM étudiés. L'exception est toutefois le cyclopentène, qui, en été, ne présente plus aucune corrélation avec les autres espèces.

Différents facteurs peuvent expliquer ces phénomènes. Tout d'abord, comme cela avait été dit au paragraphe 2.2. de ce chapitre et au paragraphe 2. du chapitre 1, les sources anthropiques connaissent une importante variabilité saisonnière. Ainsi, les sources liées au chauffage résidentiel voient leur importance diminuer de façon considérable en période estivale, alors que les sources de type évaporation de solvants ou de carburant se voient renforcées. Ceci pourrait expliquer une partie du comportement des composés aromatiques. Ainsi, le benzène, qui en hiver n'est pas corrélé aux composés aromatiques, est émis en quantités importantes par des sources de type combustion. La source combustion de bois, notamment, émet des quantités importantes de benzène et d'éthène, mais peu d'autres composés aromatiques (Passant, 2002). Une source locale de benzène de ce type, masquant les autres sources lointaines de ce composé, expliquerait le comportement du benzène observé en hiver. L'été, les sources prépondérantes pour ces composés ne sont plus les combustions

liées au chauffage domestique. L'augmentation sensible des niveaux de toluène et de xylènes observés en période estivale (cf. paragraphe 2.2.1. de ce chapitre) suggère l'apparition d'une nouvelle source, vraisemblablement l'évaporation de carburant ou de solvant, également à l'origine d'émissions de benzène. Un changement de nature des sources majoritaires de ces composés expliquerait donc l'apparition de ces nouvelles corrélations.

A ceci s'ajoute l'accroissement de la déplétion photochimique en été. Ceci tend à accentuer l'impact des différences existant entre les propriétés physico-chimiques des espèces étudiées, les composés les plus réactifs étant dégradés plus rapidement. Ceci tend à masquer les relations pouvant exister entre ces composés. Une analyse détaillée des évolutions diurnes de ces composés et de leurs relations avec les paramètres météorologiques, pourraient ici apporter des éléments de réponse.

A noter, encore une fois le cas particulier du cyclopentène. Ce composé, nous l'avons vu est susceptible, surtout en été, de se trouver co-élué avec une autre espèce. Quoiqu'il en soit, une forte diminution de la concentration du composé identifié comme le cyclopentène est observable lors du passage de l'hiver à l'été. Cette espèce est émise en quantité importante par des procédés de combustion. La diminution de l'importance des sources de ce type en été expliquerait une forte baisse des niveaux mesurés. A ceci s'ajoute l'impact croissant de la déplétion photochimique en période estivale. Ce composé comptant parmi les espèces les plus réactives serait affecté de façon plus importante. La conjugaison de ces deux phénomènes, pourrait expliquer que le cyclopentène n'apparaisse plus lié à aucune autre espèce, même celles ayant des origines communes, et ce en dépit de tout phénomène de coélution.

Comme en hiver, aucune corrélation ne peut être observée entre les alcanes linéaires à longue chaîne et les HCNM, ce qui laisse supposer que ces composés sont bien issus de sources différentes. Toutefois, les anti-corrélations précédemment observées entre ces deux groupes de composés ne sont plus visibles. Peu de corrélations sont constatées entre les différentes espèces de ce groupe en été, en dehors d'une forte corrélation entre le décane et l'undécane, et d'une faible corrélation entre le tridécane et le tétradécane. On peut raisonnablement supposer que cette différence avec la situation hivernale peut être due au moins en partie à des émissions plus importantes de certaines de ces espèces, provenant de l'évaporation de fioul lourd ou d'essence ; ainsi qu'aux différentes propriétés de ces espèces, notamment en terme de réactivité et de volatilité. Une étude des évolutions diurnes comparées de ces espèces pourra également apporter des éléments de réponse.

### 2.4.3. Composés carbonylés

Une importante dichotomie peut être observée entre les composés carbonylés de C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> et entre les composés carbonylés de C<sub>6</sub> à C<sub>11</sub> en période hivernale (cf. tableau III-13). Ainsi, de fortes corrélations existent entre les principaux composés carbonylés de C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> (formaldéhyde, acétaldéhyde et acétone). Si des coefficients de corrélations plus faibles ont été calculés pour la méthylvinylcétone et la méthacroléine, du fait sans doute des faibles niveaux de ces composés en cette période, ces deux dernières espèces demeurent significativement corrélées aux composés de C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>.

Tableau III-13 : matrice de corrélation obtenue pour les composés carbonylés, lors de la campagne d'hiver

	Formaldéhyde	Acétaldéhyde	Acétone	Méthylvinylcétone	Méthacroléine	Hexanal	Heptanal	Octanal
Formaldéhyde		0.72	0.92	0.36	0.78	0.00	0.26	0.17
Acétaldéhyde	0.72		0.78	0.16	0.38	-0.03	0.05	0.27
Acétone	0.92	0.78		0.33	0.66	-0.02	0.18	0.19
Méthylvinylcétone	0.36	0.16	0.33		0.38	-0.04	0.10	0.38
Méthacroléine	0.78	0.38	0.66	0.38		0.06	0.31	0.25
Hexanal	0.00	-0.03	-0.02	-0.04	0.06		0.78	0.38
Heptanal	0.26	0.05	0.18	0.10	0.31	0.78		0.34
Octanal	0.17	0.27	0.19	0.38	0.25	0.38	0.34	

En revanche, si des corrélations importantes (hexanal et heptanal) ou faibles (hexanal et octanal) peuvent être observées entre les différents composés de C<sub>6</sub> à C<sub>11</sub>, ceux-ci ne peuvent être reliés au groupe des composés de C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>. On peut donc raisonnablement penser qu'ils ont une origine différente, en d'autres termes, que ces composés secondaires proviennent d'une zone géographique distincte des précédents, qu'il reste alors à définir.

Une situation comparable peut être observée en période estivale (cf. tableau III-14). Si des coefficients de corrélation significativement inférieurs sont alors déterminés, les mêmes liens peuvent être établis entre les différents groupes de composés.

L'analyse des relations de ces composés avec les différents paramètres météorologiques ainsi que l'étude de leurs évolutions diurnes, devrait permettre d'apporter de plus amples précisions.

Tableau III-14 : Matrice des corrélations obtenue pour les composés carbonylés lors de la campagne estivale

	Formaldéhyde	Acétaldéhyde	Acétone	Méthylvinylcétone	Méthacroléine	Hexanal	Heptanal	Octanal
Formaldéhyde		0.73	0.87	0.29	0.64	-0.06	-0.02	0.15
Acétaldéhyde	0.73		0.71	0.02	0.25	-0.06	-0.02	0.25
Acétone	0.87	0.71		0.50	0.44	-0.04	0.01	0.26
Méthylvinylcétone	0.29	0.02	0.50		0.17	-0.07	-0.03	0.31
Méthacroléine	0.64	0.25	0.44	0.17		0.00	-0.03	0.12
Hexanal	-0.06	-0.06	-0.04	-0.07	0.00		0.60	0.36
Heptanal	-0.02	-0.02	0.01	-0.03	-0.03	0.60		0.12
Octanal	0.15	0.25	0.26	0.31	0.12	0.36	0.12	

#### 2.4.4. Composés typiquement biogéniques

Du fait de leur faible abondance en période hivernale, il est impossible de déterminer les corrélations entre les différentes espèces de ce groupe en cette période. Le tableau III-15 présente la matrice des corrélations calculées lors de la campagne estivale.

Tableau III-15 : Matrice de corrélation calculée pour les composés biogéniques en période estivale

	Isoprène	$\alpha$ -Pinène	Camphène	$\beta$ -Pinène	$\alpha$ -Terpinène	Limonène	$\gamma$ -Terpinène
Isoprène		0.10	-	0.15	0.14	0.25	-
$\alpha$ -Pinène	0.10		0.47	0.37	0.22	0.57	0.36
Camphène	-	0.47		0.49	0.23	0.52	0.45
$\beta$ -Pinène	0.15	0.37	0.49		0.51	0.40	0.25
$\alpha$ -Terpinène	0.14	0.22	0.23	0.51		0.23	0.36
Limonène	0.25	0.57	0.52	0.40	0.23		0.26
$\gamma$ -Terpinène	-	0.36	0.45	0.25	0.36	0.26	

Aucune corrélation ne peut être observée entre l'isoprène et les différents mono-terpènes étudiés. En revanche, de faibles corrélations peuvent être mises en évidence entre les différentes espèces de cette famille, des coefficients plus faibles étant obtenus pour les composés les plus réactifs ( $\alpha$ -terpinène et  $\gamma$ -terpinène notamment – Atkinson et Arey, 2003).

Cette observation permet de diviser formellement les composés biogéniques en deux catégories : les composés monoterpéniques d'une part, et l'isoprène d'autre part. Cette dichotomie suggèrerait que ces composés proviennent de sources différentes. Sachant que l'émission de ces deux types d'espèces biogéniques est régit par des phénomènes liés (augmentation de la température et de l'activité de la végétation), l'absence totale de lien entre les deux groupes implique qu'il s'agit de sources géographiquement distinctes. Toutefois, compte tenu de la faible durée de vie atmosphérique associée à ces espèces, la localisation et l'importance de telles sources devront être étudiées avec soin.

#### 2.4.5. Corrélations entre les différents groupes de composés

L'étude des corrélations existant entre les espèces appartenant à un même groupe de composés a permis d'apporter des éclaircissements sur les liens pouvant exister entre ces espèces. De même, l'analyse des corrélations pouvant exister entre ces différents groupes d'espèces, chacun représenté par un ou deux composés présents en quantités élevées, apportera de nouvelles données quant au comportement de ces différentes espèces.

Les tableaux III-16-a et III-16-b présentent respectivement les matrices de corrélations calculées pour les composés les plus représentatifs des différents groupes mis en évidence lors des campagnes hivernales et estivales.

En période estivale, des corrélations sont observables entre le cyclopentène et l'isoprène. Ces deux composés sont eux-mêmes faiblement corrélés au formaldéhyde.

Les cas du cyclopentène est là encore remarquable. Toutefois, l'identification de cette espèce demeure sujette à caution (risque de coélution). Ce composé d'origine essentiellement industrielle (synthèse de plastiques), présente une faible durée de vie. Des concentrations importantes ont été relevées en hiver (300ppt en moyenne), associées à une forte corrélation avec les autres composés anthropiques ; et faibles en été, où cette corrélation n'est plus visible. Une origine principalement industrielle de ce composé (ou de ces composés coélus) en hiver et majoritairement biogénique en été expliquerait ces différences. En effet, l'accroissement important des phénomènes de déplétion photochimique, compte tenu de la forte réactivité de ce composé, expliquerait que la source industrielle ne soit alors plus visible. De la sorte, une source jusqu'alors moins importante, potentiellement une source biogénique, pourrait être observable. A noter que cette explication ne résout en rien le problème

d'identification du composé précédemment décrit, des sources biogéniques de cyclopentène ayant été observées (Goldstein et al., 1996 ; Klemp et al. 1997).

Tableau III-16-a (haut) et III-16-b (bas) : Matrice des corrélations observées entre les différents groupes de composés établis lors des campagnes hivernale (III-16-a) et estivale (III-16-b)

Période Hivernale	Ethane	Propène	Ethyne	Cyclopentène	Benzène	Toluène	Décane	Tridécane	Formaldéhyde	Acétone	Hexanal	Octanal
Ethane		0.41	0.93	0.84	0.89	0.05	-0.30	-0.09	-0.47	-0.40	-0.06	-0.21
Propène	0.41		0.50	0.43	0.59	0.22	-0.06	-0.05	-0.15	-0.14	-0.04	-0.06
Ethyne	0.93	0.50		0.91	0.95	0.07	-0.36	-0.10	-0.45	-0.37	-0.15	-0.15
Cyclopentène	0.84	0.43	0.91		0.84	-0.07	-0.45	-0.08	-0.37	-0.33	-0.23	-0.15
Benzène	0.89	0.59	0.95	0.84		0.27	-0.24	-0.09	-0.46	-0.35	-0.06	-0.03
Toluène	0.05	0.22	0.07	-0.07	0.27		0.39	-0.05	0.05	0.16	0.39	0.45
Décane	-0.30	-0.06	-0.36	-0.45	-0.24	0.39		0.07	0.07	0.12	0.58	0.21
Tridécane	-0.09	-0.05	-0.10	-0.08	-0.09	-0.05	0.07		-0.06	-0.04	0.37	0.26
Formaldéhyde	-0.47	-0.15	-0.45	-0.37	-0.46	0.05	0.07	-0.06		0.85	-0.03	0.01
Acétone	-0.40	-0.14	-0.37	-0.33	-0.35	0.16	0.12	-0.04	0.85		0.01	0.10
Hexanal	-0.06	-0.04	-0.15	-0.23	-0.06	0.39	0.58	0.37	-0.03	0.01		0.41
Octanal	-0.21	-0.06	-0.15	-0.15	-0.03	0.45	0.21	0.26	0.01	0.10	0.41	

Période estivale	Ethane	Propène	Ethyne	Cyclopentène	Benzène	Toluène	Décane	Tridécane	Formaldéhyde	Acétone	Hexanal	Octanal	Isoprène	α-Pinène
Ethane		0.18	0.48	-0.04	0.41	0.24	0.22	-0.04	-0.04	-0.09	0.32	-0.20	-0.18	-0.09
Propène	0.18		0.68	0.17	0.68	0.31	0.17	-0.02	0.10	0.08	0.09	0.05	-0.15	-0.07
Ethyne	0.48	0.68		0.25	0.80	0.47	0.20	-0.10	0.17	0.07	0.21	-0.04	-0.03	-0.01
Cyclopentène	-0.04	0.17	0.25		0.00	0.04	-0.17	-0.01	0.45	0.18	-0.10	0.02	0.55	0.16
Benzène	0.41	0.68	0.80	0.00		0.73	0.36	-0.05	0.00	0.03	0.31	0.27	-0.35	0.12
Toluène	0.24	0.31	0.47	0.04	0.73		0.39	-0.06	0.05	0.19	0.39	0.47	-0.39	0.24
Décane	0.22	0.17	0.20	-0.17	0.36	0.39		0.04	-0.21	-0.08	0.56	0.14	-0.25	-0.01
Tridécane	-0.04	-0.02	-0.10	-0.01	-0.05	-0.06	0.04		-0.12	-0.07	0.36	0.24	-0.04	0.28
Formaldéhyde	-0.04	0.10	0.17	0.45	0.00	0.05	-0.21	-0.12		0.82	-0.19	0.00	0.46	0.03
Acétone	-0.09	0.08	0.07	0.18	0.03	0.19	-0.08	-0.07	0.82		-0.12	0.18	0.14	0.07
Hexanal	0.32	0.09	0.21	-0.10	0.31	0.39	0.56	0.36	-0.19	-0.12		0.36	-0.24	0.32
Octanal	-0.20	0.05	-0.04	0.02	0.27	0.47	0.14	0.24	0.00	0.18	0.36		-0.20	0.60
Isoprène	-0.18	-0.15	-0.03	0.55	-0.35	-0.39	-0.25	-0.04	0.46	0.14	-0.24	-0.20		0.04
α-Pinène	-0.09	-0.07	-0.01	0.16	0.12	0.24	-0.01	0.28	0.03	0.07	0.32	0.60	0.04	



Pour ce qui est de la faible corrélation entre ces deux composés et le formaldéhyde, elle peut être imputée à ce que les sources biogéniques et secondaires se trouvent favorisées dans les mêmes conditions météorologiques, à savoir l'ensoleillement important et une température élevée. Ce phénomène explique également la faible anti-corrélation pouvant être observée entre l'isoprène, le benzène et le toluène. Les conditions météorologiques favorisant la formation de ce composé et la déplétion photochimique des deux autres.

Une anti-corrélation est visible lors de la campagne hivernale entre les composés carbonylés de C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> (représentés ici par le formaldéhyde et l'acétone) et les HCNM de C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub>. Cette observation est cohérente, attendu qu'il s'agit ici de composés typiquement d'origine secondaire, formés au détriment de composés primaires.

Aucune anti-corrélation de cet ordre n'est observable entre les composés carbonylés de C<sub>6</sub> à C<sub>11</sub> et les HCNM. Ces composés carbonylés n'étant pas non plus corrélés avec les composés carbonylés de C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, on peut supposer que cette observation traduit une origine différente de ce groupe de composés.

Des corrélations entre les composés carbonylés de C<sub>6</sub> à C<sub>11</sub>, notamment l'octanal, et les monoterpènes, représentés par l' $\alpha$ -pinène, sont également observables. Les composés carbonylés de C<sub>6</sub> à C<sub>11</sub> sont issus de sources diverses : certaines études ont montré une origine majoritairement biogénique pour ces composés (Ciccioli et al., 1993), soit des émissions par les végétaux terrestres (Hu et al., 2009 ; Ibrahim et al., 2010) soit par les végétaux marins (Sartin et al., 2001). D'autre part, ces composés carbonylés sont également des produits de dégradation de différentes espèces, notamment les alcanes linéaires de C<sub>10</sub> à C<sub>18</sub> (Jordan et al., 2008) ou de certains composés biogéniques (Kanakidou et al., 2005). Toutefois, une relation de cet ordre se traduirait par une anti-corrélation, ce qui n'est pas le cas ici. Il est donc probable que cette observation traduise l'existence d'une source biogénique commune pour les monoterpènes et ces composés. Ces espèces sont donc soit émises par la même source ; soit proviennent de sources distinctes, mais situées dans la même aire géographique. Une analyse de leurs évolutions diurnes au regard des différents paramètres météorologiques permettrait peut être de répondre à cette question.

De faibles corrélations sont également observables entre les alcanes linéaires de C<sub>10</sub> à C<sub>16</sub> et ces mêmes composés carbonylés. Toutefois, ces composés anthropiques ne présentent

aucune corrélation avec les monoterpènes. Ces composés ne pouvant être émis par le même type de source, cette observation traduit sans doute une émission par des sources géographiquement proches. Une fois encore, des analyses plus spécifiques seront nécessaires pour résoudre cela.

L'étude des relations existant entre les différentes espèces mesurées au site de Peyrusse-Vieille apporte de nombreuses informations quant à leurs sources probables, ou les paramètres physique et chimiques régissant les niveaux de ces composés. Toutefois, une telle analyse ne permet de répondre à l'ensemble des questions soulevées. Un examen plus poussé des relations entre espèces chimiques et paramètres météorologiques relevés au site de Peyrusse-Vieille est donc nécessaire.

### **3. Impact des conditions météorologiques sur les niveaux de composés**

L'analyse des niveaux de composés observés a montré une importante disparité saisonnière, imputable, d'une part, à la variabilité temporelle des sources d'émission elles-mêmes ; mais aussi à la différence de conditions météorologiques rencontrées lors de chaque saison qui vont conduire à une différenciation de la dynamique atmosphérique et des processus physicochimiques. Il convient donc de s'interroger sur l'influence des conditions météorologiques sur les niveaux de composés observés.

#### **3.1. Evolution des conditions météorologiques**

##### **3.1.1. Campagne hivernale**

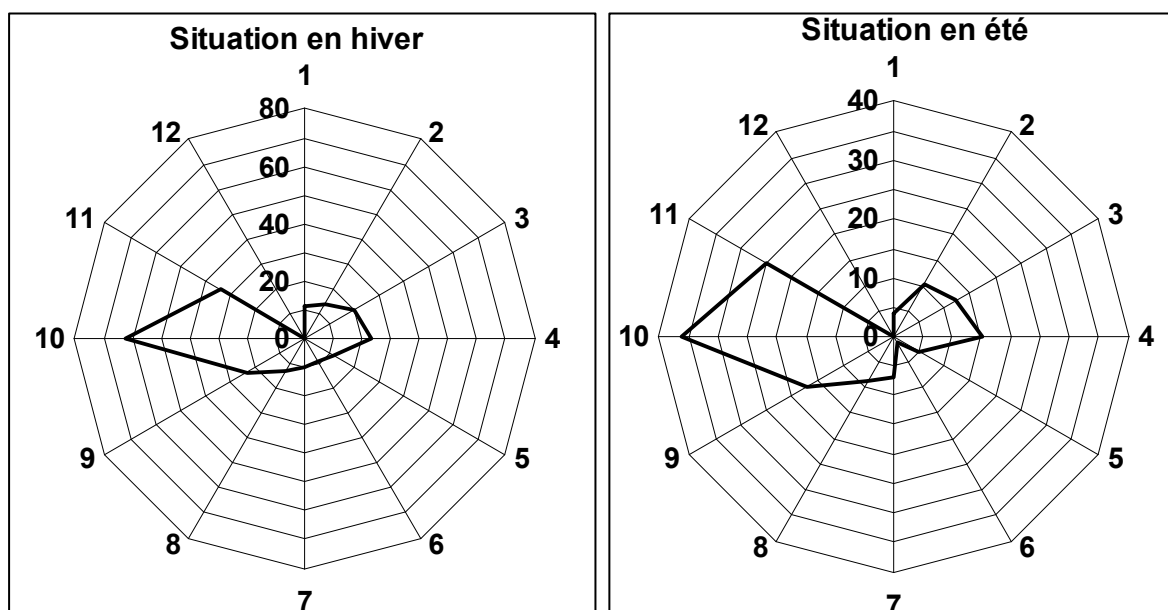
L'analyse des données météorologiques relevées au cours de cette campagne hivernale révèle une constante progression depuis des conditions hivernales (températures basses, humidité relative élevée, précipitations et ensoleillement faibles – cf. tableau III-17) vers des conditions printanières (ensoleillement et températures plus importantes, humidité relative et précipitations plus faibles), culminant lors de la quatrième semaine de la campagne de mesure. Une importante distinction peut conséquemment être faite entre les niveaux de composés relevés lors de la première et de la dernière semaine de la campagne.

Les vents observés lors de cette campagne sont relativement faibles (moyenne de  $3\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , pointes à  $6\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  – cf. tableau III-17). Deux directions de vents principales furent

observées : vents d'est-nord-est (secteur de vent 3-4) et vents de nord-ouest (secteur 10-11), tels que représentés sur la figure III-6-A. Ce type d'alternance de vent a déjà été observé sur ce site lors de précédentes études (Sauvage, 2008).

**Tableau III-17 : Conditions météorologiques observées lors des différentes campagnes**

	Campagne hivernale						Campagne estivale		
	Semaine 1			Semaine 4					
	Moy.	Min.	Max.	Moy.	Min.	Max.	Moy.	Min.	Max.
Température (°C)	9	3	16	12	3	22	21	12	34
Pression Atmosphérique (hPa)	989	967	1001	996	989	1002	992	983	1000
Vitesse des vents (m.s <sup>-1</sup> )	2	0	6	2	0	6	3	0	7
Humidité relative (%)	71	29	100	48	23	99	69	29	99
Ensoleillement (W.m <sup>-2</sup> )	78	8	374	136	8	461	175	7	628



**Figure III-6-A et III-6-B : Roses des vents (nombre d'occurrences) observées lors des campagnes hivernale (III-6-A – gauche) et estivale (III-6-B – droite)**

### 3.1.2. Campagne estivale

Les conditions météorologiques rencontrées lors de la campagne estivale se sont caractérisées par des pressions atmosphériques élevées lors de la totalité de la campagne, traduisant une situation anticyclonique stable (cf. table III-17). Un ensoleillement important,

associé à des températures élevées fut généralement rencontré, entrecoupé d'intermèdes orageux.

Des vitesses de vents globalement faibles (moyenne de 2 à 3m.s<sup>-1</sup>, pointes à 5m.s<sup>-1</sup> – cf. tableau III-17) ont été observées. Comme en hiver, deux directions de vents principales ont pu être observées : vents de Nord-ouest et vent de Nord-est (classes de vent respectives 10-11 et 3-4 – cf. figure II-6-B).

L'analyse de ces données météorologiques fait montre d'un important contraste entre niveaux estivaux et hivernaux ; une évolution importante pouvant être observée lors de la campagne d'hiver. L'impact de ces changements sur les niveaux de composés devra être étudié avec soin. Une attention particulière sera portée à la distribution des secteurs de vents propres à ce site, de façon à évaluer son impact sur les niveaux de composés observés.

### **3.2. Etude des relations entre les niveaux de composés observés et conditions météorologiques**

Afin de mettre en évidence d'éventuelles relations entre niveaux de composés observés et conditions météorologiques correspondantes lors de chaque campagne de mesure, une étude des corrélations existant entre les principaux composés observés et les paramètres météorologiques relevés a été réalisée. La méthode utilisée pour ce faire est la même que celle présentée au paragraphe 2.4.1. de ce chapitre. A noter que les paramètres météorologiques pris en compte dans cette étude n'incluent pas la direction des vents. En effet, l'unité de mesure pour ce paramètre est le °/nord ; il est donc délicat d'inclure ces valeurs dans une étude de corrélations. L'influence des directions de vents devra être étudiée séparément.

#### **3.2.1. Situation en hiver**

Le tableau III-18 présente les corrélations observées entre les principales espèces mesurées et les différents paramètres météorologiques étudiés en période hivernale. Les composés biogéniques et les alcanes linéaires de C<sub>9</sub> à C<sub>16</sub> n'étant mesurés qu'à de très faibles niveaux durant la campagne hivernale, ils ne seront pas étudiés dans ce cas.

On n’observe que peu de relations entre les espèces relevées et les paramètres météorologiques étudiés. L’ozone présente une faible corrélation avec la température et une forte anti-corrélation avec l’humidité. Ce résultat est cohérent, puisque l’ozone est issu de la dégradation photochimique des COVs, et que la température ambiante dépend directement de l’intensité du rayonnement solaire. Toutefois, aucun lien direct ne peut être établi entre le rayonnement solaire lui-même et les concentrations d’ozone mesurées. Par ailleurs, l’ozone est détruit par réaction avec l’eau contenue dans l’atmosphère, ce qui explique l’anti-corrélation observée entre cette espèce et l’humidité relative de l’atmosphère

**Tableau III-18 : Coefficients de corrélations observés entre les principales espèces mesurées lors de la campagne hivernale et les paramètres météorologiques correspondants.**

Hiver	Température	Vitesse des vents	Humidité relative	Rayonnement solaire
Ethane	-0.20	-0.21	-0.24	-0.03
Ethène	-0.02	-0.31	-0.27	-0.18
Propane	-0.41	-0.16	-0.06	-0.11
Propène	-0.07	-0.31	-0.28	-0.32
Ethyne	-0.11	-0.33	-0.12	-0.05
Cyclopentène	0.09	-0.01	0.09	-0.14
Benzène	-0.19	-0.24	-0.14	-0.12
Toluène	-0.19	-0.16	0.06	-0.18
MP-Xylènes	-0.02	-0.07	0.01	-0.18
Ozone	0.57	-0.08	-0.61	0.19
Formaldéhyde	-0.01	-0.23	-0.13	-0.01
Acétaldéhyde	-0.13	-0.19	-0.08	-0.09
Acétone	-0.09	-0.17	0.03	-0.07
Méthylvinylcétone	-0.05	-0.08	-0.17	-0.04
Methacroléine	-0.12	-0.18	-0.13	-0.05
Hexanal	0.07	0.18	0.03	-0.04
Heptanal	0.13	0.20	-0.10	0.05
Octanal	0.17	0.22	-0.10	0.03

La majorité des espèces mesurées, à l’exception des composés carbonylés de C<sub>6</sub> à C<sub>11</sub>, présentent des coefficients de corrélations négatifs vis-à-vis de la température. La source principale d’abattement de ces composés étant la déplétion photochimique induite par le rayonnement solaire, ce résultat est également cohérent. De faibles anti-corrélations peuvent également être observées au regard de la vitesse des vents, traduisant la baisse des niveaux de composés induite par un accroissement des facteurs de dilutions atmosphériques. Ceci est également cohérent avec des composés principalement issus de sources lointaines.

### **3.2.2. Situation en été**

La situation en été est plus contrastée. Le tableau III-19 présente les coefficients de corrélation déterminés pour les principaux composés mesurés, incluant les composés biogéniques et les alcanes linéaires de C<sub>9</sub> à C<sub>16</sub>, présents à des niveaux plus importants en cette saison.

#### **Cas des espèces d'origine anthropique**

La majorité des composés d'origine anthropique (à l'exception notable du cyclopentène – composé potentiellement coélué) présentent des coefficients de corrélation négatifs au regard de l'ozone, de la température et du rayonnement solaire. Il est intéressant de constater tout d'abord que les coefficients de corrélation envers ces trois paramètres sont de même ordre de grandeur. On peut donc supposer que le même phénomène relie ces différents paramètres. De plus, les composés présentant la plus grande réactivité photochimique sont les plus fortement anti-corrélés à ces paramètres. Ces observations reflètent la déplétion photochimique, qui est la forme prépondérante de dégradation de ce type de composés. Ce phénomène se produit sous l'action directe du rayonnement solaire, qui induit également une augmentation de la température ambiante, aboutissant à la formation d'ozone troposphérique.

Il est intéressant de noter que toutes les espèces présentant une anti-corrélation vis-à-vis de l'ozone, de la température et du rayonnement solaire sont corrélées à l'humidité relative de l'air. Ce phénomène s'explique par ce que l'humidité relative est elle-même plus importante lorsque le rayonnement solaire et la température sont à leur minimum, en d'autres termes, en des conditions peu favorables à la déplétion photochimique des COV. De plus, ces conditions sont plus fréquemment observées de façon nocturne, alors que la dilution verticale, principal facteur régulant les niveaux de composés anthropiques en milieu rural de fond, est minimale. Les concentrations de ces composés étant sensément plus importantes alors, ceci expliquerait l'intensité des coefficients de corrélations déterminés. L'analyse des évolutions diurnes des composés observées permettrait de confirmer ce point.

Le même type de comportement peut être observé pour certains des alcanes linéaires de C<sub>9</sub> à C<sub>16</sub> (cas ici du décane et de l'undécane). Toutefois, du fait de leur faible réactivité, ces composés ne présentent que des corrélations et anti-corrélations faibles.

Tableau III-19 : Coefficients de corrélations calculés pour les principales espèces mesurées en période estivale, au regard des différents paramètres météorologiques relevés

	Ozone	Température	Vitesse des vents	Humidité relative	Rayonnement solaire
Ethane	-0.03	-0.23	0.13	0.19	-0.11
Ethène	-0.17	-0.12	0.16	0.16	-0.22
Propane	-0.59	-0.53	0.09	0.68	-0.54
Propène	-0.20	-0.17	0.07	0.18	-0.27
Ethyne	-0.15	-0.11	0.09	0.27	-0.20
Cyclopentène	0.29	0.52	-0.09	-0.30	0.12
Benzène	-0.46	-0.43	0.14	0.61	-0.45
Toluène	-0.64	-0.50	0.10	0.75	-0.43
MP-Xylènes	-0.63	-0.57	0.15	0.74	-0.54
Décane	-0.30	-0.26	-0.01	0.45	-0.23
Undécane	-0.38	-0.31	0.04	0.48	-0.20
Dodécane	-0.05	0.15	-0.04	0.11	-0.18
Tridécane	-0.10	-0.06	0.02	0.12	-0.09
Tetradécane	-0.08	-0.07	-0.08	0.10	-0.05
Ozone		0.70	0.00	-0.85	0.40
Formaldéhyde	0.29	0.48	-0.19	-0.17	0.00
Acétaldéhyde	0.01	0.11	-0.10	0.14	-0.12
Acétone	0.09	0.20	-0.18	0.00	-0.08
Méthylvinylcétone	-0.10	0.07	-0.11	0.08	0.04
Méthacroléine	0.32	0.49	-0.16	-0.19	-0.12
Hexanal	-0.31	-0.17	0.10	0.44	-0.23
Heptanal	-0.17	-0.08	0.11	0.29	-0.13
Octanal	-0.37	-0.14	0.10	0.45	-0.27
Isoprène	0.59	0.84	-0.16	-0.51	0.20
α-Pinène	-0.31	0.01	0.11	0.40	-0.36
Camphène	-0.35	-0.17	0.14	0.41	-0.26
β-Pinène	-0.13	0.11	0.02	0.23	-0.06
α-Terpinène	-0.14	0.10	-0.02	0.25	-0.01
Limonène	-0.16	0.09	0.01	0.20	-0.16
γ-Terpinène	-0.39	-0.17	0.06	0.46	-0.16

Le cyclopentène (composé potentiellement colué) est une exception à cette règle. En dépit de sa forte réactivité, ce composé présente, en effet, une faible corrélation avec la température, et des coefficients de corrélations positifs vis-à-vis de l’ozone et du rayonnement solaire. Cette observation va dans le sens d’une origine principalement biogénique de ce composé, qui serait alors émis de façon plus importante en fonction de la température. Le cas de ce composé demeure toutefois sujet à caution, une erreur d’identification étant possible pour cette espèce (cf. paragraphe 2.2.1. de ce chapitre).

### Cas des composés carbonylés et de l'ozone

Peu de relations peuvent être mises en évidence entre les composés carbonylés et les paramètres météorologiques. Seuls le formaldéhyde et la méthacroléine présentent de faibles corrélations avec la température. Cette observation traduit la formation secondaire de ces composés au niveau du site de mesure, sous l'action du rayonnement solaire, également responsable de l'augmentation de la température ambiante. A noter toutefois qu'aucun lien direct ne peut être établi entre le rayonnement solaire lui-même et les niveaux de ces composés.

Comme lors de la campagne hivernale, une forte corrélation peut être observée entre l'ozone et la température ; ce composé est également faiblement corrélé au rayonnement solaire, et fortement anti-corrélé à l'humidité ambiante. Les mêmes phénomènes expliquent ces observations ; l'intensité accrue de la photochimie en période estivale explique que les coefficients de corrélations observés soient plus importants.

### Cas des espèces typiquement biogéniques

Une importante dichotomie peut être observée entre l'isoprène et les monoterpènes. En effet, de tous les composés typiquement biogéniques, l'isoprène est le seul à présenter une forte corrélation avec la température (0,84), et une corrélation significative avec l'ozone (0,59). Ces observations s'expliquent parfaitement compte tenu des propriétés de ce composé, émis en quantité plus importantes sous l'effet de la température (Guenther et al., 1995, 2000). La corrélation observée avec l'ozone serait quant à elle imputable à ce que ces deux composés sont plus abondamment produits dans des circonstances similaires.

Les monoterpènes, théoriquement émis dans les mêmes conditions que l'isoprène (Guenther et al., 2000 ; Simon et al., 2006), ne présentent pour leur part aucune corrélation avec la température ni avec le rayonnement solaire. Cette observation donne à penser que ces espèces ne sont pas produites sur le site de mesure, mais au contraire apportées sur ce site par des phénomènes de transport à plus ou moins longue distance. Toutefois, considérant la forte réactivité associée à ces espèces, il est également possible de penser qu'elles sont lors de leur mesure trop fortement dégradées pour que leurs corrélations soient interprétables. Des analyses plus poussées de ces paramètres seront pour cela nécessaire (cf. chapitre 4.).



### **3.3. Distribution des composés suivant la direction des vents**

L'étude des niveaux de composés en fonction de la direction des vents permet de déterminer, dans une certaine mesure, la direction de vent pour laquelle les niveaux de composés les plus importants sont observés. Dans notre cas, le nombre d'occurrence de niveaux supérieurs au 75<sup>e</sup> percentile pour chaque secteur de vent a été tracé pour les principaux composés. Le résultat est une CPF (Fonction de Probabilité Conditionnelle), une rose de pollution plus élaborée, permettant de pointer les directions de vent pour lesquelles le 75<sup>e</sup> percentile est le plus souvent dépassé (Ashbaugh, 1985 ; Sauvage et al., 2009).

Cette étude a été menée de façon distincte pour les composés principaux observés en hiver et en été.

#### **3.3.1. Situation en hiver :**

Les CPF tracées pour le site de Peyrusse-Vieille montrent deux directions de vent principales : les vents de nord-est, et les vents d'ouest. Les roses de pollution tracées pour les principaux composés observés en cette saison sont présentées en figure III-7.

Les deux directions de vent précédemment décrites sont observées sur ce graphique. Toutefois, on observe une importante distinction entre les vents d'est et les vents d'ouest. Ainsi, des niveaux supérieurs de composés d'origine anthropique de C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub>, toutes familles confondues, sont observés pour des directions de vents d'est. Si ces composés sont également observables pour des vents d'ouest, les niveaux de composés alors observés sont plus faibles. La même observation peut être faite pour ce qui est des composés carbonylés de C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>. Ces composés résultant principalement de la dégradation photochimique des composés précédents, cette observation reste tout à fait cohérente.

Inversement, des niveaux d'alcane linéaires de C<sub>10</sub> à C<sub>16</sub> et de composés carbonylés de C<sub>6</sub> à C<sub>11</sub> plus élevés sont observés pour des vents d'ouest. Cette répartition suggère une origine différente de ces composés. On peut donc supposer qu'une source importante de ces composés peut être localisée à l'ouest du site de mesure. Toutefois, seule une analyse des retrotrajectoires associées aux masses d'air observées permettraient de caractériser plus précisément les masses d'airs impliquées.

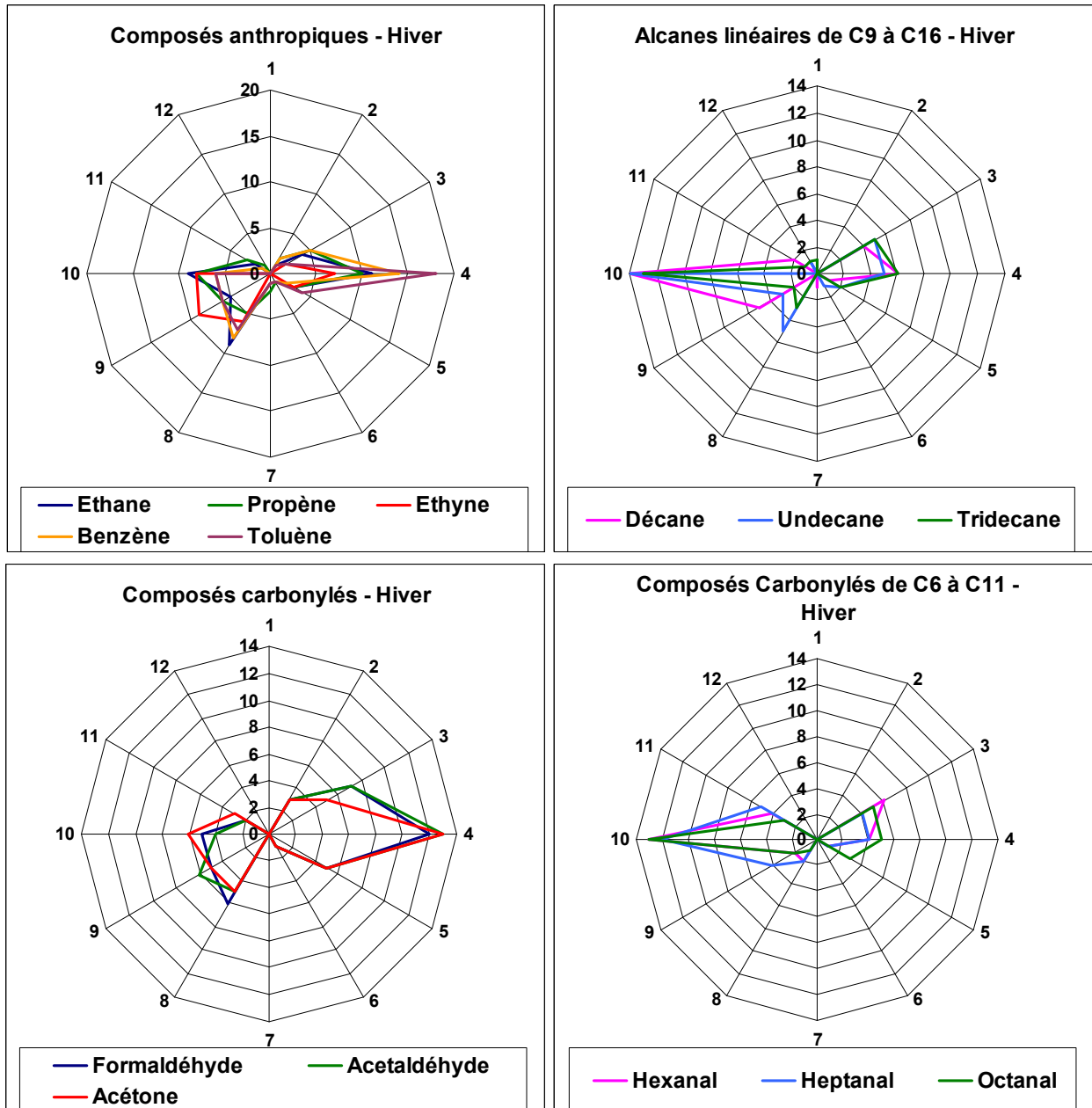


Figure III-7 : CPF associées aux principaux composés mesurés lors de la campagne hivernale.

### 3.3.2. Situation en été :

Les CPF associées aux principaux composés mesurés lors de la campagne estivale sont présentées sur les figures III-8 et III-9.

#### Composés anthropiques et composés carbonylés :

Les CPF obtenues pour ces composés présentent un aspect contrasté par rapport à la situation hivernale.

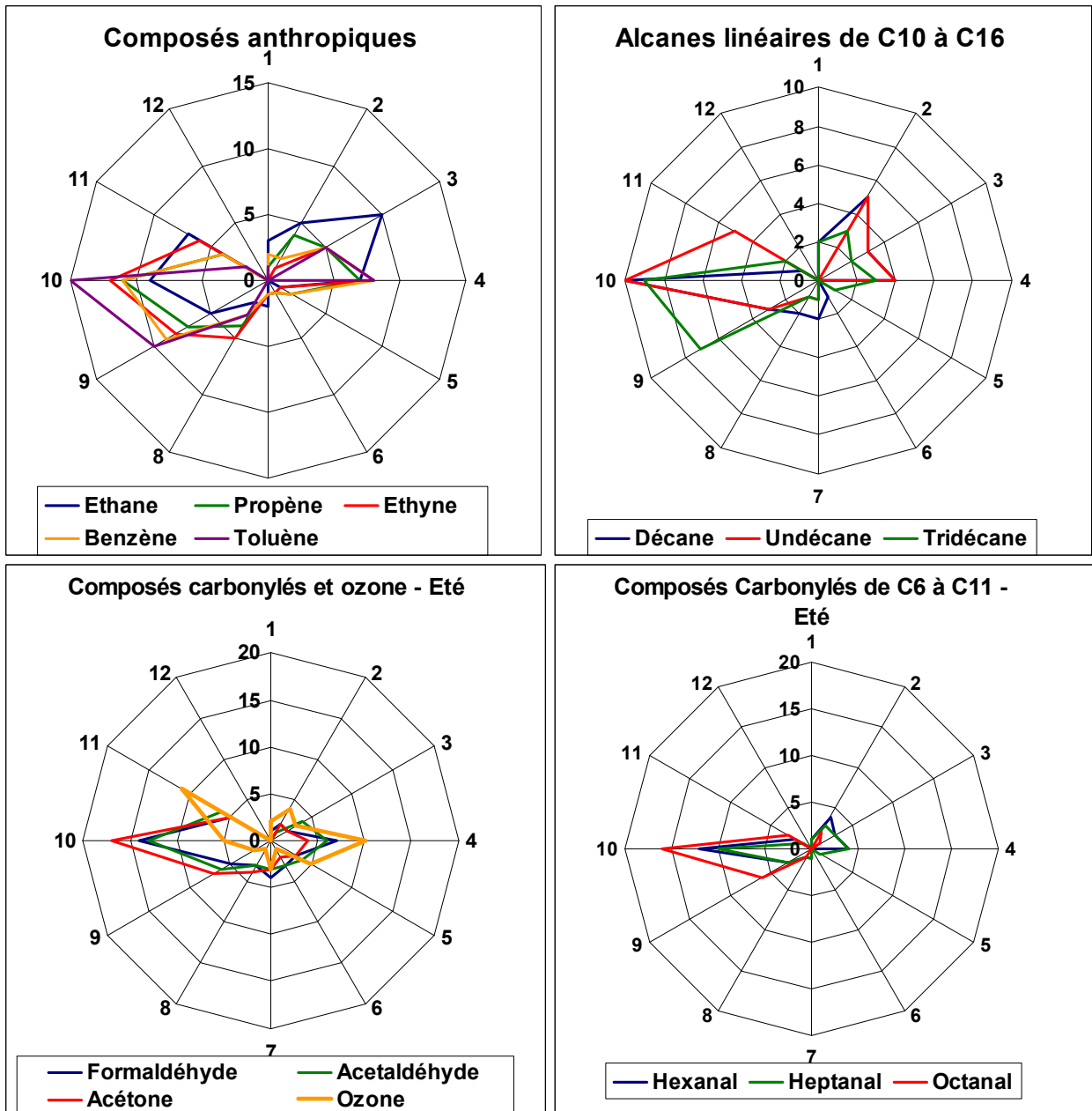


Figure III-8 : CPF associées aux principaux composés anthropiques et carbonylés mesurés lors de la campagne estivale

Ainsi, si les deux directions de vents prépondérantes sont toujours visibles, seul l'éthane présente encore des niveaux plus importants pour les vents venant du nord-est. Les autres composés, notamment les aromatiques, semblent présenter des niveaux plus élevés pour des vents d'ouest. Cette différence de répartition été / hiver est imputable d'une part à une variation de l'activité des sources de ces composés (essentiellement procédés de combustion associés au chauffage domestique), moins importantes l'été que l'hiver. De plus,

la déplétion photochimique est plus intense l'été, de sorte que les composés issus de sources ne connaissant qu'une faible variabilité saisonnière voient leur concentration baisser de façon considérable au niveau du site de mesure.

Les alcanes linéaires de C<sub>9</sub> à C<sub>16</sub> ne montrent pour leur part aucune variation de leur distribution en fonction des vents en été et en hiver.

Concernant les espèces typiquement secondaires (i.e. les trois principaux composés carbonylés et l'ozone), on constate que, si des niveaux importants peuvent être relevés pour les vents venant d'est, des niveaux supérieurs sont observés pour des vents provenant de l'ouest. L'ozone présente toutefois une distribution plus singulière, avec des niveaux comparable pour les vents d'ouest et les vents d'est.

Les composés carbonylés de C<sub>6</sub> à C<sub>11</sub> présentent quant à eux une distribution comparable à ce qui avait pu être observé en hiver.

#### **Cas des composés biogéniques et de leurs produits de dégradation principaux :**

La figure III-9 présente les roses de pollution tracées pour les principaux composés biogéniques observés en été, ainsi que pour la méthylvinylcétone et la méthacroléine, principaux produits de dégradation de l'isoprène.

Un comportement différent est observé pour les composés terpéniques ( $\alpha$ -pinène et limonène) comparativement à l'isoprène. En effet, on observe des niveaux de monoterpènes très nettement supérieurs pour des vents venant de l'ouest. Cette observation rejoint la remarque précédemment faite, concernant la faible corrélation entre les niveaux d' $\alpha$ -pinène et la direction des vents. En revanche, l'isoprène présente des niveaux équivalents pour des vents d'est ou des vents d'ouest. Cette observation, ajoutée à la forte corrélation entre les niveaux de ce composé et la température ambiante, tendrait à montrer que ce composé est issu d'une source locale, ou très proche du site de mesure. L'étude de la distribution des niveaux de méthylvinylcétone et de méthacroléine montre des résultats comparables avec la distribution de l'isoprène, ce qui tendrait à montrer que ces composés sont également produits localement, suite à la dégradation locale de l'isoprène. Toutefois, cette hypothèse ne pourra être confirmée que par une analyse plus approfondie des évolutions diurnes de ces composés et l'étude des ratios de ces composés.

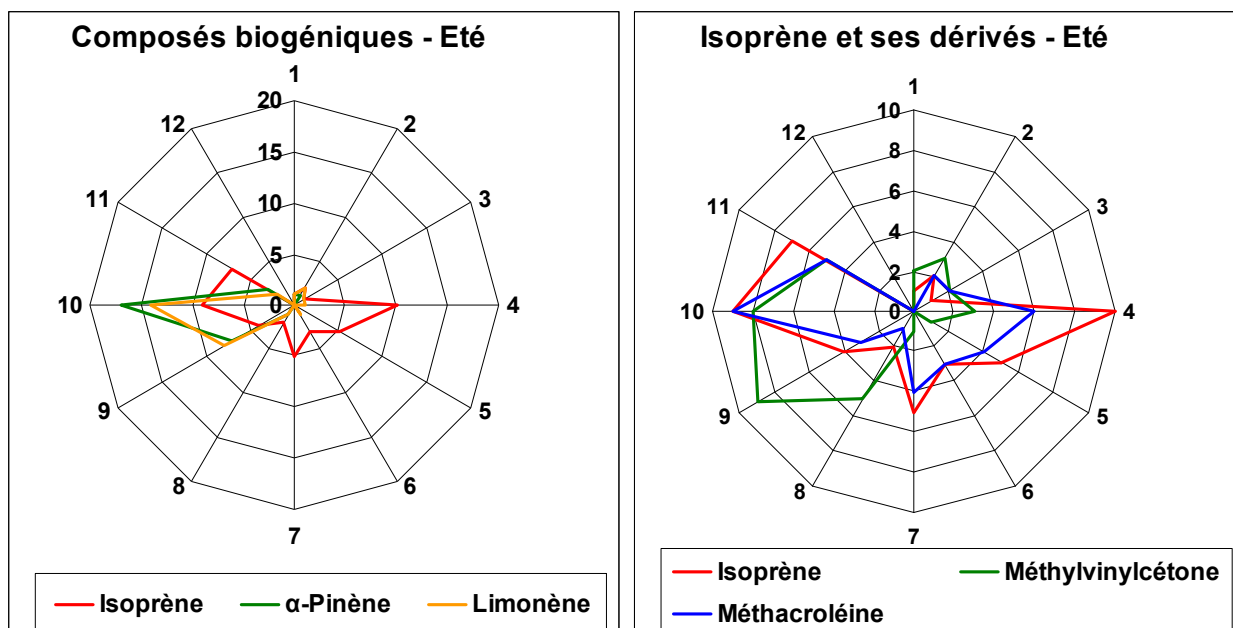


Figure III-9 : CPF associées aux espèces typiquement biogéniques et à leurs produits de dégradation principaux en été

Cette analyse permet de pointer les directions de vents pour lesquelles des niveaux de composés élevés (supérieur au 75<sup>e</sup> percentile) ont été relevés sur le site de mesure. Toutefois, s'agissant ici d'une fonction tracée par nombre d'occurrence et non de concentrations moyennes, le propos reste à nuancer. En effet, ce type d'analyse ne renseigne en rien sur la distribution des niveaux moyens. Il serait donc intéressant d'étudier les évolutions diurnes des concentrations de composés observés sur les principaux secteurs mis en évidence. Cette analyse sera présentée au chapitre 4.

#### 4. Analyse des évolutions diurnes des composés

Les composés ciblés par cette étude ont été choisis selon l'intérêt que leur mesure apporterait selon des travaux récents. Toutefois, ces composés étant peu renseignés, de nombreux points demeurent méconnus, notamment pour ce qui est de leurs évolutions diurnes.

#### **4.1. Composés anthropiques de C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub>**

##### **4.1.1. Situation lors de la campagne hivernale**

Sur la figure III-10 sont présentées les dispersions horaires des concentrations des principaux composés observés, au début de la campagne hivernale (semaine du 5 au 12 Mars 2009 – conditions météorologiques purement hivernales, cf. paragraphe 3.2.1.)

Les espèces étudiées présentent une évolution diurne particulière, avec des niveaux élevés la nuit et un minimum observé aux alentours de 12 :00. Ce type de variation est plus marqué pour les espèces à longues durées de vie, telles que l'éthane ou le propane. Une telle allure est caractéristique de composés dont les niveaux sont régis essentiellement par les variations de la hauteur de la couche de mélange. Ainsi, les concentrations maximales sont observées la nuit, lorsque la CLA est la plus basse, réduisant les phénomènes de dilution verticale. Inversement, les niveaux minimaux sont observés lorsque la CLA atteint son altitude la plus haute avec une dilution verticale à son apogée. Le soir, la hauteur de la CLA redescend ce qui correspond à une augmentation des concentrations. Ce type d'évolution diurne est associée à l'influence de sources lointaines (Hakola et al., 2006 ; Sauvage et al., 2009).

L'analyse des évolutions diurnes d'autres espèces montre l'apparition d'une faible élévation des concentrations des principaux composés anthropiques tôt le matin, entre 07 :00 et 09:00, et le soir à partir de 19:00. Les composés principalement affectés sont les composés aromatiques (en particulier le Toluène), ainsi que les alcènes, l'acétylène et les alcanes de C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub>. Elle résulte donc vraisemblablement d'une émission locale, de type combustion, due au chauffage domestique.

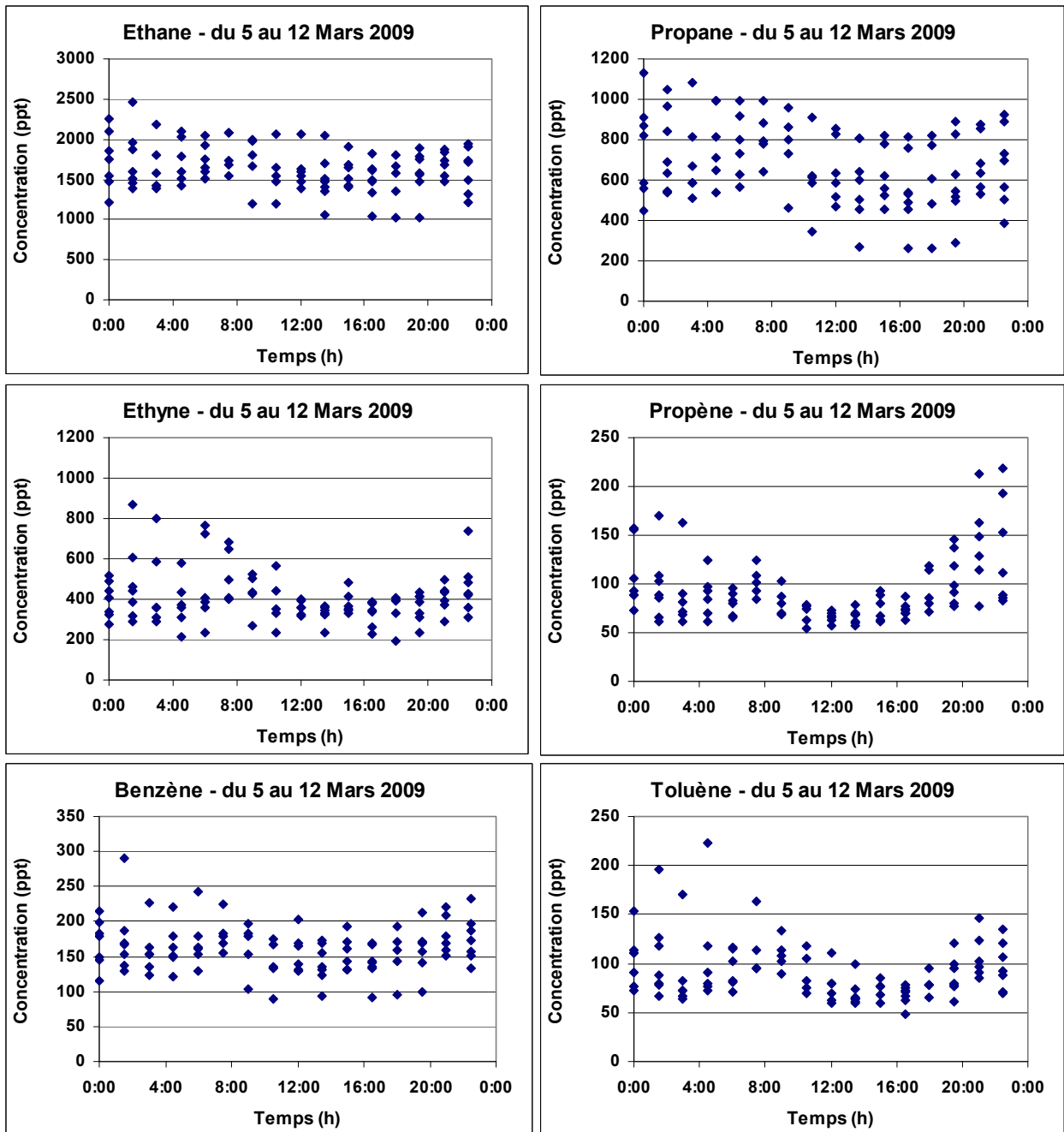


Figure III-10 : Evolutions diurnes types observées lors de la deuxième semaine de la campagne de mesure hivernale (du 05 au 12 Mars 2009).

Pour certains composés (cas notamment des aromatiques et des alcènes), une différence significative est observable entre les niveaux et les évolutions diurnes relevés au début de la campagne de mesure (conditions purement hivernales) et lors de la dernière semaine de la campagne (conditions printanière cf. figure III-11). Ainsi, on observe alors un écart plus important entre les niveaux de composés observés la nuit et le jour, cette dernière

période (figure III-11). Cet écart, d'après les travaux de Derwent et al. (2000), serait imputable à un accroissement de la dégradation photochimique existant sur le site, du fait de l'amélioration des conditions météorologiques. De même, l'intensité de la pointe observée le matin se trouve significativement réduite, du fait sans doute de la moindre utilisation du chauffage domestique.

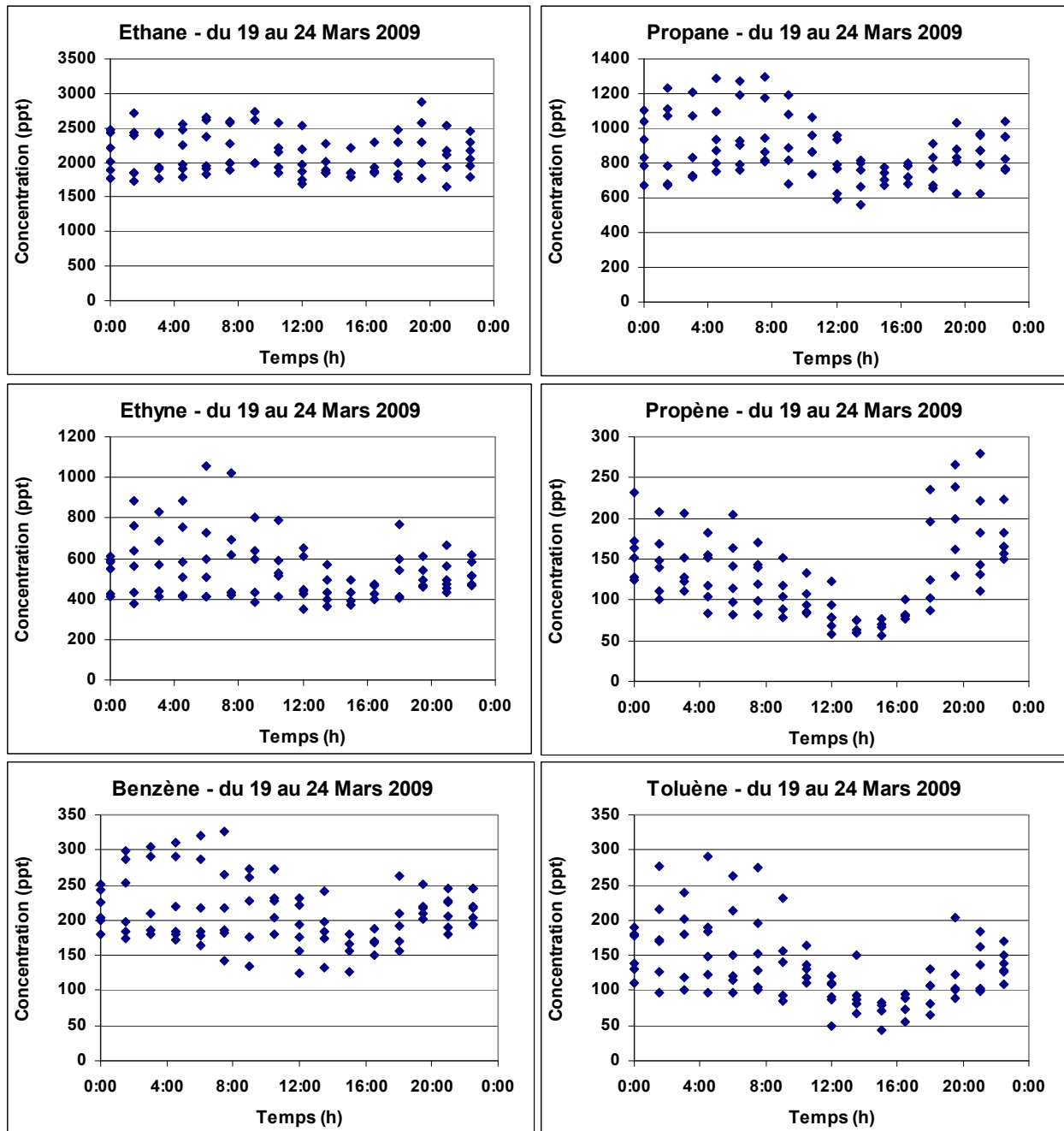


Figure III-11 : Evolutions diurnes des niveaux des principaux composés anthropiques observés lors de la dernière semaine de la campagne de mesure hivernale (du 19 au 24 Mars 2009).



### 4.1.2. Situation lors de la campagne estivale

La figure III-12 présente les évolutions diurnes des niveaux des principaux composés anthropiques observés lors de la quatrième semaine de la campagne estivale (du 4 au 10 juillet 2009 – une seule semaine est présentée pour des raisons de lisibilité des graphiques. Des résultats similaires ont pu être observés sur la totalité de la campagne estivale.), traduisant l'allure type de l'évolution diurne associée à ces composés.

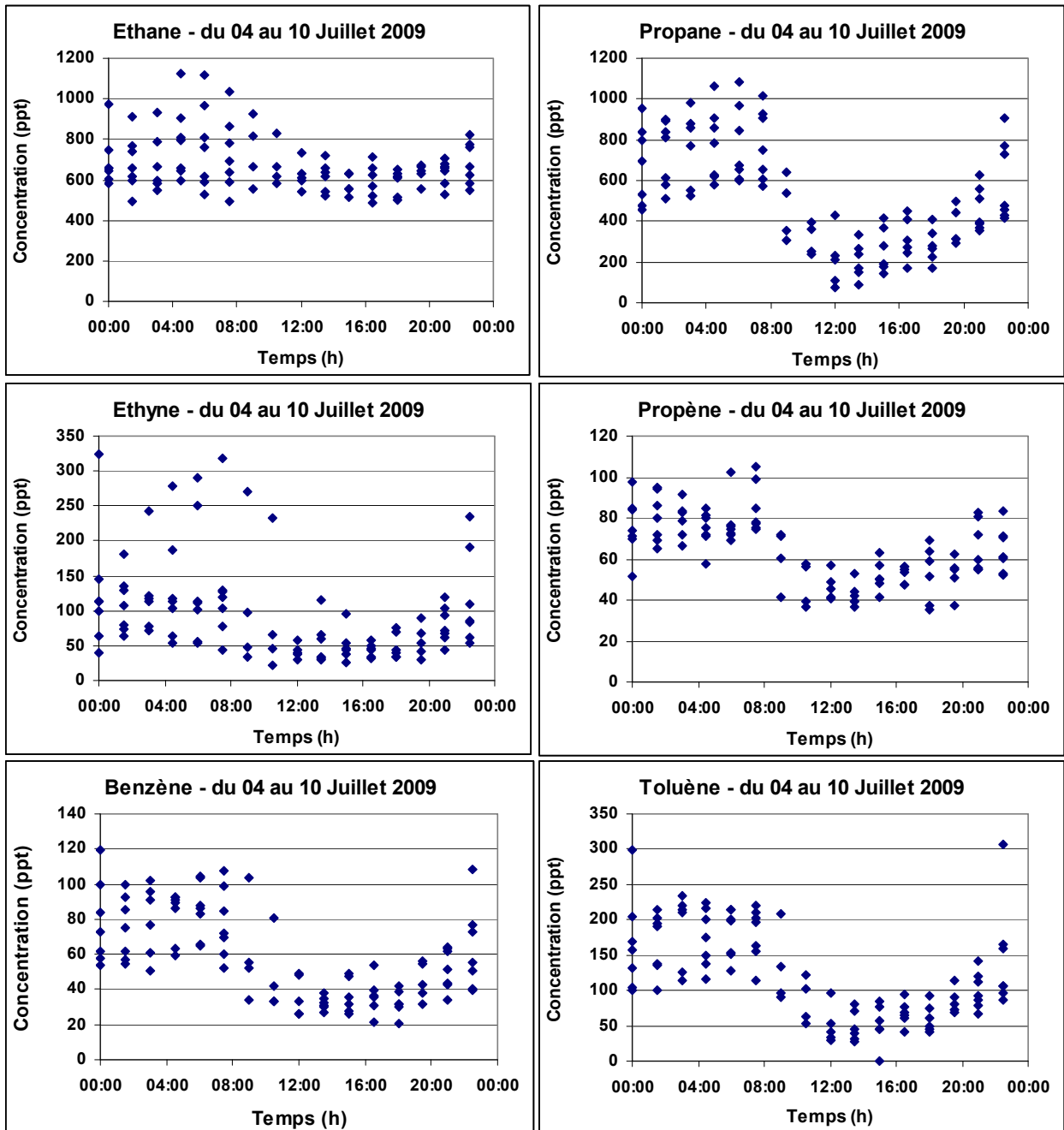


Figure III-12 : Dispersion horaire des concentrations relevées pour les principaux composés anthropiques mesurés lors de la campagne estivale (semaine 4, du 04 au 10 juillet 2009)

Les concentrations observées en été sont très nettement inférieures aux concentrations hivernales, pour la majorité des espèces anthropiques présentées ici (cf. paragraphe 2.2.1. de ce chapitre). Ces composés, néanmoins, présentent tous le même type d'évolution diurne.

Une fois encore, on observe une évolution diurne présentant des niveaux maximaux la nuit et niveaux minimaux le jour, aux alentours de 12:00. Cette évolution est caractéristique de composés dont l'évolution diurne est dominée par les phénomènes de dilution atmosphérique, due à la dynamique de la CLA.

Un écart important, plus marqué que celui visible en hiver, est observé entre les niveaux nocturnes et diurnes ; il est plus important en ce qui concerne les composés aromatiques et les alcènes. Il s'explique par la conjonction de deux phénomènes. Tout d'abord, la CLA affiche une dynamique plus marquée, avec une altitude diurne plus élevée qu'en hiver (de l'ordre de 1500 à 2000m contre 800 à 1000m en hiver – cf. chapitre 1, paragraphe 3.4.1.). L'augmentation de la dilution verticale en période diurne est donc beaucoup plus intense, induisant une baisse des concentrations d'autant plus importante. De plus, du fait de l'augmentation de l'intensité du rayonnement solaire, une photochimie plus marquée existe en été, ce qui accroît la dégradation des composés les plus réactifs. Cet élément explique que l'écart de niveaux jour / nuit soit nettement plus marqué pour les composés plus réactifs (aromatiques et alcènes).

Enfin, une élévation significative des concentrations d'alcènes, d'acétylène et de composés aromatiques, est observable le matin, aux alentours de 07:30. Il résulte là encore vraisemblablement de l'impact d'une source d'émission locale, liée à un phénomène de combustion. Elle est toutefois nettement moins intense que la pointe matinale observée l'hiver. On constate également une dispersion plus importante des niveaux observés le matin pour l'acétylène, avec des points occasionnellement plus élevés le matin. L'influence d'une source locale ponctuelle (circulation d'engins agricoles) peut également être suspectée.

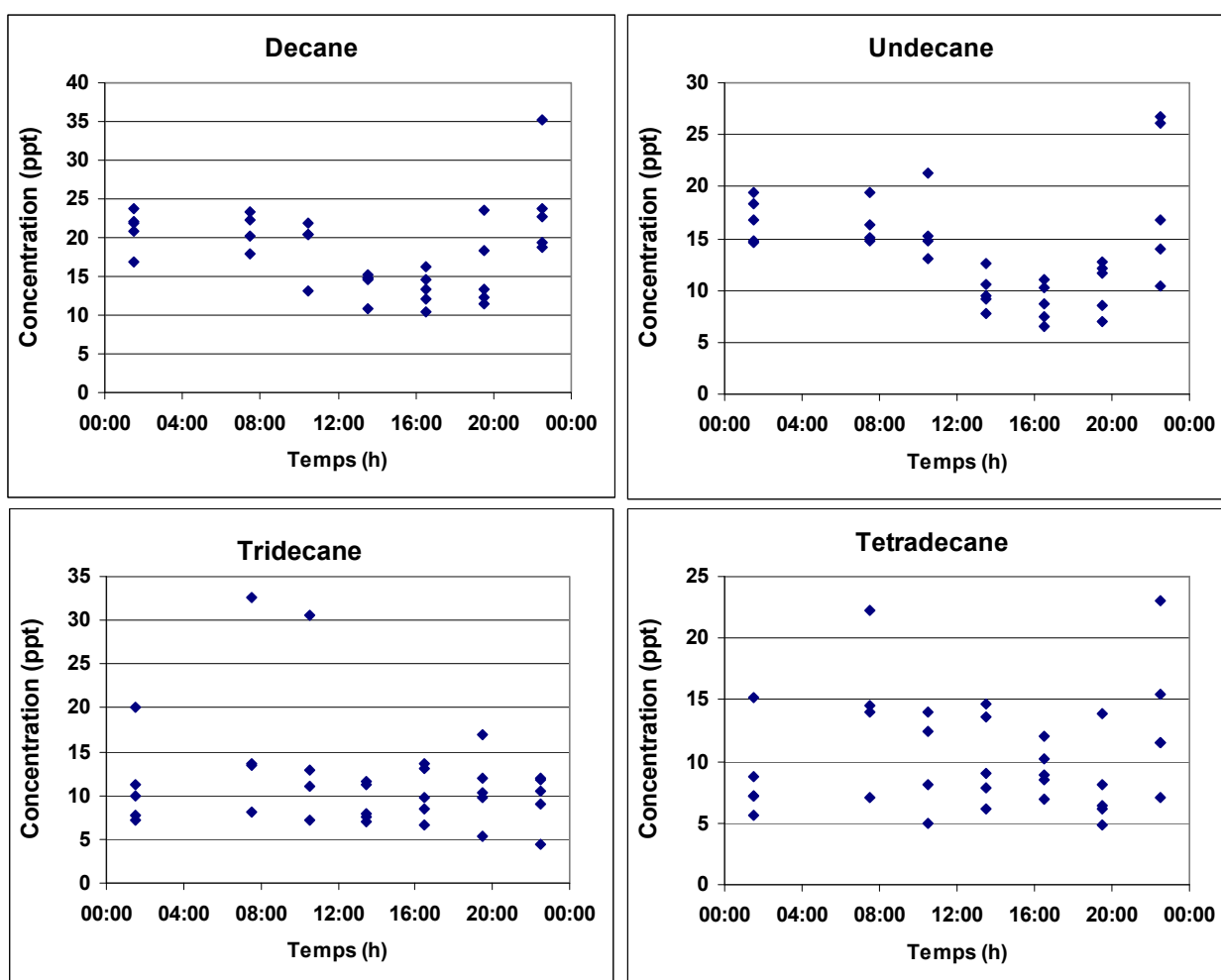
#### **4.1.3. Cas des alcanes linéaires de C<sub>9</sub> à C<sub>16</sub>**

Les alcanes linéaires à longues chaînes (de 9 à 16 atomes de carbones) sont en hiver mesurés à des niveaux très faibles (de 12% - nonane - à 97% - hexadecane - des valeurs inférieures au seuil de détection ; valeurs maximales de l'ordre de 20ppt). Il est donc difficile d'analyser une quelconque évolution diurne. Toutefois, les pics maximaux sont mesurés entre 16 :00 et 18 :00 la journée, pour l'ensemble des composés de ce groupe. On peut supposer

que cette mesure traduit à la fois l'émission diurne de ces composés (la source principale est l'évaporation et la combustion de fioul lourd) associée à une diminution en soirée de la hauteur de la CLA, permettant la détection de ces composés.

Des niveaux supérieurs de ces composés peuvent être observés en été, quoique toujours à des concentrations relativement faibles (de l'ordre de 20ppt en moyenne, maximas observés à des niveaux considérablement supérieurs – jusqu'à 620ppt pour le tridécane, de façon ponctuelle). Les évolutions journalières observées pour les principaux composés de ce groupe sont présentées figure III-13.

Figure III-13 : Distribution horaire des niveaux des principaux alcanes linéaires de C<sub>9</sub> à C<sub>16</sub> mesurés lors de la campagne estivale (du 09 au 14 juillet 2010)



On observe des niveaux maximaux le soir et le matin, et minimaux le jour, aux alentours de 16:30. Cette évolution est comparable à ce qui a été précédemment observé pour l'ensemble des composés anthropiques, et est caractéristique d'une variation diurne principalement régulée par la dynamique de la CLA.

Des pointes importantes de certains composés peuvent être observées de façon occasionnelle. Elles sont sans doute imputables à l'influence d'une source locale, correspondant à une émission accidentelle (cuve ouverte, épandage accidentel de substance,...).

#### 4.2. Composés biogéniques

Les composés biogéniques sont émis directement par les végétaux, de façon directement dépendante de la température (cas de l'isoprène et de la majorité des monoterpènes – Guenther et al., 1995, 2000 ; Simon et al., 2006). Ils présentent des évolutions diurnes très caractérisées.

##### 4.2.1. Situation en hiver

Si peu de composés biogéniques (à l'exception de rares monoterpènes, présents en faibles quantités) sont visibles lors de la première partie de la campagne de mesures, ce n'est pas le cas de la dernière semaine, où de faibles niveaux d'isoprène ont pu être mesurés. La figure III-14 présente l'évolution sur quelques jours observée pour l'isoprène et un monoterpène ( $\beta$ -pinène) du 22 au 24 Mars 2009.

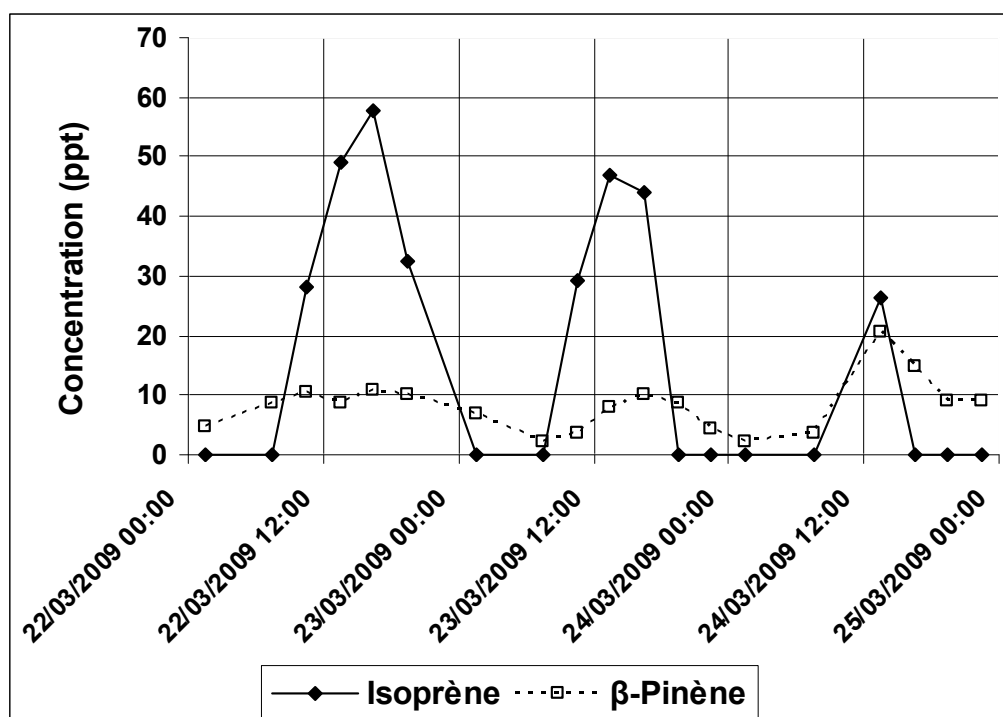


Figure III-14 : Evolution des concentrations de 2 composés biogéniques lors de la dernière semaine de la campagne de mesure hivernale (du 22 au 24 Mars 2009)

On observe alors des niveaux nocturnes inférieurs aux limites de détection, une élévation progressive des niveaux au cours de la journée, jusqu'à un maximum, atteint l'après-midi, aux environs de 18h. Ce type d'évolution diurne est fréquemment observé pour les composés biogéniques (Guenther et al., 1995,2000 ; Warnake et al., 2004). Compte tenu de la faible intensité des niveaux observés et de la grande réactivité de ces espèces, on peut raisonnablement conclure qu'il s'agit là d'une émission locale de faible intensité, consécutive à l'amélioration des conditions météorologiques observées à la fin de la campagne hivernale.

### **4.2.2. Situation en été**

Si lors de la campagne hivernale, une évolution similaire des niveaux d'isoprène et de monoterpènes a pu être observée, ce n'est pas le cas de la campagne estivale, où ces deux espèces montrent des évolutions totalement distinctes. Cette disparité résulte de l'interaction de phénomènes atmosphériques complexes, dont l'analyse donne un nouvel éclairage à la problématique de la réactivité atmosphérique en milieu rural de fond. Cette analyse est détaillée au chapitre IV.

### **4.3. Composés carbonylés**

En zone rurale, les composés carbonylés observés proviennent majoritairement de sources secondaires, auquel cas ils résultent de la dégradation de composés primaires pouvant être d'origine anthropique comme biogénique. Dans les deux cas, il convient d'étudier les relations entre les niveaux des principaux composés carbonylés observés et les paramètres météorologiques pouvant leurs êtres associés.

#### **4.3.1. Situation en hiver**

Les niveaux de composés carbonylés observés en hiver sont faibles. Ils présentent une évolution diurne similaire à celle qui a été précédemment décrite pour les composés anthropiques, avec des niveaux maximaux le soir et le matin, et plus faibles le jour (cf. figure III-15). Leur évolution est donc principalement régulée par la dynamique de la couche limite atmosphérique.

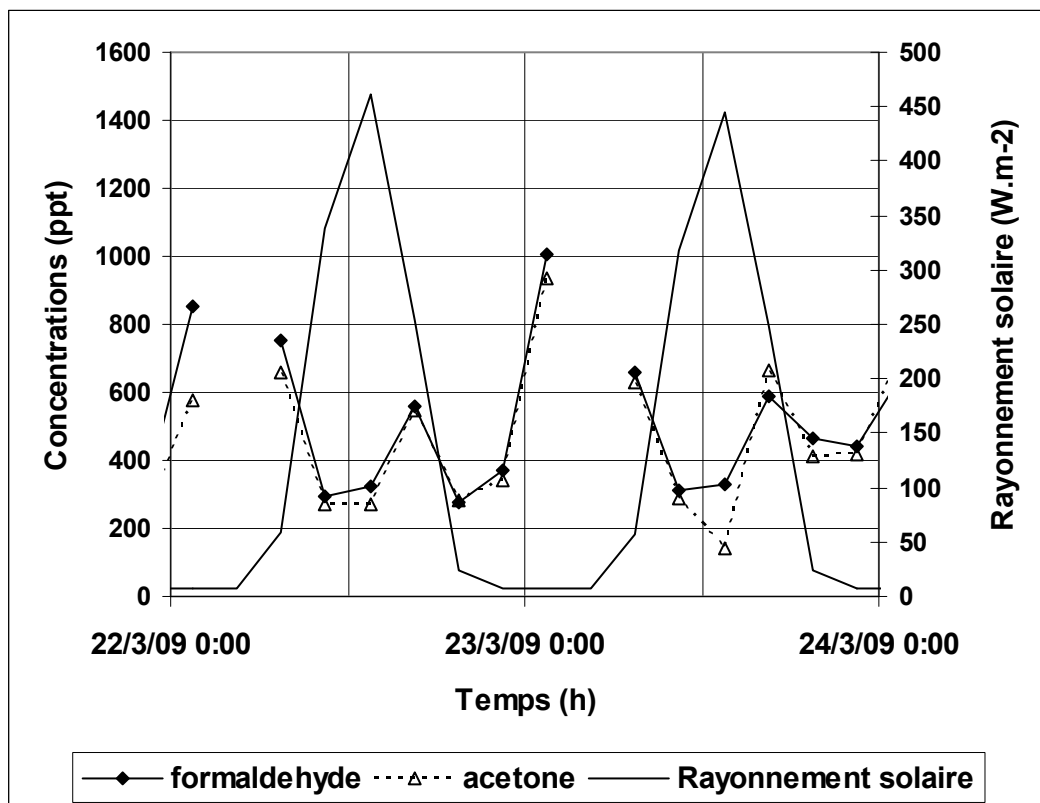


Figure III-15 : Evolution type de la concentration de composés carbonylés lors de la campagne hivernale

Néanmoins, une faible pointe peut être observée entre 15 :00 et 18 :00 en léger décalage avec le maximum d'ensoleillement. Cette pointe n'est visible que les jours où l'ensoleillement est important ; elle est sensiblement plus importante lors de la dernière semaine de la campagne de mesure. Elle peut être interprétée comme résultant d'une formation secondaire, mesurable lors de cette dernière semaine du fait de l'amélioration des conditions d'ensoleillement. Ces composés sont donc potentiellement issus de sources biogéniques, ou plus vraisemblablement des résidus de l'oxydation de composés biogéniques. En effet, l'amélioration des conditions météorologiques observées lors de cette période a également abouti à la formation de faibles niveaux d'espèces biogéniques. Toutefois compte tenu de la faible intensité de ces émissions (cf. paragraphe III-4.2.), cette hypothèse paraît peu consistante.

#### 4.3.2. Situation en été

Des niveaux plus importants, mais aussi plus contrastés de composés carbonylés ont pu être observés lors de la campagne estivale. La figure III-16 présente l'évolution diurne du formaldéhyde au cours d'une semaine entière de la campagne.

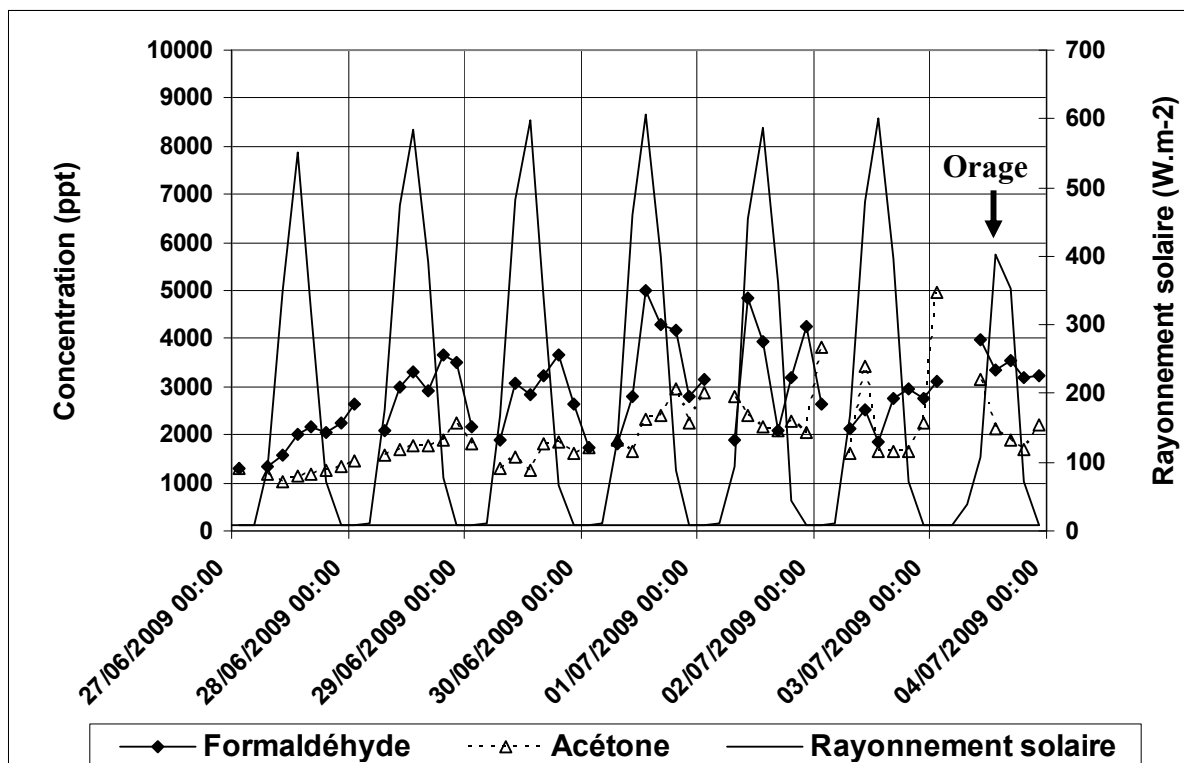


Figure III-16: Evolution de la concentration en composés carbonylés et du rayonnement solaire lors d'une semaine de la campagne hivernale

Des concentrations minimales sont observées la nuit et le matin. Il est intéressant de constater que ces niveaux nocturnes (environ 1000ppt) sont équivalents aux niveaux nocturnes relevés lors de la campagne hivernale. Une élévation progressive de ces teneurs est observable lors de la journée, pour aboutir à un maximum aux alentours de 18h, suivie d'une décroissance en début de soirée, aboutissant à un minimum nocturne. Le même type d'évolution peut être observé lors de la totalité de la campagne de mesure, avec des chutes brusques correspondant à la survenue d'orages ou d'averses (cf. figure III-16). Ce type d'évolution est caractéristique d'une production secondaire de composés carbonylés, sous l'action du rayonnement solaire.

Les maxima observés pour les composés carbonylés ne coïncident pas avec les maxima d'ensoleillement (aux alentours de 15:00), mais surviennent un peu après. L'horaire de survenue de ce maximum est variable, elle oscille entre 16:00, et 18:00, mais peut aussi survenir de façon plus tardive, aux environs de 21:00. Si dans le premier cas on peut conclure à une formation locale de composés secondaires, le décalage pouvant être du au délai de réaction, ce n'est pas le cas lors des maxima tardifs, qui correspondraient pour leur part à un

apport sur le site de composés secondaires formés à distance. L'observation des directions de vents associées aux niveaux de composés carbonylés révèlent que ces maxima tardifs sont préférentiellement observés lors de périodes de vents de nord est (cf. figure III-16), alors que des maxima plus importants sont observés l'après-midi lors de la survenue de vents d'ouest. Une analyse plus avancée de ce phénomène complexe est présentée au chapitre 4.

L'étude de l'évolution des concentrations de composés carbonylés sur une semaine entière apporte une meilleure compréhension de la réactivité atmosphérique du site de mesure. Ainsi, sur une semaine présentant un temps ensoleillé constant, on observe une augmentation significative des minima observés chaque jour au cours de la semaine, traduisant une accumulation de ces composés dans l'atmosphère. Cette série est interrompue en fin de semaine par un épisode orageux, entraînant une chute brutale des niveaux de composés observés. Ce phénomène peut être observé indépendamment de la direction des vents.

#### **4.3.3. Cas des composés carbonylés de C<sub>6</sub> à C<sub>11</sub>**

Ces composés présentent des niveaux bas, relativement comparables en été et en hiver. La figure III-17 présente la dispersion horaire observée pour l'hexanal et l'heptanal au cours d'une semaine de chacune des deux campagnes. Une évolution de même type peut être observée pour l'ensemble des autres composés de cette famille, à l'exception du décanal et de l'undécanal, présents en trop faibles quantités pour que leur évolution soit interprétable.

On observe alors une évolution journalière différente de celle observée pour les composés carbonylés, avec des niveaux nocturnes bas et une augmentation progressive au cours de la journée, jusqu'à un maximum atteint aux environs de 16:00. Cette évolution s'observe en été comme en hiver, quoique les niveaux estivaux soient sensiblement plus élevés.

Il est difficile d'analyser précisément une telle évolution attendu que l'évolution diurne et saisonnière de ces composés en milieu rural de fond n'a jusqu'à présent que peu été étudiée. Cette évolution semble dominée par l'activité de la source de ces composés, source qui est plus importante en été et dans la journée ; plutôt qu'aux phénomènes de dilution ou de réactivité atmosphérique. Différentes études menées sur ces composés ont montré qu'ils peuvent être émis directement par les végétaux, source majoritaire en milieu semi-rural. (Ciccioli et al. 1993, Hu et al., 2009 ; Ibrahim et al., 2010, Wildt et al., 2003), mais ils sont aussi issus de la dégradation de composés biogéniques plus importants (Ciccioli et al., 1993,



Hellen et al., 2004), ainsi que de procédés de fermentations (Kumar et al., 2011 ; Sartin et al., 2006).

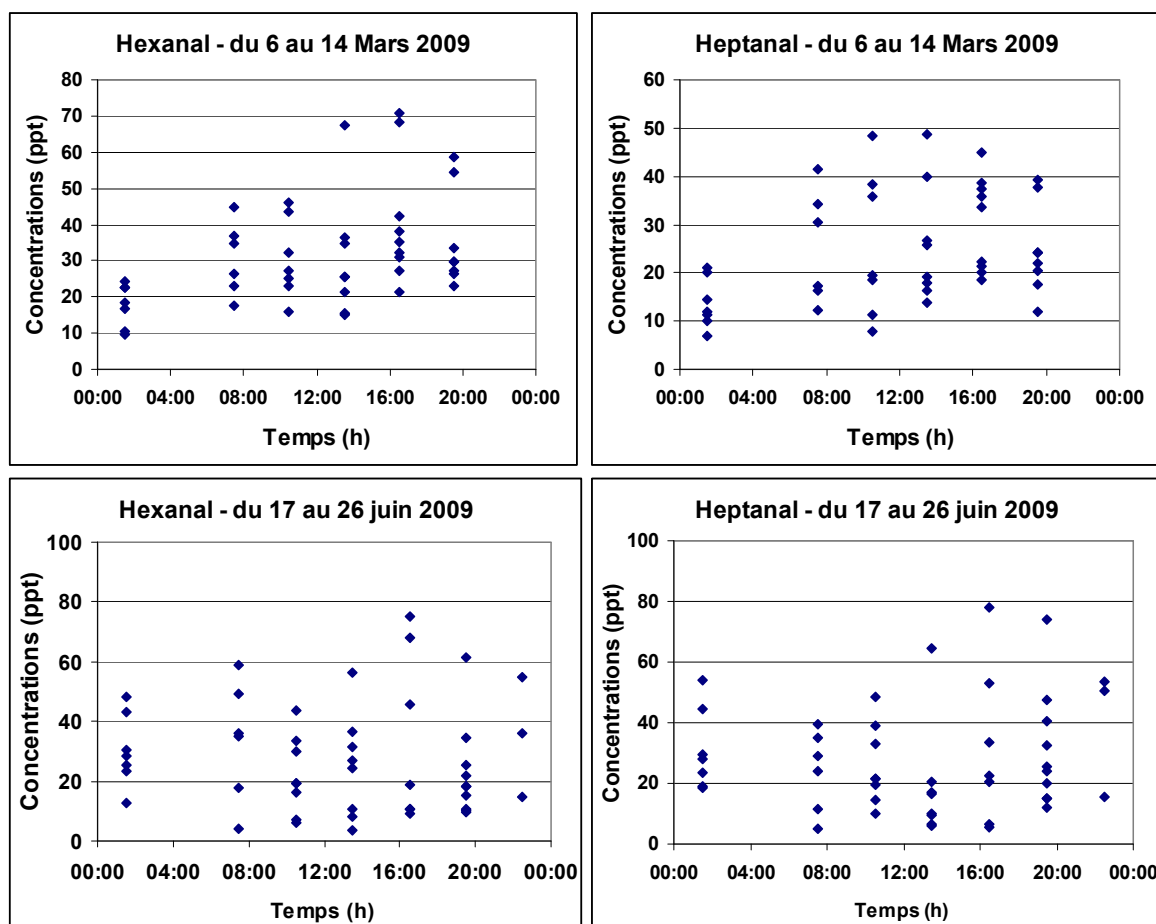


Figure III-17 : Evolution journalière des concentrations observées pour l'hexanal et l'heptanal pendant une semaine des campagnes hivernales et estivales.

Par ailleurs, l'analyse des corrélations de ces composés montrent, d'une part, que tous sont bien corrélés entre eux, signe qu'ils proviennent sans doute d'une même source ; et d'autre part, qu'ils sont, en été comme en hiver, significativement corrélés aux émissions de monoterpènes. Une source biogénique de ces composés peut donc être envisagée.

## 5. Conclusion

Afin d'éclaircir les points restés non renseignés à propos des composés ciblés (notamment pour ce qui est de leurs niveaux de fond, de leurs évolutions diurnes et saisonnière et de leur importance pour la chimie atmosphérique), deux campagnes de mesure ont été menées au site rural de Peyrusse-Vieille (France, Gers), en Mars et en Juin 2009. Elles

ont impliqué la mesure de plus de 90 espèces, dont des composés biogéniques (isoprène et monoterpènes), des COVO (composés carbonylés de C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> et aldéhydes linéaires de C<sub>6</sub> à C<sub>11</sub>) et des composés anthropiques d'intérêt (traceurs de sources spécifiques, précurseurs connus de l'ozone ou espèces dont l'importance dans la chimie atmosphérique a été soulignée dans de récentes études). Une importante base de données a ainsi pu être collectée. Son analyse préliminaire apporte de nouvelles données quant au comportement des composés ciblés en zone rurale.

Des niveaux de composés généralement faibles (de l'ordre de 1,9 ppb en moyenne hivernale pour l'éthane, à des moyennes de l'ordre de 10 ppt pour les composés les moins représentés –alcanes linéaires de C<sub>9</sub> à C<sub>16</sub>, composés secondaires de C<sub>4</sub> à C<sub>11</sub> ou composés biogéniques en hiver,...) lors de chacune des deux campagnes. Ce type d'observation demeure cohérente avec les résultats ayant pu être obtenus lors d'études menées dans des conditions comparables.

Des concentrations inférieures aux limites de détection ont été fréquemment observées. Certains composés anthropiques, choisis pour leur importance pour la réactivité atmosphérique, n'ont ainsi jamais été observés au cours des deux campagnes (cas du propyne, du cis-2-pentène, etc.). De même, concernant les alcanes linéaires de C<sub>9</sub> à C<sub>16</sub>, composés pourtant choisis pour l'intérêt qu'ils pouvaient présenter en ce type de milieu, de nombreuses valeurs inférieures aux limites de détection ont pu être observées, ce qui soulève la question de l'intérêt réel de leur mesure en milieu rural de fond.

Une importante évolution saisonnière des concentrations des composés ciblés a également été observée. Ainsi, on observe en hiver une prédominance des composés d'origine anthropique (qui représentent 81% de la masse de composés observés), alors que les espèces secondaires occupent le premier plan en période estivale (46% de la masse de composés observés). Les composés principaux observés en hiver sont ainsi d'origine anthropique (typiquement alcanes de C<sub>2</sub> à C<sub>5</sub> à longue durée de vie – éthane, propane, butane...); alors que des espèces typiquement secondaires (formaldéhyde, acétaldéhyde, et acétone) occupent le premier plan en période estivale. C'est également en cette saison que des niveaux importants de composés biogéniques ont pu être observés (de 792 ppt en moyenne pour l'isoprène et 98 ppt en moyenne pour l' $\alpha$ -pinène, à moins de 3ppt en moyenne pour le  $\gamma$ -terpinène).

Une étude de corrélation a été menée afin de déterminer les éventuels liens existant entre les différents composés mesurés, et entre les composés et les paramètres météorologiques étudiés. Cette analyse a montré des corrélations entre différents groupes de composés, permettant d'établir des groupes de composés ayant vraisemblablement des sources communes. Peu de liens précis ont pu être démontrés entre les espèces mesurées et les paramètres météorologiques. Toutefois, il semble exister un lien entre les niveaux de composés carbonylés et la température, ce qui est cohérent pour des composés d'origine secondaire.

Curieusement, un décalage important a pu être noté entre les différents composés d'origine biogénique. Ainsi, l'isoprène n'est absolument pas corrélé aux monoterpènes. De même, une corrélation forte peut être démontrée entre l'isoprène et la température, ce qui est caractéristique d'un composé biogénique. Ce lien ne semble toutefois pas exister en ce qui concerne les monoterpènes. Des analyses plus poussées seront nécessaires pour expliquer ce phénomène.

L'étude des évolutions diurnes associées aux espèces étudiées révèle une situation complexe. Ainsi, les évolutions diurnes associées aux espèces anthropiques sont caractéristiques de composés issus de sources lointaines. Les composés carbonylés, pour leur part, présentent une évolution typique d'espèces issues de sources secondaires.

Seuls les composés biogéniques de type terpène présentent une évolution diurne atypique, non caractéristique des composés biogéniques. Des analyses plus approfondies, détaillées au chapitre 4, sont nécessaires pour les expliquer.

L'analyse préliminaire menée dans ce chapitre a apporté de précieuses informations quant à la teneur et aux évolutions des composés ciblés en milieu rural. Des éléments atypiques, concernant notamment les évolutions diurnes des terpènes et leurs sources d'émissions, ont également été soulevés en période estivale. Ces travaux ont été valorisés au travers d'une présentation orale à la Conférence Internationale « Air Pollution 2009 » qui s'est déroulée à Tallin, Estonie du 21 au 23 juillet 2009 (cd Annexe 11). Une analyse plus approfondie de ces données est donc indispensable pour éclaircir ces derniers points, et juger de l'importance de ces espèces sur la réactivité observée sur le site de mesure.

## **Chapitre IV :**

# **Importance des composés biogéniques sur un site rural**

## **Chapitre IV : Importance des composés biogéniques sur un site rural**

Si de nombreuses études, menées au cours de ces dernières années, ont montré l'importance des composés biogéniques, longtemps négligés, quant à la chimie atmosphérique à une échelle globale ; de nombreuses inconnues subsistent quant au comportement et aux niveaux de ces composés en milieu rural de fond.

L'analyse des données obtenues au cours de la campagne estivale menée au site de Peyrusse-Vieille apporte un nouvel éclairage sur certaines de ces questions. Cette étude a fait l'objet d'un article scientifique, soumis à la revue *Atmospheric Environment*.

### **L'étude des composés biogéniques en zone rurale de fond**

Les COV d'origine biogénique contribuent à hauteur de 90 % à l'ensemble des émissions de COV mondiales (Guenther et al., 1995). Ce groupe se compose de plusieurs familles d'espèces, ayant chacune ses propres propriétés physico-chimiques. Les plus nombreux sont les isoprenoïdes (isoprène et terpènes), qui représentent à eux seuls 60% des composés biogéniques (Guenther et al., 2000). La fraction biogénique restante comprend plusieurs classes de composés, parmi lesquelles des COVO, dont la réactivité peut être plus (méthanol, éthanol,...) ou moins (acétone,...) importante (Atkinson et Arey, 2003).

Ces composés réactifs sont impliqués dans de nombreuses réactions atmosphériques, notamment la formation d'ozone troposphérique et d'Aérosols Organiques Secondaires (AOS - Kanakidou et al., 2005). Compte tenu de leur rôle important dans la chimie atmosphérique, leur prise en compte permettrait de réaliser des modèles atmosphériques plus fiables (Goldstein et Galbally, 2007).

Du fait de leur grande réactivité, leur mesure pose encore de nombreux problèmes d'ordre analytique de sorte que de nombreux points demeurent méconnus à propos de ces composés, notamment quant à leurs niveaux ambiants en des points éloignés de leurs sources d'émission, leurs évolutions diurnes, et mécanismes de transports. Ces données sont aujourd'hui indispensables pour une bonne compréhension de leur impact sur la chimie atmosphérique, et l'établissement de modèles atmosphériques pertinents. Les données

recueillies à l'issue de la campagne de mesure estivale menée au site de Peyrusse-Vieille apportent un éclairage intéressant sur ces différents points.

### **Un site particulier, subissant l'influence de deux régimes de vents distincts**

L'analyse des données météorologiques relevées au site de Peyrusse-Vieille a montré l'existence de deux régimes de vents principaux (vents de Nord-Est et vents de Nord-Ouest), apportant deux influences distinctes au site de mesure, révélée par l'analyse des retro-trajectoires correspondant à ces périodes. Ainsi, aux directions de vent Nord-est sont associées des masses d'air d'origine continentale, caractérisées par des niveaux de composés anthropiques et d'ozone élevés. Les vents de Nord-ouest sont quant à eux associés à des masses d'air d'origine océaniques, caractérisée par des niveaux de composés biogéniques (en particulier d' $\alpha$ -pinène) plus élevés. Il convient donc de s'interroger sur l'impact de ces influences sur la chimie atmosphérique observée au site de mesure.

### **Caractérisation des composés biogéniques au site de mesure de Peyrusse-Vieille**

L'analyse des données relatives aux évolutions diurnes des composés biogéniques mesurés au site de Peyrusse-Vieille révèle un certain nombre d'éléments soulignant l'importance de l'alternance de ces influences sur le site de mesure.

Ainsi, l'analyse de l'évolution diurne de l'isoprène (cf. figure IV-1) montre une progression caractéristique de celles usuellement associées aux composés biogéniques (minima le matin et la nuit, maximum atteint le jour, entre 18h et 21h –Guenther et al., 1995). Ce type d'évolution est à rattacher à une production locale des composés étudiés. Aucune différence significative ne peut être relevée entre les évolutions observées lorsque le site est sous influence océanique ou continentale.

En revanche, l'analyse des évolutions diurnes types associées aux monoterpènes ( $\alpha$ -pinène et limonène - cf. figure IV-1) révèle une distribution atypique, avec des niveaux élevés le matin et la nuit, et minimaux le jour. Une telle évolution ne correspond pas au profil habituellement associé aux composés biogéniques décrit précédemment. Elle peut cependant être rapprochée des évolutions décrites par Warneke et al. (2004), associées à des composés biogéniques issus d'une source éloignée, qui reste à définir. On notera le même type

d'évolution lors de chacun des deux régimes de vent décrits, avec toutefois des niveaux maximaux plus élevés en régime océanique.

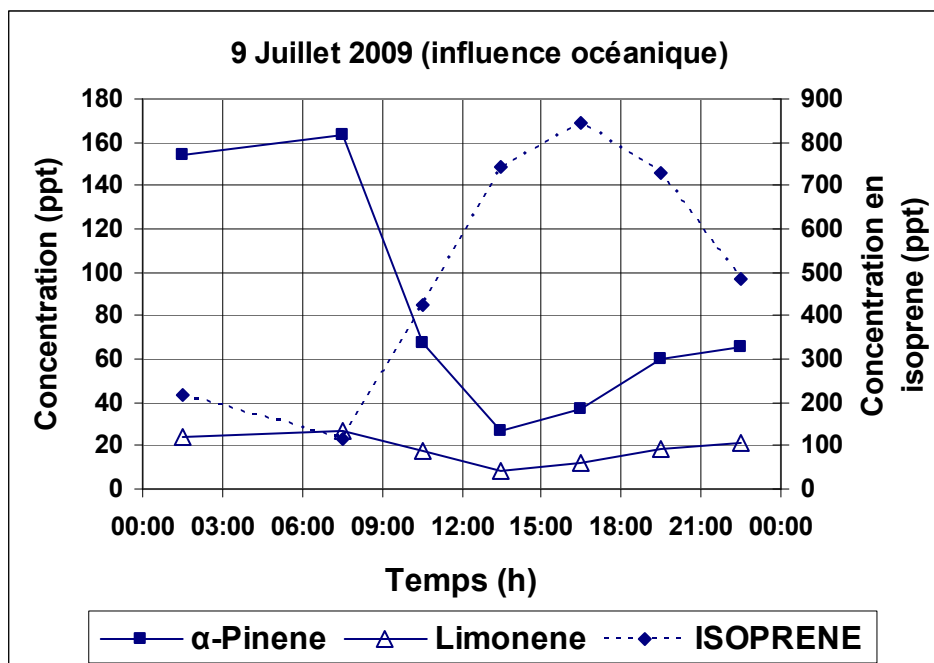


Figure IV-1 : Evolution diurne type des composés biogéniques à la date du 9 Juillet 2009, lors d'un épisode influencé par des masses d'air océaniques

L'analyse de la distribution des concentrations d' $\alpha$ -pinène en fonction des directions de vents montre que les niveaux les plus importants ayant été observés sont associés au secteur de vent Nord-ouest, associé à une influence océanique. De plus, les retro-trajectoires associées à ces masses d'air survolent une source biogénique importante, connue pour émettre de grandes quantités de monoterpènes (Steinbrecher et al., 2009), et plus précisément d' $\alpha$ -pinène : la forêt des Landes. Un apport depuis cette source peut être suspecté.

### Un potentiel apport de composés biogéniques depuis une source éloignée : la forêt des Landes

Le modèle de dispersion gaussienne CALPUFF a permis de modéliser le panache d'émission associé à la forêt des Landes, lors de chaque régime de vent. On constate ainsi que, lorsque le site de mesure de Peyrusse-Vieille est placé sous influence océanique, il se trouve également sous le panache de la forêt des Landes. Considérant la réactivité de l' $\alpha$ -pinène au regard des différents oxydants atmosphériques (Atkinson et Arey, 2003), les niveaux moyens connus de ces oxydants en milieu rural de fond ou mesurés sur site (ozone),

et la distance entre la forêt des Landes et le site de mesure, il est possible d'estimer la durée de vie moyenne de ce composé dans l'atmosphère. Ce calcul démontre formellement l'impact de la forêt des Landes sur le site de Peyrusse-Vieille.

Ayant caractérisé précisément les conditions associées à chacune des deux influences relevées sur le site de mesure, il convient de s'intéresser à leur impact quant à la chimie atmosphérique alors observée sur le site.

### **Impact de l'alternance des régimes de vent sur la chimie atmosphérique au site de Peyrusse-Vieille**

Les trois voies principales d'oxydation de l'isoprène ont fait l'objet de nombreuses études, qui ont permis de déterminer de façon précise les principaux produits de dégradation de ce composé (méthylvinylcétone – MVK – et méthacroléine - MAC) ainsi que les coefficients stœchiométriques qui leur sont associés pour chaque réaction. Connaissant ces paramètres, il est possible, à partir de l'évolution du ratio MVK/MAC, de déterminer quelle est la voie de dégradation prépondérante de l'isoprène. Ainsi, un ratio de l'ordre de 1 sera associé à une dominance de la dégradation nocturne par les nitrates ; un ratio de l'ordre de 0.4 sera associé à une oxydation dominée par l'ozone, et un ratio de 1.4 ou plus correspondra à une oxydation dominée par le radical HO<sup>•</sup>.

L'application de ce type d'analyse aux mesures effectuées à Peyrusse-Vieille montre des résultats atypiques (cf. figure IV-2). Ainsi, contrairement à ce qui est habituellement observé (Warneke et al., 2004), 73% de valeurs de ratios observées sont strictement inférieures à 0.7, traduisant une dégradation dominée par l'oxydation par l'ozone, phénomène observé en période diurne et nocturne. Des phénomènes d'oxydation par les nitrates (valeurs de ratios comprises strictement entre 0.6 et 1.2) sont également observables de façon ponctuelle (18.1 % des valeurs de ratio), la nuit. Enfin, des épisodes d'oxydation par le radical HO<sup>•</sup> (valeurs de ratio strictement supérieures à 1.2), associés à une intense activité photochimique sur le site de mesure même, sont occasionnellement observés le jour, uniquement sous influence océanique.



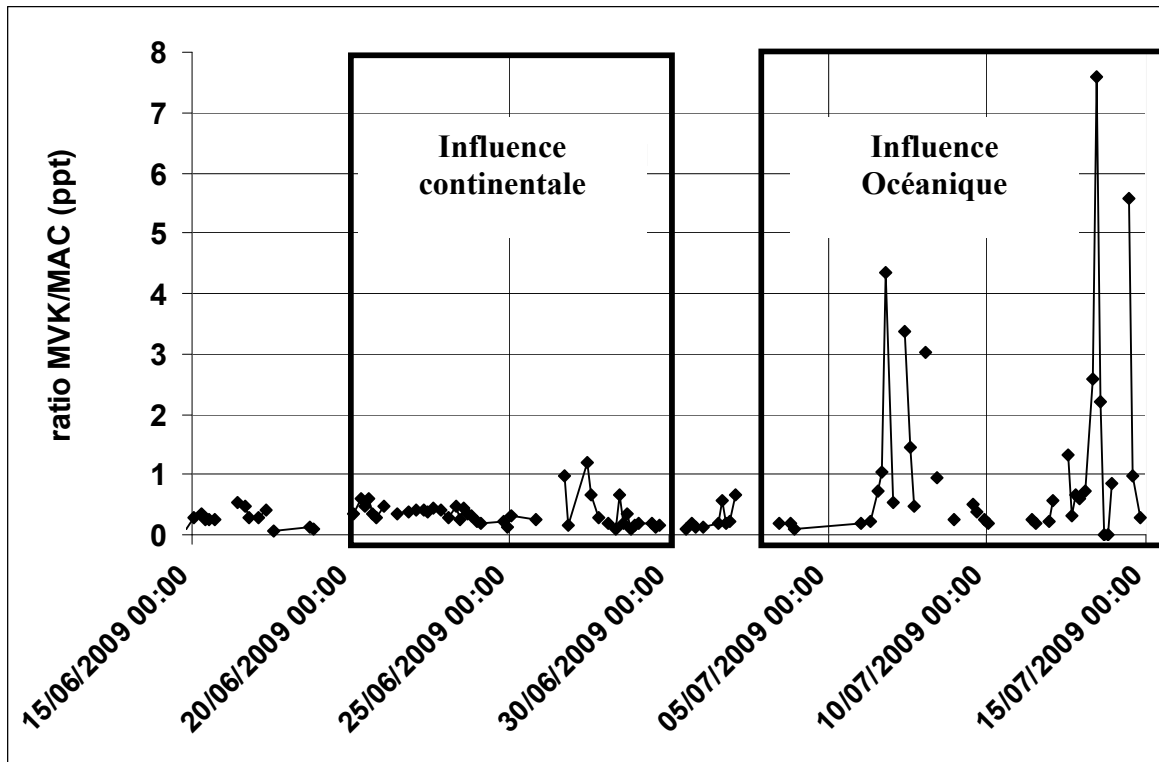


Figure IV-2 : Evolution du ratio MVK/MACR au cours de la campagne de mesure

Ces résultats suggèrent que les composés biogéniques, au site de Peyrusse-Vieille, constitueraient un puits pour l’ozone et non une source additionnelle de ce produit secondaire. Des observations similaires avaient été réalisées lors d’études menées en forêt (Kurpius et Goldstein, 2003).

Concernant la chimie de l’ozone et des composés anthropiques au site de Peyrusse-Vieille, des niveaux de composés anthropiques et d’ozone supérieurs sont observés sous influence continentale. Toutefois, aucun pic de composés secondaires, considérés comme traceurs de la dégradation photochimique ne leur est associée. En revanche, de tels pics sont observés lorsque le site est placé sous influence océanique.

Ces données laissent à penser que l’activité photochimique au site de Peyrusse-Vieille lui-même est peu importante. Sous influence continentale, ce sont des masses d’air déjà fortement oxydées qui arrivent sur le site, de sorte que, si des niveaux supérieurs d’ozone sont alors mesurés, il s’agit d’un apport et non de production *in situ*. En revanche, sous influence océanique, une réelle activité photochimique peut être constatée, quoique de faible intensité (niveaux d’ozone plus bas). Cette activité serait alors dominée, non par la dégradation des

composés anthropiques, alors minoritaires, mais par l'apport d'importantes quantités de composés biogéniques depuis la forêt des Landes.

L'analyse résumée ici est détaillée plus avant sous forme d'article, présenté ci-après.

# Source and behaviour of isoprenoid compounds at a remote measurement site

A. Detournay<sup>1,2,3</sup>, S. Sauvage<sup>1,2,\*</sup>, V. Riffault<sup>1,2</sup>, A. Wroblewski<sup>1,2</sup>, N. Locoge<sup>1,2</sup>

\*corresponding author: phone: (+0033)3 27 71 26 16; email: [stephane.sauvage@mines-douai.fr](mailto:stephane.sauvage@mines-douai.fr)

1 : Université de Lille Nord de France, F-59000 Lille, France

2 : EMDouai, CE, F-59508 Douai, France

3 : TERA-ENVIRONNEMENT, 628 rue Charles De Gaulle, 38926 Crolles, France

## Abstract (205 words)

A 1-month intensive measurement campaign, involving the monitoring of more than 80 species including isoprenoids (isoprene and 6 monoterpenes), carbonyl compounds from C<sub>1</sub> to C<sub>11</sub>, and anthropogenic tracers from C<sub>2</sub> to C<sub>16</sub>, took place in summer 2009 at the remote site of Peyrusse-Vieille, France, to better assess their ambient levels and understand their transport processes.

The simultaneous analysis of meteorological parameters and mean levels of compounds revealed two major wind sectors, associated to specific influences: the continental one (North-East winds), characterized by higher levels of both anthropogenic compounds and secondary species; and the oceanic one (North-West winds), characterized by higher levels of BVOCs. Dispersion models and reactivity studies demonstrated the major impact of a remote monoterpene emission source: the Landes forest (70 km North-East of the measurement site).

Different atmospheric chemical processes are encountered under each influence. Thus, under continental influences, strong O<sub>3</sub>-induced oxidation processes are observed; while HO<sup>•</sup>-initiated processes were observed under oceanic influence. This dichotomy can be explained by higher in-situ reactivity under oceanic influence, induced by the upcoming of biogenic VOC from distant sources.

## Keywords

Biogenic compounds – Remote areas — Oxidation processes – Atmospheric chemistry

31 **1. Introduction**

32 Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) represent the most important part of  
33 Volatile Organic Compounds (VOC) and appear to contribute to about 90% of global VOC  
34 emissions (Guenther et al., 1995). Emitted by most plant species, they constitute a  
35 heterogeneous class of compounds made up of a wide range of reactive volatile hydrocarbons,  
36 in particular volatile isoprenoids: isoprene (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>) and monoterpenes (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>) (Guenther et al.,  
37 1995; Simpson et al., 1999; Arneth et al. 2007; Keenan et al., 2009), which represent 60% of  
38 the BVOCs emitted (Guenther et al, 2000). Besides, some oxygenated compounds are  
39 considered important BVOCs in the atmosphere and can be divided into two major classes  
40 with estimated annual emissions of about 260 TgC each (Fall, 1999): less-reactive ones such  
41 as methanol, ethanol, formic acid, acetic acid and acetone; and reactive ones, especially  
42 aldehydes. Their photooxidation being a major source of atmospheric free radicals, these  
43 species and their concentration levels should be important input factors for ozone prediction  
44 models (Müller et al., 2006).

45  
46 BVOCs play a significant role in atmospheric chemistry (Fuentes et al., 2000  
47 Kanakidou et al., 2005; Helmig et al., 2006; Szidat et al., 2006; Gelencsçer et al., 2007;), in  
48 particular in the formation of secondary organic aerosols (SOA) (Kanakidou et al., 2005) and  
49 tropospheric ozone at high light intensities and temperatures, in the presence of NO<sub>x</sub>  
50 (Fehsenfeld et al., 1992). Highly reactive, with lifetime ranging between 30 min and 3 h  
51 (Atkinson and Arey, 2003), they may also constitute an important sink for atmospheric  
52 hydroxyl radicals (HO<sup>•</sup>), and thereby result in an increase of the lifetime of methane (CH<sub>4</sub>) in  
53 the troposphere (Poisson et al., 2000; Roelofs and Lelieveld, 2000). The emissions of BVOC  
54 have therefore strong implications for air quality (Bell and Ellis, 2004), both globally and  
55 locally. The effects of biogenic emissions on methane lifetime and aerosols can further lead to

56 important feedback between emissions and climate change (Panuelas and Llusia, 2003;  
57 Kulmala et al., 2004). BVOCs thus constitute an important part of atmospheric chemistry that  
58 can not be neglected (Goldstein and Galbally 2007).

59

60         If large amount of BVOCs are emitted from plants, they remain at low levels in the  
61 ambient troposphere because of their high reactivity (from 5 ppt for the most reactive terpenes  
62 to 1 ppb for isoprene - Reissell and Arey, 2001; Cerqueira et al., 2003) implying monitoring  
63 challenges. Various techniques have been developed in order to measure BVOCs. On-line  
64 techniques based either on Gas Chromatography and PTR-MS techniques have been used  
65 extensively in the last few years (Whistaler et al., 2001; deGouw and Warneke, 2006).  
66 Nevertheless, those methods can be restrictive, since they both require the implementation of  
67 heavy material and the PTR-MS methods do not allow for the speciation of monoterpenes.  
68 Besides, sampling techniques using canisters or Teflon bags have been proved to be rather  
69 inaccurate (Battermann et al., 1997). Preconcentration techniques, based on active sampling  
70 onto sorbent cartridges, remain the predominant method used for measurement campaigns,  
71 allowing for the accurate measurement of very low levels of compounds (about 1 ppt –  
72 Kesselmeier et al., 2001; Sartin et al., 2001; Cerqueira et al., 2003; Detournay et al., 2011).

73         BVOCS have been mainly studied to model their emissions under different ambient  
74 conditions depending on the landcover – forests (Kesselmeier et al., 2001; Cerqueira et al.,  
75 2003; Hakola et al., 2003; Schade and Goldstein, 2003), cultivated plains (Reissell and Arey,  
76 2001; Cerqueira et al., 2003), coastal areas (Sartin et al., 2001), or urban areas (Noe et al.,  
77 2008; Chen et al., 2010). Still, little is known about their background trends, diurnal  
78 variations, transport mechanisms and their relative importance at remote sites; which would  
79 nevertheless allow an improvement of the existing atmospheric chemistry models (Keenan et

80 al., 2009; Müller et al., 2006) on a local and a regional scale. The collection of further data is  
81 then needed.

82 This work presents concentration measurements of seven isoprenoids (isoprene,  $\alpha$ -  
83 terpinene,  $\gamma$ -terpinene, limonene,  $\beta$ -pinene, camphene and  $\alpha$ -pinene) together with 58 NMHCs  
84 (ranging from C<sub>2</sub> to C<sub>16</sub> and known as tracers for anthropogenic sources) and 25 carbonyls  
85 compounds from C<sub>1</sub> to C<sub>11</sub>, determined during a 1-month summer field campaign at a remote  
86 site. It aims at characterizing the different air masses and distinguishing between biogenic and  
87 anthropogenic sources.

## 88 **2. Material and Method**

### 89 **2.1. Site and campaign description**

90 The measurement campaign was settled at the remote site of Peyrusse-Vieille (South  
91 West of France – 43°37'49N, 00°10'47W) belonging to the French background air  
92 monitoring observatory MERA, in application of the EMEP program from June, 15<sup>th</sup> to July,  
93 14<sup>th</sup>, 2009. This site is distant from industries and highways and the nearest city, Auch  
94 (22,000 inhabitants), is located 70 km North East. The regional landscape is mainly composed  
95 of mixed forest, grassland, arable land and pastures (Figure 1). The Landes coniferous forest,  
96 known as an important monoterpenes emitter (Steinbrecher et al., 2009), is located about  
97 70km on the North-west of the measurement site.

98 The station is routinely equipped with ozone and NO<sub>x</sub> monitors, and meteorological  
99 sensors (wind direction and speed, rain, relative humidity and sunlight intensity). Ambient air  
100 was sampled through the same inlet system composed of a glass manifold and a PTFE  
101 adduction tube operating at a flow rate of 20 L.min<sup>-1</sup>.

102 Figure 2 presents the daily chronogram of the intensive campaign with sampling of  
103 C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> hydrocarbons and carbonyl compounds every 3 hours (5 diurnal samples from 6:00 to  
104 21:00, and a nocturnal sampling from 00:00 to 3:00). Additional samples were occasionally

105 collected from 21:00 to 00:00 when conditions were favourable to biogenic compounds  
106 emission (important solar radiation or high temperatures). The online analytical system for the  
107 measurement of C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> VOCs allowed the collection of samples every 90 min.

## 108 **2.2. Measurement of C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> hydrocarbons**

109 Hydrocarbons from C<sub>6</sub> to C<sub>16</sub>, including long-chain carbonyls compounds from C<sub>6</sub> to  
110 C<sub>11</sub>, 6 monoterpenes ( $\alpha$ -terpinene,  $\gamma$ -terpinene, limonene,  $\beta$ -Pinene, camphene and  $\alpha$ -pinene),  
111 long-chain alkanes from C<sub>9</sub> to C<sub>16</sub> and 5 aromatic compounds (toluene, ethylbenzene, and  
112 meta-para-ortho xylenes) have been measured by preconcentration onto thermodesorbable  
113 adsorbent tubes and subsequent analysis.

114 Samples of 36 L were actively sampled on multi-bed sorbent cartridges, composed of  
115 Carbopack B and Carbopack C in equal proportions (Carbotrap™ 202 purchased from  
116 Perkin-Elmer) using the automatic sampler SyPAC® provided by TERA-Environnement. A  
117 MnO<sub>2</sub> scrubber (MEGATECH – THERMO) was included in the system to prevent the  
118 depletion of adsorbed VOCs by ozone. Cartridges were then tightly sealed with a Teflon cap  
119 and stored at -18 °C after sampling up to one month prior analysis.

120 The cartridges were thermodesorbed using the ATD-Turbomatrix from Perkin-  
121 Elmer®. Compound separation was performed by a RTX-1 column from Restek, with a two  
122 step temperature program. Double system detection, composed of a mass spectrometer (Trace  
123 DSQ – Thermo Finnigan) and a FID, allows the detection, identification and quantification of  
124 each compound. Calibration was done by analyzing cartridges doped by vaporizing liquid  
125 standard solutions. Calibration curves were then plotted for each compound in the range 5 -  
126 150 ppt providing low detection limits (from 2 ppt for camphene and decane to 13 ppt for  
127 octanal and hexadecane), and a suitable reproducibility (from 1% for toluene to 15% for  
128 heptanal). More details on the sampling and analysis methods can be found elsewhere  
129 (Detournay et al., 2011).

130

131 **2.3. Measurement of C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> VOCs**

132 51 hydrocarbons ranging from C<sub>2</sub> to C<sub>10</sub> were collected and analyzed with a  
133 preconcentrating system (UNITY II, Markes) coupled to a GC/FID device (Agilent, 7890A).

134 Air samples of 750 mL, dried with a permeable Nafion® membrane (Perma Pure), mg  
135 were collected on a trap composed of 15 mg of Carbograph 1, 15 mg of Carbopack X and 70  
136 of Carbosieve SIII, cooled to -30°C with Peltier elements. The compounds were then quickly  
137 thermodesorbed at 300°C and injected directly into the analytical system. The  
138 chromatographic separation was performed using a bi-dimensional system constituted of a  
139 CP-Sil-5CB column for the separation of C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> hydrocarbons and a Plot Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
140 column for the separation of C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> hydrocarbons. Compound detection was performed by two  
141 FID connected to each column end.

142 Quantification was carried out using a 29 VOC certified standard mixture (NPL  
143 standard). Response coefficients for the 22 other compounds were calculated using the  
144 Effective Carbon Number method described in Badol et al. (2004). In order to insure a quality  
145 control of the measurements, the standard mixture was analyzed every week. This method  
146 allows low detection limits of ~5 ppt for all compounds, with a good accuracy (about 10% of  
147 uncertainty for compounds from C<sub>2</sub> to C<sub>5</sub> and from 4 to 13% for compounds from C<sub>6</sub> to C<sub>10</sub>) –  
148 Badol et al., 2004).

149

150 **2.4. Measurement of carbonyls compounds**

151 18 carbonyl compounds from C<sub>1</sub> to C<sub>6</sub> were measured by chemical derivation, using  
152 silica cartridges coated with 2-4 dinitrophenylhydrazine (DNPH) (cartridges SEP-PAK,  
153 purchased from WATERS®). Aldehydes and ketones react with DNPH to form a stable  
154 compound, called hydrazone.



155 Sampling was performed by the automatic sampler SyPAC (samples of 180 L, at 1 L  
156  $\text{min}^{-1}$  during three hours). An ozone scrubber consisting in a potassium iodide copper denuder  
157 – which has been proved to permit a better measurement of carbonyl compounds without  
158 significant artefact formation (Helmig et al., 1997 and references therein), was added to the  
159 sampling system. After sampling, the cartridges are tightly sealed with Teflon cap, and stored  
160 at  $-18^{\circ}\text{C}$  up to 25 days before analysis.

161 Cartridges are eluted with 3mL of acetonitrile to extract hydrazones; the aliquot is then  
162 analyzed by HPLC (injection of 20 $\mu\text{L}$  of solution in a Restek ultra C18, 250 x 4,6 mm  
163 column, separation performed using a solvent gradient composed of acetonitrile,  
164 tetrahydrofuran and water – initial proportion respectively of 30%, 20% 50 %, going to 65%,  
165 5% and 30% after 15 minutes) coupled with UV detection (wave length of 365nm).

166 Detection limits encountered are  $\sim 0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , with an uncertainty close to 10%.

167

### 168 **3. Discussion and results**

#### 169 **3. 1. Meteorological conditions and VOC levels**

##### 170 **3.1.1. VOC levels observed during the measurement campaign**

171 Most of compound concentrations measured during the campaign are typical of background  
172 concentration usually observed in remote measurement sites (Solberg et al 1996, Hakola et al 2006,  
173 Sauvage et al., 2009); as low compound levels, often below detection limits, were observed (*cf.* table  
174 1). The main species are secondary VOCs (formaldehyde, acetone and acetaldehyde ; with respective  
175 mean levels of 2388, 1786 and 975ppt); followed by anthropogenic VOCs such as ethane, ethylene  
176 (respective mean levels of 776 and 185ppt), and aromatic compounds (toluene – 117ppt, ortho-xylene  
177 – 80ppt, meta and para xylene – 75ppt – and benzene – 64ppt). High levels of hexane and cyclohexane  
178 (respective maximal level of 111 and 214ppt) are occasionally observed; a local and punctual emission  
179 source can be suspected.

180           Considering ambient levels of biogenic compounds, the predominant measured specie is  
181 isoprene (mean level of 947ppt), followed by  $\alpha$ -pinene (mean level of 85ppt).  $\alpha$ -terpinene and  
182  $\gamma$ -terpinene are minor compounds, with mean levels of 6 and 4 ppt respectively. This ranking  
183 is close to that obtained by Reissell and Arey (Reissell and Arey, 2001, *cf.* table 2) on an  
184 elevated measurement site (high plateau – about 1000m – near Azusa, south California) ;  
185 whereas higher levels of terpenes were observed for measurement campaigns conducted  
186 closer to important BVOCs sources (forested areas – Kesselmeier et al., 2000; Cerqueira et  
187 al., 2003). These observations are also consistent, considering that isoprene,  $\alpha$ -pinene, and to  
188 a further extend limonene, are among the most emitted and less reactive BVOCs (Calogirou et  
189 al., 1999), they can therefore reach relatively high levels in the atmosphere. On the other  
190 hand,  $\alpha$ -terpinene and  $\gamma$ -terpinene are less emitted and most reactive terpenes (*cf.* table 3).  
191 Quickly depleted by  $O_3$ ,  $HO^\bullet$  or  $NO_3$ , they are rarely measured far of their emissions sources.

192

### 193           **3.1.2. Two contrasted situations**

194           Meteorological conditions observed throughout the measurement campaign were  
195 characterised by an anticyclone situation. The weather was therefore dominated by sunny  
196 conditions (important solar irradiation and temperatures), alternating with occasional  
197 thunderstorms. Nevertheless, considering the two main wind directions observed (North  
198 Western winds and North Eastern winds), the measurement campaign can be divided into  
199 different periods, (*cf.* figure 3). As example, the 12h-back trajectories associated to these main  
200 wind sectors were plotted for two distinct days (*cf.* figure 4-A and 4-B) using the Flextra  
201 model (ECMWF - [European Centre for Medium Range Weather Forecasts](#), NILU -  
202 Norwegian Institute for Air Research, Stohl et al 2005). North-Eastern wind sector coincide  
203 with air masses coming from across Europe (figure 4-A); on the opposite, North Western  
204 wind sector brings on air masses from the Atlantic Ocean (figure 4-B). In consequence, a

205 focus was made on two distinct periods, characterised by strong continental (22<sup>nd</sup> to 25<sup>th</sup> of  
206 June 2009) or oceanic (07<sup>th</sup> to 11<sup>th</sup> of July 2009) influences. The meteorological parameters  
207 and levels of main species are presented on table 4. Meteorological conditions are close for  
208 both periods, however a lower wind speed, less humidity and a higher solar radiation can be  
209 noticed for continental influence.

210 Higher levels of biogenic compounds (isoprene,  $\alpha$ -pinene and sum of other  
211 terpenes) can be observed under oceanic influence despite meteorological conditions less  
212 favourable to biogenic emissions (lower solar radiation and temperature). As other  
213 meteorological parameters are comparable under both wind sectors, an important biogenic  
214 source located on the pathway of the incoming air masse would explain this observation.  
215 Furthermore, methylvinylketone (MVK) and methacroleine (MACR), which are known  
216 degradation products of isoprene, are observed at higher levels under oceanic conditions,  
217 when maximal levels of isoprene are measured. Finally, significantly higher level of carbonyl  
218 compounds from C6 to C11 and especially octanal, have been observed under oceanic  
219 influence. Those compounds have been reported in several studies as potential biogenic  
220 compounds (Zhou and Mopper, 1990; Kesselmeier and Staundt, 1999; Sartin et al., 2002 ; Hu  
221 et al., 2009).

222 On the opposite, anthropogenic compounds and secondary species (*i.e.* ozone and  
223 remaining carbonyl compounds) are observed at higher levels under continental conditions.  
224 Actually, those air masses have crossed the whole European continent; they are therefore  
225 loaded with higher levels of anthropogenic pollutants, whose atmospheric degradation can  
226 lead to increasing levels of secondary species.

227 **3.1.3. Diurnal evolutions of compound concentrations during each contrasted**  
228 **situation**

229           The diurnal evolutions observed for several characteristic species associated  
230 with main VOC sources during both periods are presented on figure 5.

231           Anthropogenic compounds display a diurnal evolution linked to the  
232 atmospheric boundary layer dynamic, with higher levels observed at night, when the  
233 boundary layer is lower; and lower levels during the day, when the boundary layer height is  
234 maximal. This kind of evolution is typical of a site influenced by remote sources (Hakola et  
235 al., 2006). The same behaviour can be observed during both periods.

236           A different diurnal variation can be observed for secondary species, such as  
237 formaldehyde and ozone. Lower levels are observed at night while maxima are measured  
238 during the day. This kind of diurnal variation traduces the gradual formation of secondary  
239 species from the photochemical degradation of primary compounds during the day, followed  
240 by their depletion at night due to the residual radicals remaining in the troposphere. Under  
241 continental conditions, we observe a constant increase of both compound levels, with morning  
242 levels higher than the previous morning levels, observed each day. This observation indicates  
243 an accumulation of secondary compounds over the period. This pattern is also observable  
244 under oceanic influence at a lesser level.

245           Isoprene and  $\alpha$ -pinene present two distinct kinds of diurnal evolutions. Actually,  
246 Isoprene displays minimum levels at night and maxima during daytime (around 16:00). This  
247 evolution have been previously described as typical for biogenic compounds (Guenther et al.,  
248 1995; Warneke et al., 2004;), and can be compared with the emission daily variations  
249 estimated for biogenic compounds in various studies (Warneke et al., 2004; Liakakou et al.,  
250 2007). We can therefore suspect that this compound results from local emission sources.

251           However, terpenes display a totally different evolution, with higher levels at the  
252 beginning of the night (about 21:00), a decrease during the night, higher values in the early  
253 morning followed by a quick decrease and a minimal level around midday, and then by a

254 slight increase during the afternoon. This kind of diurnal variation is quite atypical for  
255 biogenic compounds, but has nevertheless previously been described in different studies  
256 (Reissell and Arey, 2001; Reissell et al., 2003). As mentioned by Warneke et al. (2004) for  
257 isoprene, this evolution can be characteristic of biogenic compounds originated from distant  
258 sources, and transported to the measurement site. High levels of compound are measured in  
259 the morning because the compound production begins before the depletion processes starts.  
260 During the day, with the enhancement of photochemical activity, more oxidants are present in  
261 the atmosphere, and depletion process takeover on production process. An important decrease  
262 of the measured levels can be observed then, with a minimum coinciding with the maximum  
263 of photochemical activities, at 16:00. The formation processes, linked to the ambient  
264 temperature can continue until past midnight, while the photochemical processes decline with  
265 daylight. The formation process become then predominant in the evening (18:00), and higher  
266 levels of compounds can then be observed. Finally, NO<sub>3</sub> is formed at the beginning of the  
267 night, inducing a small decrease of the measured levels around 21:00. This profile explanation  
268 suggests that monoterpene compounds mainly come from distant sources.

269

## 270 **3.2. Investigation for biogenic compounds emission sources**

### 271 **3.2.1. Evidences for local and remote emission sources**

272 Both isoprene and monoterpene emissions are known to be conditioned by  
273 temperature (Guenther et al., 1995, 2000; Simon et al., 2006); this parameter's impact on  
274 isoprene and  $\alpha$ -pinene levels is examined on figure 6-A and 6-B

275 As shown in figure 6-A, isoprene levels exhibit a strong correlation with temperature,  
276 following the same exponential relationship than the emission models (Guenther et al., 2000;  
277 Simon et al., 2006) and means that emission sources are mainly local. On the other hand; no

278 correlation is observed between  $\alpha$ -pinene and temperature (figure 6-B), which reveals that  
279 local emission sources are not predominant for this compound.

280 A further evidence for distant biogenic sources is given by studying the relationship  
281 between isoprene and  $\alpha$ -pinene levels and wind sectors, during nighttime (figure 7-A and 7-  
282 B) and daytime (figure 7-C and 7-D).

283 For  $\alpha$ -pinene, higher levels are observed for wind sectors from 9 to 11, which  
284 correspond to North-West direction, during both night and day. We can then conclude that the  
285 most important part of the monoterpenes measured at Peyrusse-Vieille is emitted by a distant  
286 source, located at the North West of the measurement site. However, as small levels of  $\alpha$ -  
287 pinene can be measured for other wind direction, a minor local emission source should exist  
288 for these compounds.

289 Considering daytime levels of isoprene, no relationship between wind direction and  
290 concentrations can be found, which is consistent with a local emission source. However,  
291 during nighttime, slightly higher levels can be observed for 9-11 wind sectors. We can  
292 therefore conclude that the biogenic compound source responsible for most of the  
293 monoterpenes emissions also emits isoprene. However, this up-bring is minor, and therefore  
294 not observable during the day, due to important local emissions.

295 These observations are consistent with higher levels of biogenic compounds  
296 encountered under oceanic influences, as they demonstrated the existence of a distant and  
297 important biogenic compounds emission source, located on the north western side of the measurement  
298 site. The Landes coniferous forest (cf. figure 1), known important emitter of monoterpenes  
299 (Steinbrecher et al. 2009), could possibly be this important remote source. However, its impact on the  
300 measurement site needs to be investigated.

### 301 **3.2.2. A potential BVOCs income from the Landes Forest**

302 The Landes Forest is the most important maritime-pine forest in Europe. Located  
303 along side Atlantic coast in the south of France (cf figure 1), it covers about 1,000,000

304 hectares, and is composed mostly of pines (*Pinus Pinaster*, covering 950,000 hectares) and  
305 oaks (mostly *Quercus robur*, but also *Quercus pyrenaica* – south of the forest - and *Quercus*  
306 *suber* – coastal areas). Different studies led in this area revealed that this forest is an  
307 important emission area for monoterpenes (more than 300kg.km<sup>-2</sup>.month<sup>-1</sup> emitted,  
308 Steinbrecher et al., 2009). Taking into account the location and the air masses pathway (cf.  
309 figure 4-B), Landes Forest could significantly impact the measurement site. In order to  
310 confirm this hypothesis, a modelisation of monoterpene emissions and dispersions  
311 parameters were calculated to evaluate this possible impact.

312

313 First, monoterpene emissions from Landes forest were estimated. Knowing that this  
314 forest is composed over 95% of pines (*Pinus pinaster*), other plant species were considered  
315 negligible. Taking into account the meteorological parameters measured over the area, the  
316 maximum of emission over the forest calculated by Steinbrecher et al. (2009), and *Pinus*  
317 *pinaster* monoterpene emission factor (Simon et al., 2001), we were able to apply Guenther  
318 et al. (1995) model to estimate the emission flux  $F(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$  of monoterpenes over Landes  
319 forest. This equation having been fully described in several studies (Guenther et al., 1993,  
320 1995, 2000; Owen et al., 2002; Warneke et al., 2004; Simon et al., 2006) and won't be  
321 detailed here.

322

323 Once monoterpene emissions determined, the dispersion parameters using the  
324 Gaussian puff dispersion model CALPUFF could be calculated. It allows simulating  
325 atmospheric dilution processes over a 150x150km domain (resolution of 1km) and 2500m  
326 height, by interpolating meteorological parameters (Scire et al., 1990a – b). However, this  
327 model includes a mass conservation hypothesis, which implies that the degradation processes  
328 are not taken into account. Then, they will be calculated separately. Two dispersion maps

329 were calculated when continental (figure 8-A) and oceanic (figure 8-B) influences were  
330 observed on the measurement site (model realised using local meteorological data, over  
331 12hours). Those maps clearly show that, under oceanic influences, Peyrusse-Vieille is  
332 affected by Landes Forest plume, which is not the case when continental influences are  
333 encountered. Thus, Landes forest can influence the measurement site under corresponding  
334 wind-sectors in considering emission and dispersion only. Depletion processes inside the  
335 plume have to be estimated in order to determine if emitted biogenic compounds can reach  
336 Peyrusse-Vieille in significant quantities.

337

### 338 3.2.3. Biogenic compound lifetimes in the atmosphere

339 Terpenoids are highly reactive compounds, oxidized mainly by hydroxyl radical HO<sup>•</sup>  
340 and O<sub>3</sub> during daytime and NO<sub>3</sub> during night time (Atkinson, 1994). According to  
341 Spivakovski et al. (2000) the mean level of HO<sup>•</sup> radical in remote measurement site during  
342 summer is about 10<sup>6</sup> molecules.cm<sup>-3</sup>. Bartenbach et al. (2007), estimated NO<sub>3</sub> mean level of  
343 1,47 ± 0,2 .10<sup>8</sup> molecules.cm<sup>-3</sup> during their measurement campaign at the remote  
344 measurement site of Hoheinpessenberg. Ozone levels were continuously measured at  
345 Peyrusse-Vieille with a mean level of 1,5.10<sup>12</sup> molecules.cm<sup>-3</sup> during the day and 1,0.10<sup>12</sup>  
346 molecules.cm<sup>-3</sup> during the night. Considering the reactivity constant of α-pinene toward those  
347 oxidants, it was possible to estimate this compound mean lifetime  $\tau$  during both daytime and  
348 nighttime, according to the equation (Sportisse et al., 2008):

349

$$350 \quad \tau = \frac{1}{k_{OH(i)}[OH] + k_{O_3(i)}[O_3] + k_{NO_3(i)}[NO_3]}$$

351 Where  $k_{OH(i)}$ ,  $k_{O_3(i)}$ ,  $k_{NO_3(i)}$  are the second order rate constants of the reaction  
352 between the compound i and respectively HO<sup>•</sup>, O<sub>3</sub> and NO<sub>3</sub>.



353                    Considering the distance between Landes forest and the measurement site  
354 (70km), and the mean wind speed measured over the area ( $3 \text{ m.s}^{-1}$ ), about 6h are needed to  
355 bring Landes forest emitted species to the measurement site. As shown in table 5, a diurnal  
356 lifetime of 1.5 hours was estimated. Therefore, during daytime, only a minor fraction (about  
357  $1/16^{\text{th}}$ ) of Landes forest emitted compounds will reach the measurement site, while under the  
358 forest plume. Considering that, according to modelisation results (cf. figure 8), dispersion  
359 processes over Landes forest leads to ambient levels of about  $10\mu\text{g.m}^{-3}$  at Peyrusse-Vieille  
360 under oceanic influences, this would represent a significant impact of about 50ppt taking into  
361 account the photochemical depletion. These compounds will be observed with 6 hours of  
362 delay, *i.e.* in the late afternoon (from 16:00 to 20:00). This would explain the late afternoon  
363 increase of monoterpenes levels observed under oceanic conditions (cf. figure 5).

364                    During nighttime, according to different sources (Guenther et al., 2000;  
365 Warneke et al., 2004), monoterpenes major oxidation processes would be  $\text{NO}_3$  initiated; with  
366 ambient levels of  $\text{NO}_3$  comprised between  $5.10^8 \text{ molecules.cm}^{-3}$  (Atkinson, 2000) and  
367  $1,5.10^8 \text{ molecules.cm}^{-3}$  (Bartenbach et al., 2007). This latter value, estimated over a remote  
368 measurement site comparable to Peyrusse-Vielle (Hohenpeissenberg measurement site in  
369 Black forest, Germany), is likely closer to those observed over Landes forest. However,  
370 considering that the air masses affecting the measurement site are oceanic, and so loaded with  
371 only low amounts of  $\text{NO}_x$  (higher level measured during this campaign lower than 2ppb);  
372 lower amount of  $\text{NO}_3$  can be expected. Furthermore, BVOC production is maximal in the  
373 evening, so the  $\text{NO}_3$  produced would then be quickly be titrated, and no more  $\text{NO}_3$  induce  
374 depletion would then be observed. If this  $\text{NO}_3$  induced oxidation pathway is neglected,  
375 lifetime about 3,2h can be estimated for  $\alpha$ -pinene. Considering a 6h transport delay, about 1/4  
376 of Landes forest emitted compounds (which, considering the modelisation previously realised,  
377 represent about 200ppt of compounds) would then be observable at the measurement site in

378 the night (between 00:00 and 04:00). This would explain that maximum levels of  $\alpha$ -pinene are  
379 observed during the night or in the early morning (cf. figure 5).

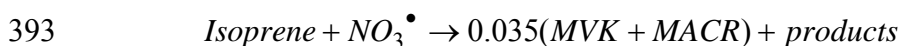
380  
381 Considering both atmospheric reactivity and dispersion parameters, the Landes forest  
382 emissions certainly impact Peyrusse-Vieille measurement site. A thorough study of all  
383 measured compounds diurnal evolutions and degradation processes would be necessary to  
384 appreciate this income impact over atmospheric chemistry.

385

### 386 **3. 3. Atmospheric chemistry**

#### 387 **3.3.1. Isoprene and its degradation products**

388 The 3 major oxidation pathways of isoprene have been well studied. Formaldehyde,  
389 methacroleine (MACR) and methylvinylketone (MVK) are the major degradation products of  
390 the  $\text{HO}^\bullet$ -initiated oxidation (Carter and Atkinson, 1996; Stevens et al., 1999) and the  $\text{O}_3$ -  
391 initiated oxidation (Aschmann and Atkinson, 1994). Furthermore, MVK and MACR are  
392 minor products of the  $\text{NO}_3$  radical initiated oxidation (Kwok et al., 1996):



394

#### 395 **Diurnal evolution of Isoprene, MVK and MACR**

396 Figure 9-A and 9-B show the diurnal evolutions of isoprene, MVK and MACR  
397 respectively under continental and oceanic conditions.

398 We firstly observe that those secondary compound levels are really low compared to  
399 the ambient level of isoprene, which is characteristic of slightly oxidized air masses. This  
400 confirms that local emission sources exist for this compound. Then, the diurnal evolution of

401 both MVK and MACR follows isoprene's variation, *i.e.* low levels in the morning followed  
402 by an increase until a maximal level reached around 18:00 and a finally nocturnal decrease,  
403 with only a temporal difference of about 1 hour that can be attributed to the oxidation process  
404 delay.

405

#### 406 **Evolution of the ratio MVK/MACR during the campaign**

407 Oxidation of isoprene with HO<sup>•</sup> yields an MVK/MACR ratio of about 1.4, oxidation  
408 with NO<sub>3</sub> a ratio of about 1, and with O<sub>3</sub> of about 0.4 (Montzka et al., 1993; Stroud et al.,  
409 2001; Warneke et al., 2004; Liakakou et al., 2007). Considering the evolution of this ratio  
410 during the whole measurement campaign (cf. figure 10), O<sub>3</sub>-initiated oxidation is  
411 preponderant (74.3% of ratio values are below 0.6), which is consistent with the fact that the  
412 measured levels of MACR were higher than those of MVK during most of the measurement  
413 campaign (Pierrotti et al., 1990; Liakakou et al., 2007). NO<sub>3</sub>-initiated oxidation occurs  
414 sometimes, exclusively at night (18.1% of ratio values are comprised between 0.6 and 1.2,  
415 mostly between 18:00 and 21:00, or between 06:00 and 09:00), and HO<sup>•</sup>-initiated oxidation is  
416 only measured during a few episodes (7.5% ratio values higher than 1.2), corresponding to  
417 enhanced photochemistry periods, which occurred under oceanic conditions only.

418 The obtained results are quite atypical. Actually, high ratios are usually observed in  
419 remote areas (around 2 or more – Montzka et al., 1993; Stroud et al., 1999; Warneke et al.,  
420 2004), showing that the main oxidation processes occurring are HO<sup>•</sup>-initiated. Furthermore,  
421 as shown by Warneke et al. (2004) during the NEAQS2002 campaign, biogenic compound  
422 oxidation is dominated by HO<sup>•</sup> radicals during the day and NO<sub>3</sub><sup>•</sup> during the night; O<sub>3</sub> playing  
423 only an insignificant part. The same kind of evolution was described by Apel et al. (2002),  
424 during the PROPHET measurement campaign in rural areas.

425           These results suggest that at the measurement site of Peyrusse-Vieille, BVOCs are a  
426 sink for ozone. This possibility was discussed in different works. Actually, Kurpius and  
427 Goldstein (2003) have observed important differences between the ozone levels measured  
428 above and inside a forest canopy. Further studies led by Goldstein et al. (2004), and  
429 Kurpius and Goldstein (2003) also demonstrated that ozone depletion could be induced by  
430 reactions with BVOCs.

431           These ozone dominated oxidation processes are preponderant under continental  
432 conditions while HO<sup>•</sup> degradation processes are marked under oceanic conditions.

433

### 434           **3.3.3. Photochemistry over the measurement site**

435           VOCs photo-oxidation processes induced by HO<sup>•</sup> lead to the formation of secondary  
436 species, such as ozone and oxygenated compounds, in particular formaldehyde, which is often  
437 considered as a tracer for photo-oxidation processes. The evolutions of ozone, benzene and  
438 formaldehyde throughout the whole measurement campaign are shown on figure 11-A and  
439 11-B.

440           Higher levels of ozone and benzene were measured under continental conditions. This  
441 can be interpreted as the arrival of oxidized air masses after being loaded with important  
442 amount of anthropogenic compounds over urban areas. If higher mean levels of formaldehyde  
443 are observed under continental condition, when high levels of ozone and anthropogenic  
444 compounds are measured, no maxima can be observed then. This observation can be  
445 interpreted as the incoming of air masses already degraded on the measurement site; so if an  
446 increase of secondary species occurs, those compounds are not produced there. This is  
447 consistent with isoprene degradation processes dominated by ozone initiated reactions instead  
448 of HO<sup>•</sup> initiated ones, during these continental influenced periods.

449 Maxima of formaldehyde are observed during the first week of the measurement  
450 campaign and its end, under oceanic conditions. They coincide with higher levels of biogenic  
451 compounds and lower levels of ozone. Peak of formaldehyde can be considered as an  
452 indicator of increasing photochemical degradation processes occurring on the measurement  
453 site. This is consistent with isoprene degradation processes dominated by HO<sup>•</sup> initiated  
454 reactions.

455 From those observations, it can be concluded that the photochemistry over the  
456 measurement site is mostly induced by BVOCs. This further highlight the key role played by  
457 biogenic compounds in remote areas.

458

### 459 **Conclusion**

460 The measurement campaign settled at the rural site of Peyrusse-Vieille (South-West of  
461 France) from June 15<sup>th</sup> to July 14<sup>th</sup> allowed highlighting complex atmospheric processes.  
462 Actually, this site undergoes influences from two wind distributions: North-East winds bring  
463 on continental influences, characterised by higher anthropogenic compounds levels; whereas  
464 North-West winds carry on oceanic influences, characterised by high levels of BVOCs,  
465 especially  $\alpha$ -pinene. Dispersion models coupled with reactivity study revealed that those  
466 compounds originated from Landes forest, an important biogenic emission area.

467 Those two influences induce different atmospheric chemistries, even under similar  
468 solar radiation and temperature. Thus, biogenic degradation process, characterised by O<sub>3</sub>  
469 induced oxidation predominance, was demonstrated to occur under continental influences.  
470 According to literature, such degradation processes would lead to formation of SOAs and  
471 could then strongly impact atmospheric chemistry on a regional scale. BVOCs on the  
472 measurement site constitute then an important sink for ozone. On the other hand, under

473 oceanic influences, HO<sup>•</sup> initiated degradation processes were observed induced mainly by  
474 biogenic emissions.

475         These observations highlight the key role of BVOC in atmospheric chemistry in rural  
476 areas. However, the links between SOAs formation and BVOCs degradation processes need  
477 to be further investigated. A measurement campaign including the measure of both gaseous  
478 and particular organic compounds over both Landes forest and its surrounding would then be  
479 needed.

480

### 481         **Acknowledgments**

482         The authors would like to thank the ORAMIP regional air pollution monitoring  
483 network, in charge of the Peyrusse-Vieille station; and more particularly MM. Momboisse,  
484 Pézuc, Reymond, Rochereau, Flouzat and Blet, for their precious help and advice during the  
485 measurement campaign.

486

487

488

489

490

491 **Bibliography**

492 Apel E., Riemer D., Hills A., Baugh W., Orlando J., Faloon I., Tan D., Brune W.,  
493 Lamb B., Westberg H., Carroll M., Thornberry T. and Geron C. (2002).  
494 "Measurement and interpretation of isoprene fluxes and isoprene,  
495 methacrolein and methylvinylketone mixing ratio at the PROPHET site during  
496 the 1998 intensive." Journal of Geophysical Research **107**(D3).

497  
498 Arneth A., Niinemets Ü., Pressley S., Bäck J., Hari P., Karl T., Noe S., Prentice I.C.,  
499 Serça D., Hickler T., Wolf A. and Smith B. (2007). "Process-based estimates  
500 of terrestrial ecosystem isoprene emissions: incorporating the effects of a  
501 direct CO<sub>2</sub>-Isoprene interaction " Atmospheric Chemistry and Physics **7**: 31-  
502 53.

503  
504 Aschmann S. M. and Atkinson R. (1994). "Formation yields of methylvinylketone and  
505 methacrolein from the gas-phase reaction of O<sub>3</sub> with isoprene." Environment  
506 Science and Technology **28**: 1539-1542.

507  
508 Atkinson R. (2000). "Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>." Atmospheric  
509 environment **34**: 2063-2101.

510  
511 Atkinson R. and Arey J. (2003). "Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic  
512 volatile organic compounds: a review." Atmospheric Environment **37**(2): 197-  
513 219.

514  
515 Badol C., Borbon A., Locoge N., Léonardis T. and Galloo J.-C. (2004). "An  
516 automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air:  
517 development, implementation and data analysis " Analytical and Bioanalytical  
518 chemistry **378**(7): 1815-1827.

519  
520 Bartenbach S., Williams J., Plass-Dülmer C., Berresheim H. and Lelieveld J. (2007).  
521 "In-situ measurement of reactive hydrocarbons at Hohenpeissenberg with  
522 comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC-FID): use in  
523 estimating HO and NO<sub>3</sub>." Atmospheric Chemistry and Physics **7**: 1-14.

- 524
- 525 Bell M. and Ellis J.E. (2004). "Sensitivity analysis of tropospheric ozone to modified  
526 biogenic emissions for the Mid-Atlantic region." Atmospheric Environment **38**:  
527 1879-1889.
- 528
- 529 Calogirou A., Larsen B. R. and Kotzias D. (1999). "Gas-phase terpene oxidation  
530 products: a review " Atmospheric Environment **33**(9): 1423-1439.
- 531
- 532 Carter W. and Atkinson R. (1996). "Development and evaluation of a detailed  
533 mechanism for the atmospheric reactions of isoprene and NO<sub>x</sub>." International  
534 Journal of Chemistry Kinetics **28**: 497-530.
- 535
- 536 Cerqueira M.A., Pio C.A., Gomes P.A., Matos J.S., Nunes T.V. (2003). "Volatile  
537 organic compounds in rural atmospheres of central Portugal." Science of the  
538 Total Environment **313**: 49-60.
- 539
- 540 Chen H., Ho K.F., Lee S.C. and Nichol J.E. (2010). "Biogenic volatile organic  
541 compounds (BVOC) in ambient air over Hong Kong: analytical methodology  
542 and field measurement " International Journal of Environmental Analytical  
543 Chemistry **90**(13): 988-999.
- 544
- 545 de Gouw J. and Warneke C. (2007). "Measurement of Volatile Organic Compounds  
546 in the Earth atmosphere using Proton-Transfer-Reaction/Mass-Spectrometry " Mass Spectrometry Reviews **26**: 223-257.
- 547
- 548
- 549 Detournay A., Sauvage S., Locoge N., Gaudion V., Leonardis T., Fronval I., Kaluzny  
550 P. and Galloo J.C. (2011). "Development of a sampling method for the  
551 simultaneous monitoring of straight-chain alkanes, straight-chain saturated  
552 carbonyl compounds and monoterpenes in remote areas." Journal of  
553 Environmental Monitoring **13**: 983-990.
- 554
- 555 EMEP/CCC (1990). EMEP workshop on measurement of hydrocarbons/VOC. Report  
556 3/90. Lindau, Federal Republic of Germany, Norwegian Institute for Air  
557 Research, Lillestrøm, Norway.



558

559 Fehsenfeld F., Calvert J., Fall R., Goldan P., Genthner A., Hewitt C.N., Lamb B., Liu  
560 S., Trainer M., Westberg H. and Zimmerman P. (1992). "Emissions of volatile  
561 organic compounds from vegetation and the implication for atmospheric  
562 chemistry." Global Biogeochemistry Cycle **6**: 389-430.

563

564 Fuentes J. D., Lerdau M., Atkinson R., Baldocchi D., Bottenheim J. W., Ciccioli P.,  
565 Lamb B., Geron C., Gu L., Guenther A., Sharkey T. D., and Stockwell W.  
566 (2000). "Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: a review."  
567 Bulletin of the American Meteorological Society **81**: 1537-1575.

568

569 Gelencser A., May B., Simpson D., Sanchez-Ochoa A., Kasper-Giebl A., Puxbaum  
570 H., Caseiro A., Pio C. and Legrand M. (2007). "Source apportionment of  
571 PM<sub>2.5</sub> organic aerosol over Europe: Primary/secondary,  
572 natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin." Journal of Geophysical  
573 Research **112**(D23S04).

574

575 Goldstein A., M. McKay M., Kurpius M., Schade G., Lee A., Holzinger R. and  
576 Rasmussen R. (2004). "Forest thinning experiment confirms ozone deposition  
577 to forest canopy is dominated by reaction with biogenic VOCs." Geophysical  
578 Research, Letters **31**(L22): 106-110.

579

580 Goldstein A.H. and Galbally I.E. (2007). "Known and unexplored organic constituents  
581 in the earth's atmosphere." Environmental Science and Technology **41**(5):  
582 1514-1521.

583

584 Guenther A., Zimmerman P., Harley P. and Monson R. (1993). "Isoprene and  
585 monoterpene emission rate variability : model evaluations and sensitivity  
586 analyses." Journal of Geophysical Research **98**(S7): 12609-12617.

587

588

589 Guenther A., Geron C., Pierce T., Lamb B., Harley P., Fall R., Graedel T., Harley P.,  
590 Klinger L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce T., Scoles B., Steimbrecher R.,  
591 Tallamraju R., Taylor J. and Zimmermann P. (1995). "A global model of

- 592 natural volatile organic compounds emissions." Journal of Geophysical  
593 Research **100**: 8873-8892.
- 594
- 595 Guenther A., Geron C., Pierce T., Lamb B., Harley P. and Fall R. (2000). "Natural  
596 emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and  
597 oxides of nitrogen from North America." Atmospheric Environment **34**: 2205-  
598 2230.
- 599
- 600 Hakola H., Tarvainen V., Laurila T., Hiltunen V., Hellén H. and Keronen P. (2003).  
601 "Seasonal variation of VOC concentrations above a boreal coniferous forest "  
602 Atmospheric Environment **37**(12): 1623-1634.
- 603
- 604 Hakola H., Hellén H. and Laurila T. (2006). "Ten years of light hydrocarbons (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)  
605 concentration measurement in background air in Finland." Atmospheric  
606 Environment **40**: 3621-3630.
- 607
- 608 Helmig D., Ortega J., Guenther A., Herrick J.D., and Geron C. (2006).  
609 "Sesquiterpenes emissions from loblolly pine and their potential contribution to  
610 biogenic aerosol formation in the Southeastern US." Atmospheric Environment  
611 **40**: 4150-4157.
- 612
- 613 Hu Z., Shen Y. and Su X. (2009). "*Saturated aldehydes C6-C10 emitted from Ashleaf*  
614 *Maple (Acer negundo L.) leaves at different levels of light intensity, O<sub>2</sub> and*  
615 *CO<sub>2</sub>.*" Journal of Plant Biology **52**(4): 289-297.
- 616
- 617 Kanakidou M., Seinfeld J.H., Pandis S.N., Barnes I., Dentener F.J., Facchini M.C.,  
618 Van Diegenen R., Ervens B., Nenes A., Nieslen C.J., Swietlicki E.; Putaud  
619 J.P., Balkanski Y., Fuzzi S., Horth J., Moortgat G.K., Winterhalter R., Myhre  
620 C.E.L., Tsigaridis K., Vignati E., Stephanou E.G. and Wilson J. (2005).  
621 "Organic aerosol and global climate modelling: a review." Atmospheric  
622 Chemistry and Physics **5**: 1053-1123.
- 623
- 624 Keenan T., Niinemets Ü., Sabate S., Gracia C., and Penuelas J. (2009). "Process  
625 based inventory of isoprenoid emissions from European forests: model

- 626 comparisons, current knowledge and uncertainties." Atmospheric Chemistry  
627 and Physics **9**: 4053-4076.
- 628
- 629 Kesselmeier J. and Staudt M. (1999). "*Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC):*  
630 *An Overview on Emission, Physiology and Ecology.*" Journal of Atmospheric  
631 Chemistry **33**(1): 23-88.
- 632
- 633 Kesselmeier J., Kuhn U., Wolf A., Andreae M.O., Ciccioli P., Brancaleoni E., Frattoni  
634 M., Guenther A., Greenberg J., De Castro Vasconcellos P., de Oliva T.,  
635 Tavares T. and Artaxo P. (2000). "Atmospheric volatile organic compounds  
636 (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia." Atmospheric  
637 Environment **34**: 4063-4072.
- 638
- 639 Kulmala M., Suni T., Lehtinen K.E.J., Dal Maso M., Boy M., Reissel A., Rannik U.,  
640 Aalto P., Keronen P., Hakola H., Bäck J., Hoffmann T., Vesala T. and Hari P.  
641 (2004). "A new feedback mechanism linking forests, aerosols and climate."  
642 Atmospheric Chemistry and Physics **4**: 557-562.
- 643
- 644 Kurpius M. and Goldstein A. (2003). "Gas-phase chemistry dominates O<sub>3</sub> loss to a  
645 forest, implying a source of aerosols and hydroxyl radicals to the atmosphere "  
646 Journal of Geophysical Research, Letters **30**: 1371-1374.
- 647
- 648 Kwok E., Aschmann S., Arey J. and Atkinson R. (1996). "Product formation from the  
649 reaction of the NO<sub>3</sub> radical with isoprene and rate constants for the reactions  
650 of methacrolein and methyl vinyl ketone with the NO<sub>3</sub> radical." International  
651 Journal of Chemical Kinetics **28**: 925-934.
- 652
- 653 Liakakou E., Vrekoussis M., Bonsang B., Donousis Ch., Kanakidou M. and  
654 Mihalopoulos N. (2007). "Isoprene above the Eastern Mediterranean:  
655 Seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the  
656 atmosphere." Atmospheric Environment **41**: 1002-1010.
- 657
- 658 Montzka S., Trainer M., Goldan P., Kuster W. and Fehsenfeld F. (1993). "Isoprene  
659 and its oxidation products, methylvinylketone and methacrolein, in the rural

- 660 troposphere." Journal of Geophysical Research **98**: 1101-1111.
- 661
- 662 Müller K., Haferkorn S., Grabmer W., Wisthaler A., Hansel A., Kreuzwieser, Cojocariu  
663 C., Rennenberg H. and Herrmann H. (2006). "Biogenic carbonyl compounds  
664 within and above a coniferous forest in Germany." Atmospheric Environment  
665 **40**: 81-91.
- 666
- 667 Noe S. M., Peñuelas J. and Niinemets Ü. (2008). "Monoterpene emissions from  
668 ornamental trees in urban areas: a case study of Barcelona, Spain." Plant  
669 Biology **10**(1): 163-169.
- 670
- 671 Panuelas J. and Llusia J. (2003). "Plant defense against climate warming ?" Trends  
672 Plant Science **8**: 105-109.
- 673
- 674 Pierotti D., Wofsy S., Jacob D. and Rasmussen R. (1990). "Isoprene and Its  
675 Oxidation Products' Methacrolein and MethylVinylKetone." Journal of  
676 Geophysical Research **95**(D2): 1871-1881.
- 677
- 678 Poisson N., Kanakidou M. and Crutzen P.J. (2000). "Impact of non-methane  
679 hydrocarbons on tropospheric chemistry and the oxidating power of the  
680 global troposphere: 3-dimensional modelling results." Journal of Atmospheric  
681 Chemistry **36**: 157-230.
- 682
- 683 Reissell A., MacDonald C., Roberts P. and Arey J. (2003). "Characterization of  
684 biogenic volatile compounds and meteorology at Azusa during the SCOS97-  
685 NARSTO." Atmospheric Environment **37**(Supplement 2): 181-196.
- 686
- 687 Reissell A. and Arey J. (2001). "Biogenic volatile organic compounds at Azusa and  
688 elevated sites during the 1997 Southern California Ozone Study." Journal of  
689 Geophysical Research **106**(D2): 1607-1621.
- 690
- 691 Roelofs G.J. and Lelieveld J. (2000). "Tropospheric ozone simulation with a  
692 chemistry- general circulation model: influence of higher hydrocarbon  
693 chemistry." Journal of Geophysical Research **105**(22): 697-712.

- 694
- 695 Sartin J.H., Halsall C.J., Davison B., Owen S. and Hewitt C.N. (2001). "Determination  
696 of biogenic volatile organic compounds (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>) in the coastal atmosphere at  
697 Mace Head, Ireland." Analytica Chimica Acta **428**: 61-72.
- 698
- 699 Sauvage S., Plaisance H., Locoge N., Wroblewski A., Coddeville P. and Galloo  
700 J.C. (2009). "Long term measurement and source apportionment of non-  
701 methane hydrocarbons in three French rural areas " Atmospheric Environment  
702 **43**: 2430-2441
- 703
- 704 Schade G.W. and Goldstein A.H. (2003 ). "Increase of monoterpene emissions from  
705 a pine plantation as a result of mechanical disturbances." Journal of  
706 geophysical Research Letters **30**(7).
- 707
- 708 Scire, J., , Insley E. and Yamartino R.J. (1990a). Model Formulation and User's  
709 Guide for the CALMET Meteorological Model Prepared for the California Air  
710 Resources Board S. R. Corporation, Concord, MA.
- 711
- 712 Scire, J., , Insley E. and Yamartino R.J. (1990b). Model Formulation and User's  
713 Guide for the CALMET Meteorological Model Prepared for the California Air  
714 Resources Board S. R. Corporation, Concord, MA.
- 715
- 716 Simon V., Dumergues L., Ponche J.L. and Torres L. (2006). "The biogenic volatile  
717 organic compounds emissions inventory in France : application to plant  
718 ecosystems in the Berre-Marseille area (France)." Science of the Total  
719 Environment **372**: 164-182.
- 720
- 721 Simpson D., Winiwarter W., Börjesson G., Cinderby S., Ferreiro A., Guenther A.,  
722 Hewitt C.N., Janson R., Khalil M.A.K., Owen S., Pierce T.E., Puxbaum H.,  
723 Shearer M., Skiba U., Steinbracher R., Tarrason L. and Öquist M.G. (1999).  
724 "Inventorying emissions from nature in Europe." Journal of Geophysical  
725 Research - Atmospheres **104**: 8113-8152.
- 726
- 727 Spivakovsky C.M., Logan J.A., Montzka S.A., Balkanski Y.J., Foreman-Fowler M.,

- 728 Jones D.B.A., Horowitz L.W., Fusco A.C., Brenninkmeijer C.A.M., Prather M.J.,  
729 Wofsy S.C. and McElroy M.B. (2000). "Three-dimensional climatological  
730 distribution of tropospheric OH: update and evaluation." Journal of  
731 Geophysical Research **105**: 8931–8980.
- 732
- 733 Sportisse B., Ed. (2008). Pollution Atmosphérique : Des processus à la modélisation.  
734
- 735 Steinbrecher R., Smiatek G., Köble R., Seufert G., Theloke J., Hauff K., Ciccioli P.,  
736 Vautard R. and Curci G. (2009). "Intra- and inter-annual variability of VOC  
737 emissions from natural and semi-natural vegetation in Europe and  
738 neighbouring countries." Atmospheric Environment **43**(7): 1380-1391.
- 739
- 740 Stevens P., L'Esperance D., B. Chuong B. and Martin G. (1999). "Measurements of  
741 the kinetics of the OH-initiated oxidation of isoprene: Radical propagation in  
742 the OH + isoprene + O<sub>2</sub> + NO reaction system." International Journal of  
743 Chemical Kinetics **31**: 637-643.
- 744
- 745 Stohl A., Forster C., Eckhardt S., Spichtinger N., Huntrieser H., Heland J., Schlager  
746 H., Wilhelm S., Arnold F. and Cooper O. (2003). "A backward modeling study  
747 of intercontinental pollution transport using aircraft measurements." Journal of  
748 Geophysical Research-Atmospheres **J108**(D12).
- 749
- 750
- 751 Stroud C., Roberts J., Goldan P., Kuster W., Murphy P., Williams E., Hereid D.,  
752 Parrish D., Sueper D., Trainer M., Fehsenfeld F., Apel E., Riemer D., Wert B.,  
753 Henry B., Fried A., Martinez-Harder M., Harder H., Brune W., Li G., Xie H. and  
754 Young V. (2001). "Isoprene and its oxidation products, methacrolein and  
755 methylvinyl ketone, at an urban forested site during the 1999 Southern  
756 Oxidants Study " Journal of Geophysical Research **106**(D8): 8035-8046.
- 757
- 758 Szidat S., Jenk. T.M., Synal H.A., Kalberer M., Wacker L., Hajdas, I., Kasper-Giebl A.  
759 and Baltensperger U. (2006). "Contributions of fossil fuel, biomass-burning  
760 and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traces by C<sub>14</sub>."  
761 Journal of Geophysical Research - Atmospheres **111**(D07206).

762

763 Warneke C., de Gouw J.A., Goldan P.D., Kuster W.C., Williams E.J., Lerner B.M.,  
764 Jakoubek R., Brown S.S., Stark H., Aldener M., Ravishankara A.R., Roberts  
765 J.M., Marchewka M., Bertman S., Sueper D.T., McKeen S.A., Meagher J.F.  
766 and Fehsenfeld F.C. (2004). "Comparison of daytime and nighttime oxidation  
767 of biogenic and anthropogenic VOCs along the New England coast in summer  
768 during New England Air Quality Study 2002 " Journal of Geophysical  
769 Research **109**(D10).

770

771 Wisthaler A., Jensen N.R., Winterhalter R., Lindinger W. and Hjorth J. (2001).  
772 "Measurement of acetone and other gas phase products yields from the OH-  
773 initiated degradation of terpenes by proton-transfer-reaction-mass  
774 spectrometry (PTR-MS)." Atmospheric environment **35**: 6181-6191.

775

776

777

778  
779  
780  
781  
782  
783  
784  
785  
786  
787  
788  
789  
790

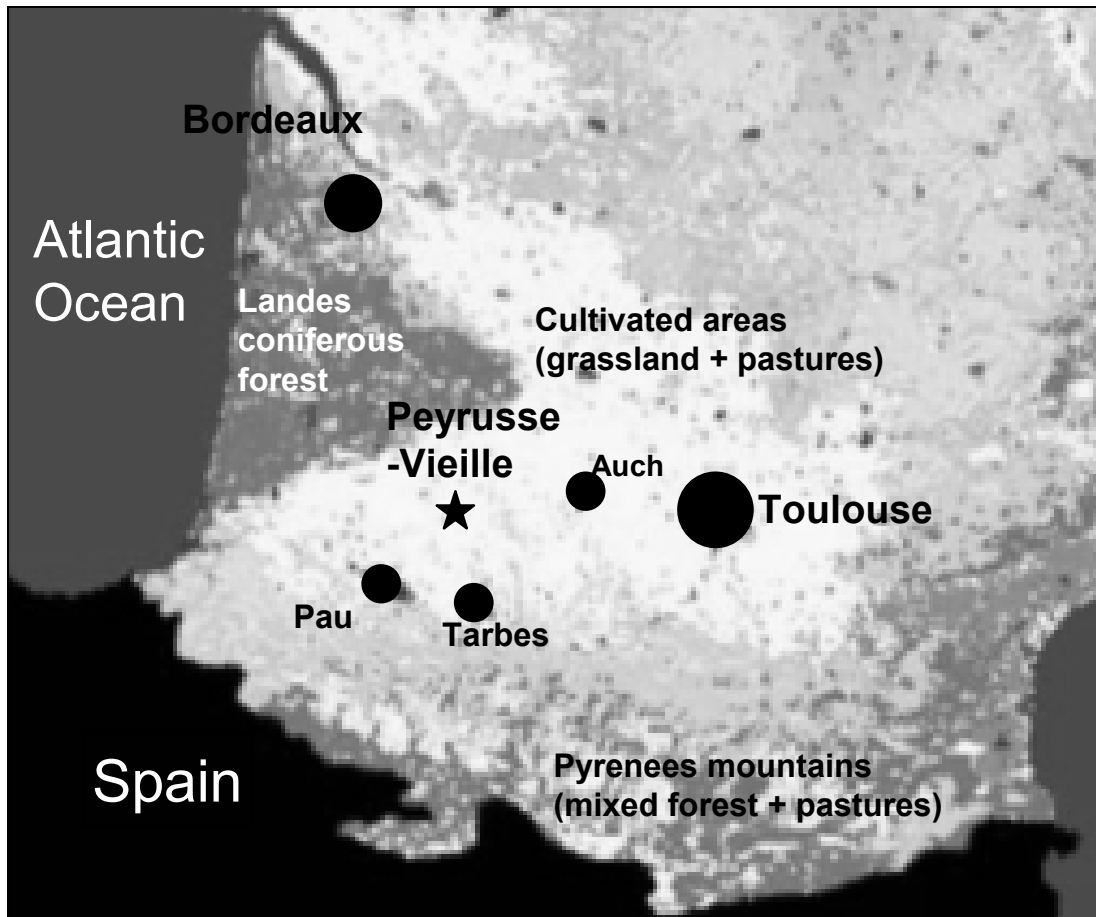


Figure 1: Measurement site location

791  
792  
793  
794  
795  
796  
797

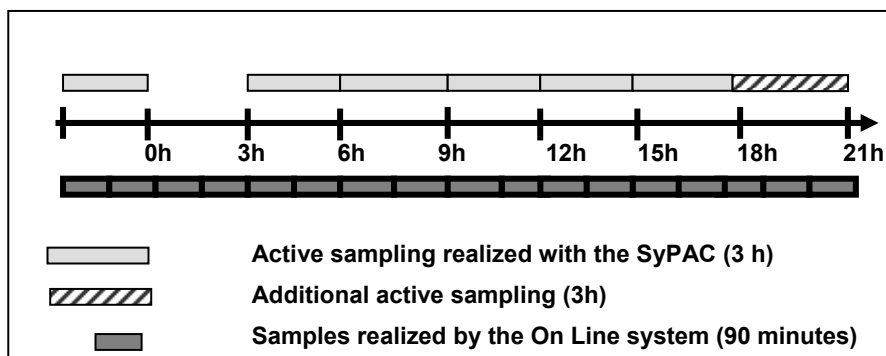


Figure 2: Chronogram of the samples realized throughout the campaign

798  
799  
800  
801  
802  
803



804

805

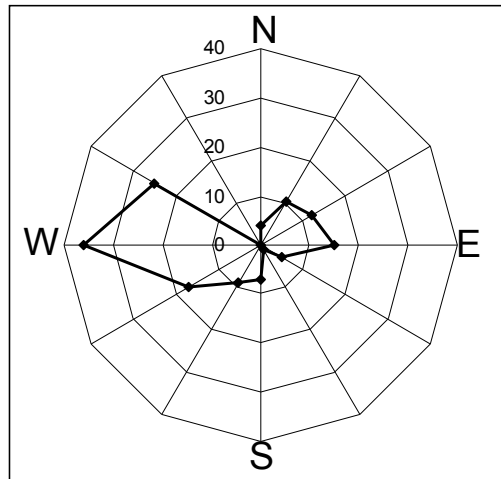
806

807

808

809

810



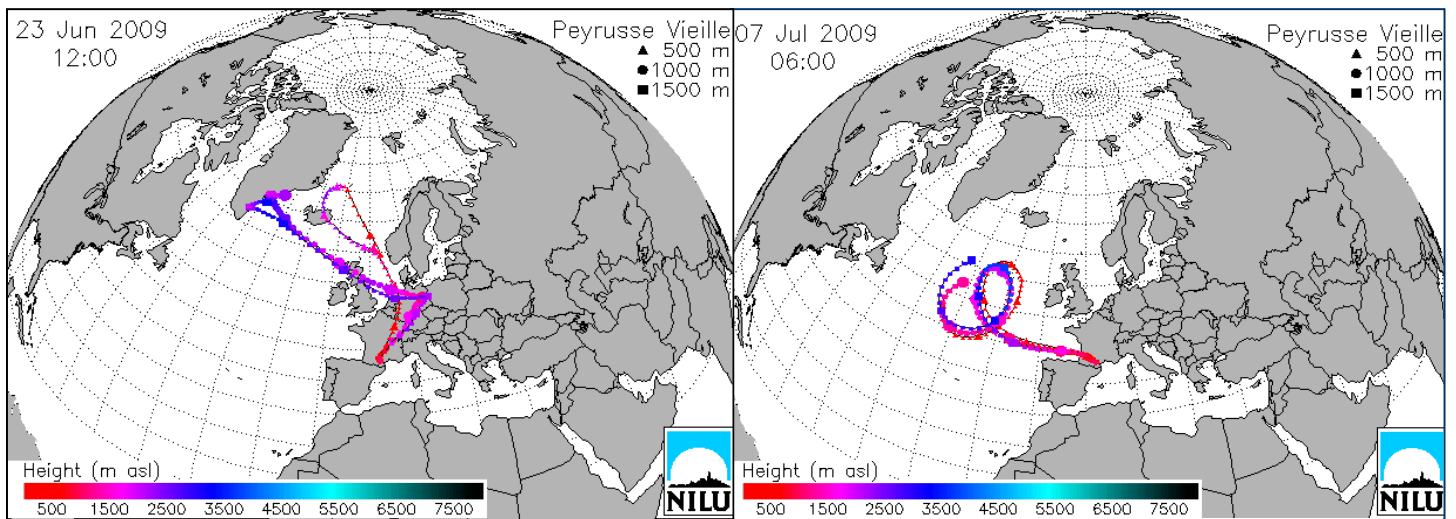
811

812

813

814

Figure 3: Wind Direction during the measurement campaign – number of occurrences calculated over 223 data (12 wind sectors (1 to 12) of 30°)



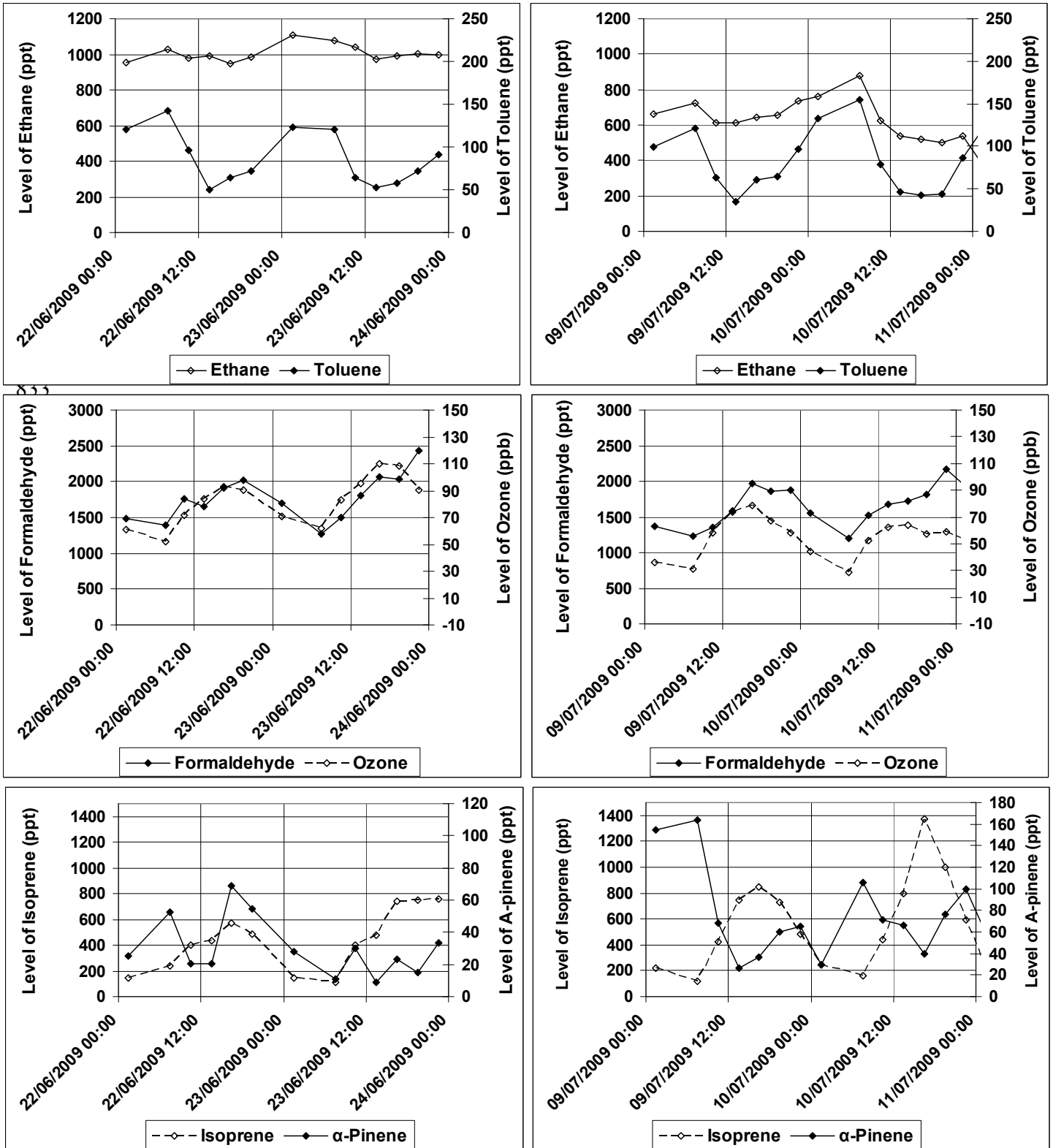
822

823

824

825

Figure 4: Back-trajectories plotted during a (left) continental influenced period (23<sup>rd</sup> of June) and (right) an oceanic influenced period (7<sup>th</sup> of July).



848 Figure 5: Diurnal variation of anthropogenic compounds (top), secondary species (middle) and  
 849 biogenic species (bottom) under continental influence (left) and oceanic influence (right)

850

851  
852  
853  
854  
855  
856  
857  
858  
859

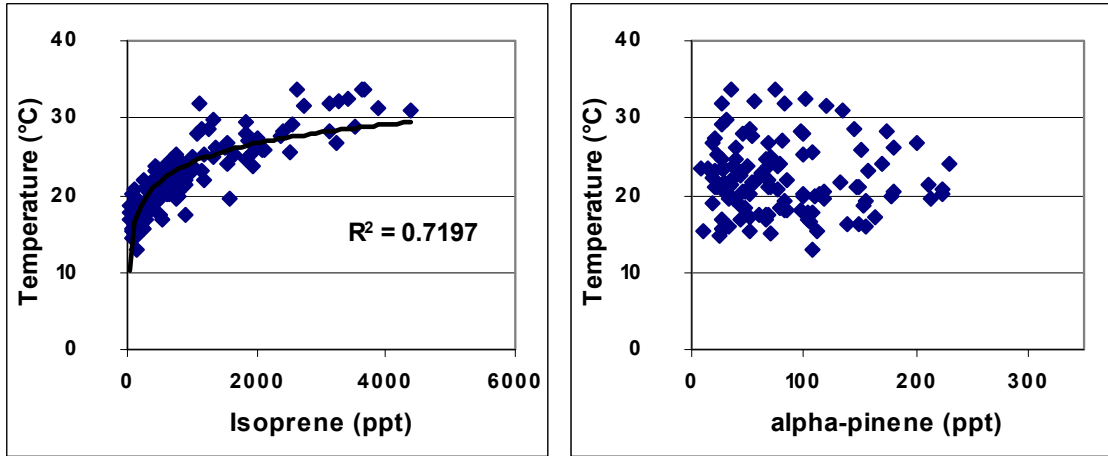
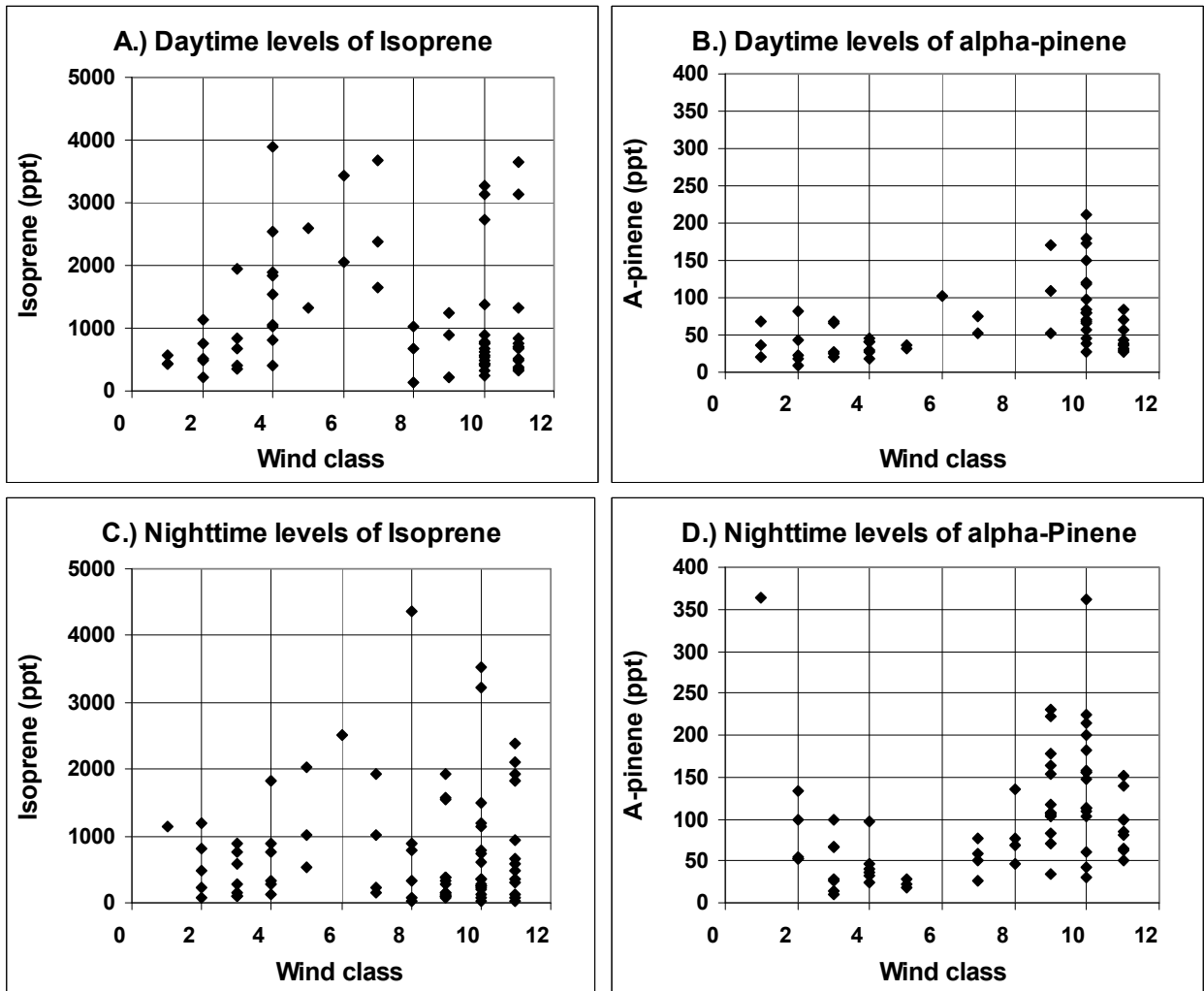
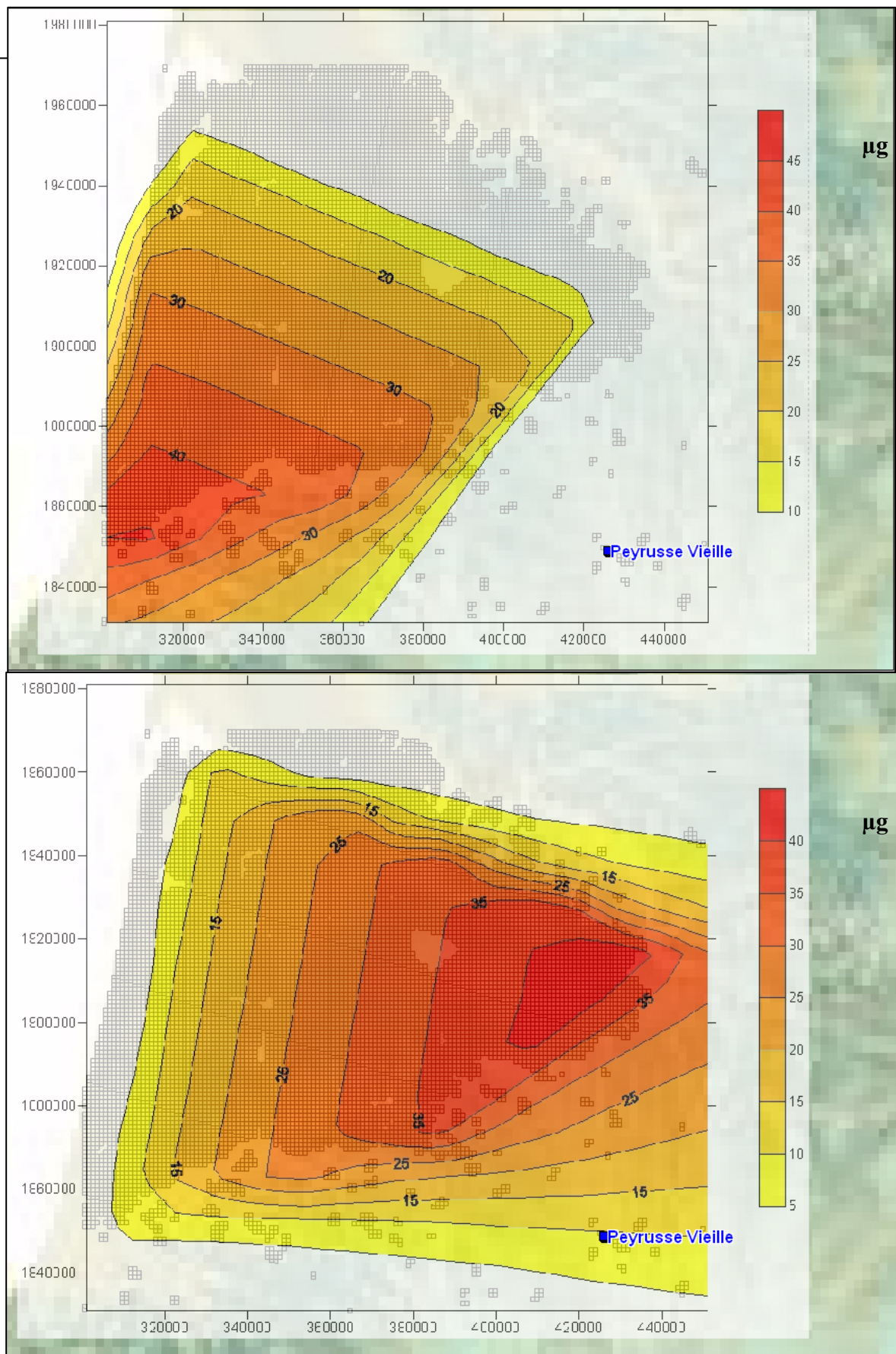


Figure 6: Relation between temperature measured in-situ and ambient levels of (left) isoprene and (right)  $\alpha$ -pinene



860  
861  
862

Figure 7: Daytime (up – A, B) and nighttime (down – C, D) levels of Isoprene (left - A, C) and  $\alpha$ -pinene (right – B, D) for each wind Sectors (12 wind sectors (1 to 12) of 30°)



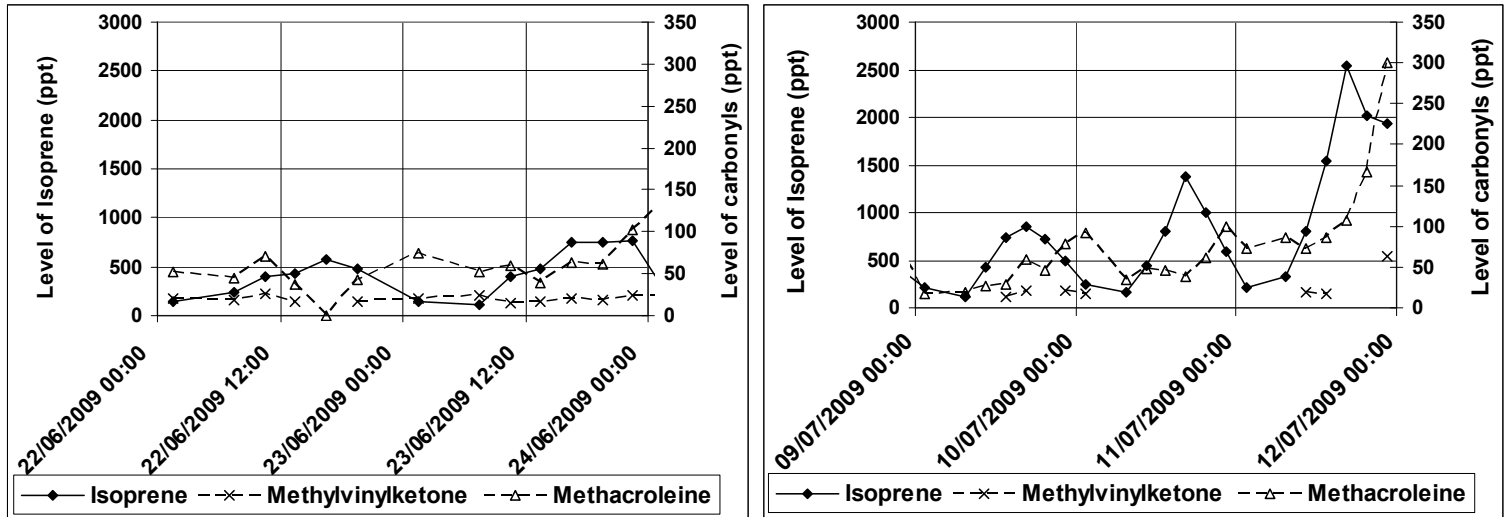
863

864

865

866

Figure 8: Map of Landes Forest plumes under (up) Continental (23<sup>rd</sup> June) and (down) Oceanic (07<sup>th</sup> July) influences, calculated using Calpuff model



874

875 Figure 9: Diurnal variation of isoprene and its degradation products methylvinylketone  
 876 (MVK) and methacroleine (MAC) under (left) continental conditions and (right) oceanic conditions

877

878

879

880

881

882

883

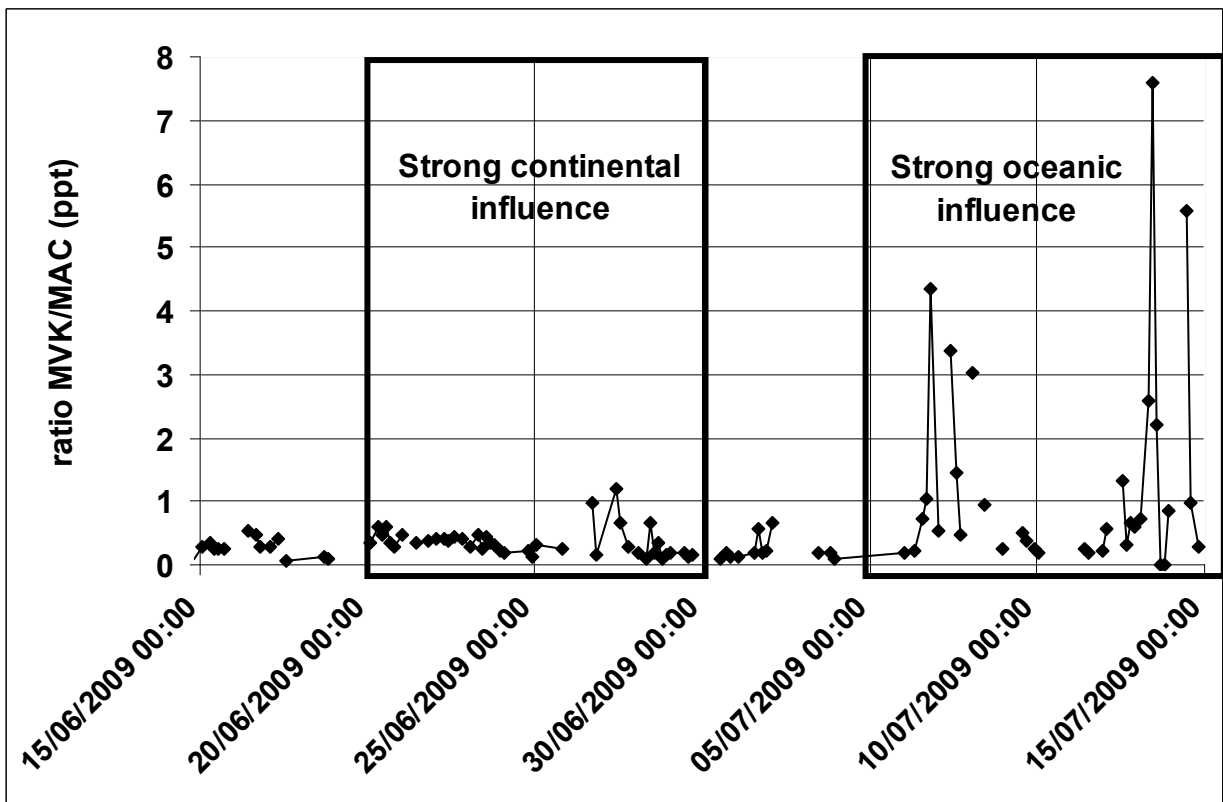
884

885

886

887

888



889 Figure 10: Variation of the ration methylvinylketone / methacroleine (MVK/MACR) during  
 890 the whole measurement campaign

891

892  
893  
894  
895  
896  
897  
898  
899  
900  
901  
902  
903  
904  
905  
906  
907  
908  
909  
910  
911  
912  
913  
914  
915  
916

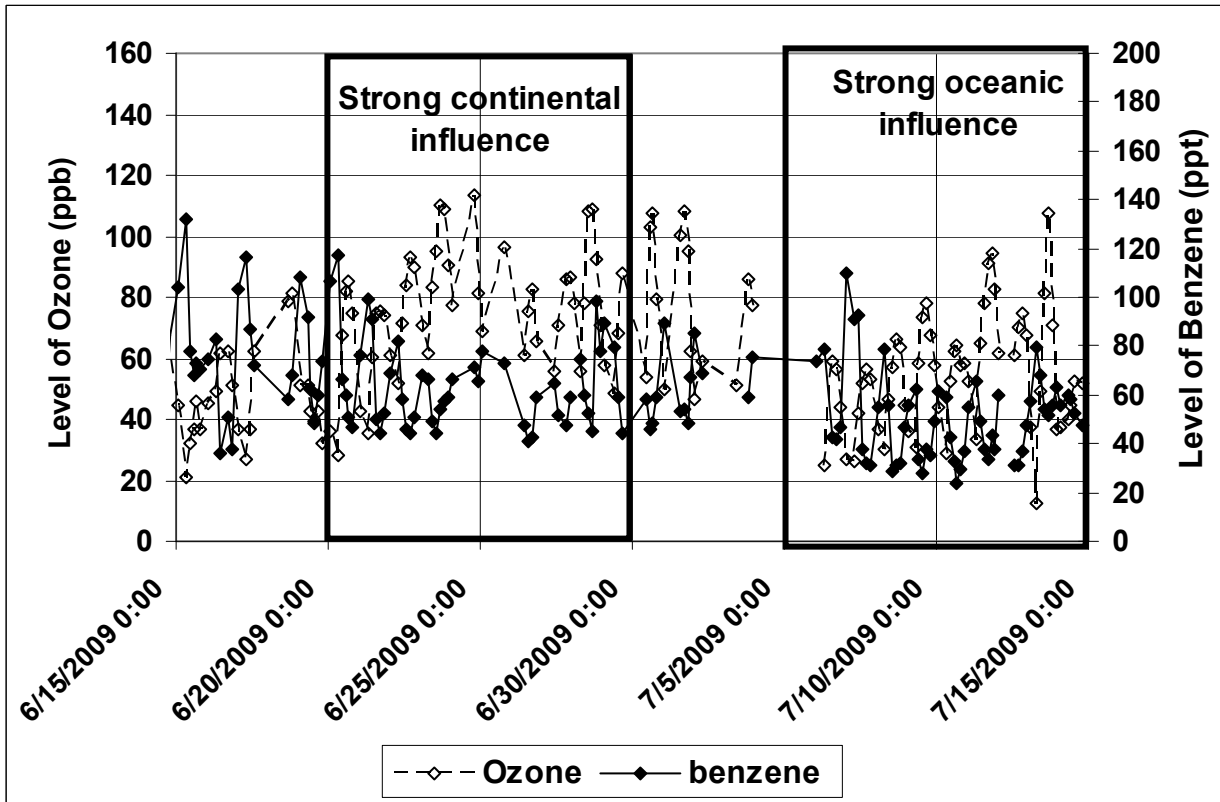
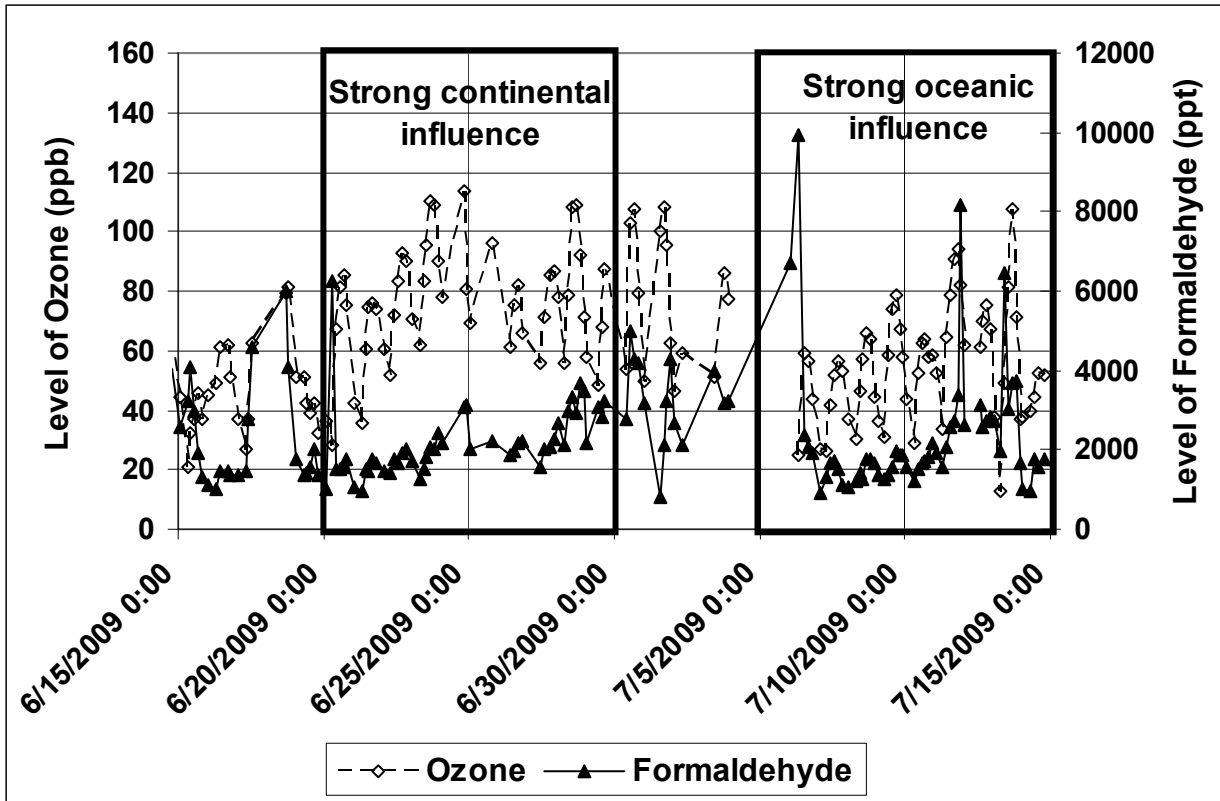


Figure 11: Concentration variation of (top) ozone and formaldehyde and (bottom) ozone and benzene throughout the whole measurement campaign

## Chapitre IV : Importance des composés biogéniques sur un site rural

Table 1: Levels of compounds measured during the whole measurement campaign

(ppt)	mean	min	max	(ppt)	mean	min	max	(ppt)	mean	min	max
Ethane	776	379	1910	Nonane	8	<DL	67	Formaldehyde	2388	807	9916
Ethene	185	65	1267	Decane	23	7	120	acetaldehyde	975	47	5255
Propane	440	82	1085	Undecane	16	<DL	88	Acetone	1786	619	9879
Propene	67	33	333	Dodecane	9	<DL	37	Propanal	58	<DL	704
Isobutane	172	19	480	Tridecane	17	<DL	620	Methylvinylketone	40	<DL	269
Butane	187	26	460	Tetradecane	11	<DL	134	Butenal	<DL	<DL	131
Ethyne	106	<DL	939	Pentadecane	10	<DL	186	Ethylmethylketone	109	<DL	555
1-Butene	13	<DL	67	Hexadecane	14	<DL	342	Methacroleine	94	<DL	461
Isobutene	339	225	502	Benzene	64	24	425	Butanal	75	<DL	753
Isopentane	368	40	1891	Toluene	117	<DL	308	Benzaldehyde	29	<DL	312
Pentane	33	<DL	74	Ethylbenzene	36	12	110	Glyoxal	80	<DL	1071
1,3 Butadiene	20	<DL	89	Meta-Para xylenes	75	<DL	222	Pentanal	59	<DL	657
2-Methyl-butene	18	<DL	37	Ortho xylene	80	31	163	m+p-Tolualdehyde	<DL	<DL	15
2-2 dimethylbutane	14	<DL	28	1,3,5 Trimethylbenzene	<DL	<DL	150	Methylglyoxal	63	<DL	366
Cyclopentene	20	<DL	182	1,2,4 Trimethylbenzene	158	51	890	2,5-DiMethylbenzaldehyde	<DL	<DL	73
Cyclopentane	1	<DL	23	1,2,3 Trimethylbenzene	19	<DL	300	Hexanal	27	<DL	115
2 methyl pentane	26	<DL	235	Isoprene	947	19	4376	Heptanal	33	<DL	529
3 Methyl pentane	64	<DL	572	α-Pinene	85	9	363	Octanal	31	<DL	188
1 Hexene	22	12	50	Camphene	13	<DL	99	Nonanal	21	<DL	96
Hexane	111	<DL	8660	β-Pinene	23	<DL	82	Decanal	<DL	<DL	65
2-2 Dimethylpentane	11	<DL	970	α-Terpinene	12	<DL	229	Undecanal	<DL	<DL	96
2-4 Dimethylpentane	86	<DL	7233	Limonene	20	<DL	66				
2-2-3 Trimethylbutane	2	<DL	244	γ-Terpinene	4	<DL	16				
Cyclohexane	214	<DL	21847								
2 Methylhexane	28	<DL	2402								
2-3 Dimethylpentane	7	<DL	819								
Isooctane	5	<DL	476								
Heptane	22	<DL	1019								
Octane	12	<DL	34								

Table 2: Mean levels of biogenic compounds measured in different works

Level range (ppt)	Reissell and Arey, 2001	Kesselmeier et al., 2000	Cerqueira et al., 2003	
	Elevated plateau, South California	Tropical forest, Amazonia	Cultivated plain, central Portugal	Eucalyptus forest, central Portugal
Isoprene	20-2300	6000-8000	110-430	200-2040
A-pinene	1-210	200-300	180-460	190-600
B-pinene		100-150	130-450	160-580
A-terpinene			57-81	33-63
G-terpinene				
Limonene	2-60	≈50	40-73	30-47
Camphene	2-60		29-36	26-44
Methylvinylketone	70-1400			
Methacrolein	20-1100			



Table 3: Biogenic compounds rate constant regarding their principal oxidants

	<b>kOH</b> <b>(10<sup>12</sup></b> <b>cm<sup>3</sup>.s)</b>	<b>kNO<sub>3</sub></b> <b>(10<sup>12</sup></b> <b>cm<sup>3</sup>.s)</b>	<b>kO<sub>3</sub></b> <b>(10<sup>18</sup></b> <b>cm<sup>3</sup>.s)</b>
<b>Isoprene</b>	101	0,68	12,8
<b>α-pinene</b>	54	6,16	86,6
<b>β-pinene</b>	79	2,51	15
<b>α- terpinene</b>	363	140	21100
<b>γ- terpinene</b>	174	29	140
<b>Limonene</b>	171	12,2	210
<b>Camphene</b>	530	0,66	0,9
<b>Acetone</b>	0,22	<0,0000 3	-
<b>Methylvin ylketone</b>	19	<0,0006	4,56
<b>Methacrol ein</b>	33	0,0033	1,14

*Atkinson and Arey, 2003 and references therein*

## Chapitre IV : Importance des composés biogéniques sur un site rural

Table 4: Summary of the meteorological conditions and VOCs levels encountered during continental and oceanic influenced periods

	22 to 25/06/09 Continental influence			7 to 11/07/09 Oceanic influence		
	Mean	Standard deviation	Max	Mean	Standard deviation	Max
Temperature (°C)	20	4	29	21	4	32
Atmospheric Pressure (hPa)	991	5	998	991	3	995
Wind speed (m/s)	2	1	3	3	1	5
Relative Humidity (%)	51	15	83	67	18	95
Solar radiation (W/m <sup>2</sup> )	226	234	622	185	199	628
Isoprene (ppt)	442	348	1498	704	693	3233
α-Pinene (ppt)	41	30	118	87	65	362
Σ terpenes (ppt)	43	30	146	72	45	285
Formaldehyde (ppt)	200	508	313	168	504	340
Acetaldehyde (ppt)	627	106	805	474	239	163
Acetone (ppt)	160	313	247	122	281	175
Methylvinylketone (ppt)	20	6	26	56	93	515
Methacroleine (ppt)	71	38	181	65	49	221
Octanal (ppt)	8	7	21	31	47	188
Ozone (ppt)	83	18	118	53	19	107
Ethane (ppt)	101	55	115	628	91	817
Ethyne (ppt)	103	16	132	58	20	101
Benzene (ppt)	63	12	88	43	14	79
Toluene (ppt)	98	32	160	84	40	193
M-P-O Xylenes (ppt)	132	38	208	65	22	114

Table 5: Estimation of  $\alpha$ -pinene atmospheric lifetime during the measurement campaign

Oxidant levels considered (molecules.cm <sup>-3</sup> )			
[ <sup>•</sup> OH] <sup>a</sup>	[NO <sub>3</sub> ]	[O <sub>3</sub> ]	
		daytime me <sup>b</sup>	night time <sup>b</sup>
(1*10 <sup>6</sup> )	neglected	(1.5*10 <sup>12</sup> )	(1.0*10 <sup>12</sup> )
$\alpha$ -pinene rate constant toward each oxidant at 298 K (cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )			
k <sup>•</sup> OH <sup>c</sup>	kNO <sub>3</sub> <sup>c</sup>	kO <sub>3</sub> <sup>c</sup>	
54*(1*10 <sup>-12</sup> )	6.16*(1*10 <sup>-12</sup> )	86.6*(1*10 <sup>-18</sup> )	
$\alpha$ -pinene calculated lifetime			
daytime		nighttime	
(•OH and O <sub>3</sub> induced oxidation)		(O <sub>3</sub> induced oxidation only)	
1.51h		3.2h	
Estimated level of $\alpha$ -pinene according to Calpuff model over Peyrusse-Vieille under oceanic influence	Level of $\alpha$ -pinene estimated with dilution processes and degradation processes taken into account		
	Daytime	Nighttime	
5 $\mu$ g.m <sup>-3</sup> 820 ppt	51.47 ppt	205.88 ppt	

a: Spivakovski et al., 2000

b: Measured level, mean value

c: Atkinson et Arey, 2003

## **Conclusion Générale**

### **Conclusion générale :**

Différentes études menées au cours de ces dernières années ont montré que la prise en compte de composés atmosphériques jusqu'alors peu étudiés, tels que les COV oxygénés ou d'origine biogénique, est indispensable pour une meilleure compréhension de la chimie atmosphérique observée en zone rurale. Le travail entrepris dans le cadre de cette thèse avait donc pour objectif l'étude de telles espèces en milieu rural de fond, en s'attachant plus particulièrement à éclaircir des points encore méconnus concernant ces espèces ; à savoir à déterminer leurs concentrations ambiantes, définir leurs évolutions diurnes et saisonnières, étudier les paramètres expliquant ces variations, et, enfin, à évaluer leur importance pour la chimie atmosphérique.

Une liste regroupant plus de 90 espèces dont l'intérêt en milieu rural de fond a pu être souligné au cours des dernières années, a tout d'abord été établie. Toutefois, il n'existe pas de méthode de mesure adaptée à l'ensemble de ces espèces.

La première action entreprise dans le cadre de la présente étude a constitué en une phase de développement analytique, visant à optimiser ou, le cas échéant, à développer des méthodes de mesure adaptées aux différents groupes de composés ciblés.

Ainsi, une méthode de mesure en mode on-line a été spécifiquement adaptée pour l'étude d'espèces à faibles teneur en milieu rural de fond. Elle permet l'étude de 54 HCNMs, précurseurs connus de l'ozone ou traceurs spécifiques de différentes sources d'émission, avec de faibles limites de détection (de l'ordre de 5 ppt).

Des tests ont ensuite été menés afin d'évaluer les performances d'échantillonnage du préleveur automatisé SyPAC développé par TERA-Environnement. Ils ont révélé une bonne fiabilité de ce dispositif, capable de réaliser des prélèvements à un débit fiable (justesse évaluée à 1.3% - écart maximal relevé sur un ensemble de 10 tests), stable (écart maximal relevé de 3.1% sur une période de 4h) et répétable (0.3% d'écart maximal calculé sur un ensemble de 10 tests). Par ailleurs, cette mise à l'épreuve du dispositif a permis d'améliorer le dispositif initial, de façon à le rendre plus performant sur le long terme (RDM plus robustes, mieux adaptés à une utilisation sur le terrain, mise en place de dispositif de filtrage pour protéger ces RDM, ...).

Cet instrument a ensuite pu être mis en œuvre pour réaliser deux types de prélèvements. Tout d'abord, des tests de compatibilité chimique ont été menés, afin de valider

## Conclusion générale

---

l'adéquation de ce dispositif de prélèvement avec une méthode existante de mesure des composés carbonylés.

Par la suite, cet instrument a également été utilisé pour le développement d'une méthode permettant la mesure de 5 composés aromatiques, 6 aldéhydes de C<sub>6</sub> à C<sub>11</sub>, 6 monoterpènes et 8 alcanes linéaires de C<sub>9</sub> à C<sub>16</sub>. Cette technique repose sur l'échantillonnage actif sur des cartouches d'adsorbant sélectionnées (composées de carbopack B et C en quantités égales), de volumes d'air pouvant aller jusqu'à 120L (soit 10 h de prélèvement à un débit de 200mL.min<sup>-1</sup>). L'adjonction d'un scrubber d'ozone au dioxyde de manganèse permet d'éviter un impact de l'ozone sur les prélèvements. Cette méthode a montré une bonne fiabilité (reproductibilité allant de 1% pour le toluène à 15% pour l'heptanal – prélèvement d'un mélange étalon humidifié à 50%) et des limites de détection faibles (de 2ppt pour le camphène à 13 ppt pour l'octanal), compatibles avec les teneurs usuellement observées en zone rurale. Les échantillons collectés doivent être conservés au froid (température de 4°C nécessaire) et analysés dans les 30 jours suivants leur collecte.

Les différentes méthodes de mesures ainsi mises au point ont permis la réalisation de 2 campagnes de mesures de terrain, qui se sont déroulées respectivement du 23 Février au 26 Mars 2009 et du 13 juin au 15 Juillet 2009 au site de Peyrusse-Vieille (Gers, France).

Des niveaux de composés généralement faibles ont pu être mesurés lors de ces deux campagnes (de l'ordre de 1.9 ppb en moyenne hivernale pour l'éthane, à des moyennes de l'ordre de 10 ppt pour les composés les moins représentés). De plus, de nombreux composés parmi les plus réactifs (exemple du propyne et du butyne, du cis-2-pentène, du cis-2-butène, ...) font montre de niveaux systématiquement inférieurs aux seuils de détection. La même remarque peut être faite pour des espèces telles que les alcanes linéaires de C<sub>9</sub> à C<sub>16</sub>, pourtant choisis car d'intérêt en zone rurale selon certaines études. Ces remarques donnent à penser que ces espèces n'ont qu'un impact limité sur la chimie atmosphérique pouvant être observée en zone rurale.

Une importante évolution saisonnière des teneurs des composés ciblés a également pu être observée. En effet, si les composés d'origine anthropiques représentent alors 81% de la masse totale des composés mesurés ; en période estivale le premier rang revient aux composés carbonylés, principalement issus de sources secondaires en zones rurales, qui représentent 46 % de la masse totale des composés observés. Des concentrations importantes de certains composés biogéniques (de 792 ppt en moyenne pour l'isoprène et 98 ppt en moyenne pour

## Conclusion générale

---

l' $\alpha$ -pinène) ont été observées en été alors que d'autres espèces sont moins présentes (moins de 3ppt en moyenne pour le  $\gamma$ -terpinène).

Les analyses de corrélations ont pu mettre en évidence de forts liens existant entre les différents composés anthropiques étudiés, hiver comme été, laissant présager d'une origine commune de ces espèces. Le même type d'observation peut être fait en ce qui concerne les composés carbonylés de C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, qui, fortement liés à la température, semblent provenir de sources secondaires.

Toutefois, on observe un comportement particulier des composés biogéniques, avec une dichotomie prononcée entre, d'une part, l'isoprène, fortement corrélé à la température ; et, d'autre part, les monoterpènes, qui, pour être corrélés entre eux, ne présentent aucun lien ni avec l'isoprène ni avec la température. Ce comportement pourrait être expliqué par un apport de monoterpènes depuis une source plus ou moins éloignée ; observation renforcée par l'étude des directions de vent, montrant des niveaux élevés lorsque les vents viennent de l'ouest.

L'analyse des évolutions diurnes de ces différentes espèces permet de préciser ces observations. Ainsi, les composés anthropiques en hiver et en été présentent des évolutions caractéristiques de sources lointaines, observation compatible avec une zone rurale de fond. De même, les composés carbonylés présentent en été et en hiver des évolutions pouvant correspondre à celles typiquement associées aux composés secondaires.

Néanmoins, en ce qui concerne les composés biogéniques, une importante différence est constatée entre l'isoprène, présentant une évolution caractéristique des composés biogéniques ; et les monoterpènes, présentant une évolution atypique.

Cette analyse préliminaire a souligné les spécificités de chaque type de composé sur un site rural, et plus particulièrement le comportement particulier des composés biogéniques. Une étude approfondie a donc été menée quant à ces composés sur la campagne estivale.

Tout d'abord, l'analyse des régimes de vents affectant le site de mesure ont montré l'existence de deux secteurs prépondérants, le premier représentés par des vents d'Est, caractérisés par de fortes teneurs en composés anthropiques et secondaires (composés carbonylés et ozone) ; et le second par des vents d'Ouest, caractérisés par des niveaux de composés biogéniques élevés. L'influence de chacune de ces deux directions de vent sur la chimie atmosphérique a alors été étudiée.

Si l'analyse préliminaire avait souligné une importante dichotomie entre monoterpènes et isoprène ; l'analyse des retro-trajectoires associées à chaque secteur de vent montre, dans le cas de vent d'Ouest, un passage au-dessus de la forêt des Landes (située à 70km environ),

## Conclusion générale

---

coïncidant avec des apports de monoterpènes. Une modélisation des émissions depuis cette zone couplée à l'étude de la réactivité de ces composés révèle clairement l'influence de cette zone sur le site de mesure. Ainsi, l'influence des vents d'Ouest se traduit par des apports de monoterpènes depuis la forêt des Landes. L'isoprène quant à lui serait produit par la végétation locale, au niveau du site de mesure, expliquant les différences observées entre les comportements de ces espèces.

Par la suite, l'étude des produits de dégradation de l'isoprène, reflet de l'activité chimique sur le site de mesure, a fait montre d'un comportement également atypique. En effet, quand une chimie dominée le jour par des réactions avec le radical HO<sup>•</sup>, c'est au contraire une chimie dominée par la dégradation par l'ozone qui prédomine lorsque le site est sous l'influence de vents d'Est. Une oxydation des composés biogéniques dominée par le radical HO<sup>•</sup> n'est observable qu'occasionnellement, lorsque le site est placé sous l'influence de vents d'Ouest.

Cette observation laisse à penser que, lorsque le site est placé sous l'influence de vent d'Est se produit un apport de masses d'air « anthropisées » fortement dégradées. Ces masses d'air induiraient un apport d'ozone non formé localement, et une faible activité photochimique in-situ. En revanche, l'influence de vent d'Ouest se traduirait par l'arrivée de masses d'air plus jeunes, chargées de composés biogéniques particulièrement réactifs, induisant l'apparition d'une photochimie locale.

Les analyses menées dans le cadre de cette thèse ont, d'une part, permis de souligner le rôle prépondérant que jouent les composés biogéniques quant à la chimie locale, en zone rurale. Toutefois, le devenir de ces composés demeure incertain. En effet, les études récentes montrent la forte implication des produits de dégradation des monoterpènes comme de l'isoprène sur la formation d'aérosols organiques secondaires. Compte tenu de l'importance de ces espèces biogéniques sur la chimie atmosphérique démontrée pour ce type de site, se pose la question de la possible interaction entre ces phénomènes et les épisodes de formation d'AOS observées en zones rurales. Cette question ouvre de nouvelles perspectives d'étude, afin de mesurer in-situ l'impact des composés biogéniques sur ce type de phénomène, et par là même tacher de déterminer leur impact à une plus grande échelle.

D'autre part, si les analyses présentées ici ont effectivement permis de mettre en évidence les liens existant entre les différents composés étudiés, laissant envisager de possibles sources communes ; cette étude ne constitue qu'une première étape pour la caractérisation des composés d'intérêt. Une analyse de la base de données collectée au



## Conclusion générale

---

moyens de méthodes spécifiques, telles que les modèles sources-récepteurs (en particulier le PMF, qui a déjà fait ses preuves lors d'études en zone rurale – Sauvage et al., 2009), devrait permettre d'identifier des associations d'espèces comme signatures de sources, et d'évaluer les évolutions diurnes et saisonnières de leurs contributions. Une telle étude vise à mieux comprendre les principaux déterminants qui régissent l'évolution des espèces organiques gazeuses en zones éloignées des sources, conduisant à la formation de composés secondaires tels l'ozone ou les AOS.

## **Références**

## **Bibliographiques**

**Références Bibliographiques :**

**Académie des Sciences**, Ed. (1993). *Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère*. Rapport de l'Académie des Sciences. Paris.

**Ahmed, F.** (2001). "Toxicology and human health effects following exposure to oxygenated reformulated gasoline." *Toxicology Letters* **123**(2-3): 89-113.

**Anderson M.J., Miller S.L. and Milford J.B.** (2001). "Source apportionment of exposure to toxic volatile organic compounds using positive matrix factorization." *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* **11**(4): 295-307.

**Apel E., Riemer D., Hills A., Baugh W., Orlando J., Faloon I., Tan D., Brune W., Lamb B., Westberg H., Carroll M., Thornberry T. and Geron C.** (2002). "Measurement and interpretation of Isoprene fluxes and Isoprene, methacrolein and methylvinylketone mixing ratio at the PROPHET site during the 1998 intensive." *Journal of Geophysical Research* **107**(D3).

**Arden Pope III C., Ezzati M., Dockery D.W.** (2009). "Fine-particulate air pollution and life expectancy in the United States." *The New England Journal of Medicine* **360**: 376-386.

**Arlander D.W., Brüning D., Schmidt U. and Ehhalt D.H.** (1995). "The tropospheric distribution of formaldehyde during TROPOZ II." *Journal of Atmospheric Chemistry* **22**(22): 251-268.

**Arneth A., N. Ü., Pressley S., Bäck J., Hari P., Karl T., Noe S., Prentice I.C., Serça D., Hickler T., Wolf A. and Smith B.** (2007). "Process-based estimates of terrestrial ecosystem isoprene emissions: incorporating the effects of a direct CO<sub>2</sub>-Isoprene interaction " *Atmospheric Chemistry and Physics* **7**: 31-53.

**Arnts R.R. and Tejada S. B.** (1989). "2,4-Dinitrophenylhydrazine-coated silica gel cartridge method for determination of formaldehyde in air: identification of an ozone interference." *Environmental Science and Technology* **23**(11): 1428-1430.

**Aschmann S. M. and Atkinson R.** (1994). "Formation yields of methylvinylketone and

## Références Bibliographiques

---

*methacrolein from the gas-phase reaction of O<sub>3</sub> with isoprene.*" Environment Science and Technology **28**: 1539-1542.

**Ashbaugh L. L.** (1983). "A statistical trajectory technique for determining air pollution source regions." Journal of the Air Pollution Control Association **33**(11): 1096-1098.

**Atkinson R.** (2000). "Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>." Atmospheric Environment **34**: 2063-2101.

**Atkinson R. and Arey J.** (2003). "Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review." Atmospheric Environment **37**(2): 197-219.

**Axelsson H., Eilard A., Emanuelsson A., Galle B., Edner H., Ragnarson P. and Kloo H.** (1995). "Measurement of Aromatic Hydrocarbons with the DOAS Technique." Applied Spectroscopy **49**(9): 1254-1260.

**Badol C., Borbon A., Locoge N., Léonardis T. and Galloo J.-C.** (2004). "An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis" Analytical and Bioanalytical chemistry **378**(7): 1815-1827.

**Badol C.** (2005). *Caractérisation des Composés Organiques Volatils dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle : de l'identification à la contribution des sources. Structure et dynamique des systèmes réactifs.* Douai, Ecole des Mines de Douai, Université des Sciences et techniques de Lille. **PhD thesis**: 270.

**Baker A. K., Beyersdorf A. J., Doezema L. A., Katzenstein A., Meinardi S., Simpson I. J., Blake D. R. and Sherwood Rowland F.** (2008). "Measurements of nonmethane hydrocarbons in 28 United States cities." Atmospheric Environment **42**(1): 170-182.

**Bartenbach S., Williams J., Plass-Dülmer C., Berresheim H., and Lelieveld J.** (2007). "In-situ measurement of reactive hydrocarbons at Hohenpeissenberg with comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC-FID): use in estimating HO and NO<sub>3</sub>." Atmospheric Chemistry and Physics **7**: 1-14.

## Références Bibliographiques

---

**Batterman S.A., Zhang G.Z. and Baumann M.** (1998). "*Analysis and stability of aldehydes and terpenes in electropolished canisters*» Atmospheric environment **32**(10): 1647-1655.

**Bell M. and Ellis J.E.** (2004). "*Sensitivity analysis of tropospheric ozone to modified biogenic emissions for the Mid-Atlantic region.*" Atmospheric Environment **38**: 1879-1889.

**Bell M.L. and Davis D.L.** (2001). "*Reassessment of the lethal London fog of 1952: novel indicators of acute and chronic consequences of acute exposure to air pollution.*" Environmental Health Perspective **109**(3): 389-394.

**Blieffert C. and Perraud R.** (2001). Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets. Paris, DeBoeck universités.

**Borbon A., Locoge N., Veillerot M., Galloo J. C. and Guillermo R.** (2002). "*Characterization of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources.*" The Science of the Total Environment **292**(3): 177-191.

**Borbon A., Coddeville P., Locoge N., Galloo J.C.** (2004). "*Characterizing sources and sinks of rural VOC in eastern France.*" Chemosphere **57**: 931-942.

**Boundries H., Bottenheim J.W., Guimbaud C., Grannas A.M., Shepson P.B., Houdier S., Perrier S., Dominé F.** (2002). "*Distribution and trends of oxygenated hydrocarbons in the high Arctic derived from measurements in the atmospheric boundary layer and interstitial snow air during the ALERT2000 field campaign.*" Atmospheric Environment **36**: 3573-3583.

**Brown S. G., Frankel A. and Heffner H. R.** (2007). "*Source apportionment of VOCs in the Los Angeles area using positive matrix factorization.*" Atmospheric Environment **41**(2): 227.

**Bruno P., Caselli M., De Gennaro L. and Tutino M.** (2006). "*High spacial resolution monitoring of benzene and toluene in the urban area of Taranto (Italy).*" Journal of Atmospheric Chemistry **54**: 177-187.

**Buzcu B. and Fraser M. P.** (2006). "*Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX.*" Atmospheric Environment **40**(13): 2385-2400.

## Références Bibliographiques

---

**Calogirou A., Larsen B. R. and Kotzias D.** (1999). "*Gas-phase terpene oxidation products: a review*" Atmospheric Environment **33**(9): 1423-1439.

**Carter W. and Atkinson R.** (1996). "*Development and evaluation of a detailed mechanism for the atmospheric reactions of isoprene and NO<sub>x</sub>*." International Journal of Chemistry Kinetics **28**: 497-530.

**Cerny A., Berger P., Strizik M., Engst P. and Zelinger Z.** (2003). *Differential absorption lidar (DIAL) applied to the mapping of horizontal air pollution distribution: examples from measurement campaigns in the Czech Republic.* Air pollution XI: Eleventh international conference on modeling, monitoring and management of air pollution Catania (Italy), WIT Press, Southampton, ROYAUME-UNI.

**Cerqueira M.A., Pio C.A., Gomes P.A., Matos J.S., Nunes T.V.** (2003). "*Volatile organic compounds in rural atmospheres of central Portugal.*" the Science of the Total Environment **313**: 49-60.

**Chambers A.K., Strosher M., Wootton T., Moncrieff J. and McCreedy P.** (2008). "*Direct Measurement of Fugitive Emissions of Hydrocarbons from a Refinery.*" Journal of Air and Waste management association **58**(8): 1047-1056.

**Chameides W.L., Lindsay R.W., Richardson J., Chiang C.S.** (1988). "*The roles of hydrocarbons in urban photochemical smog.*" Science **241**.

**Chang, C. C., Lo, S.J., Lo, J.G., Wang, J.L** (2003). "*Analysis of methyl-ter-butyl-ether in the atmosphere and implications as an exclusive indicator of automobile exhaust.*" Atmospheric Environment **37**: 4747-4755.

**Choi Y.J. and Ehrman S. H.** (2004). "*Investigation of sources of volatile organic carbon in the Baltimore area using highly time-resolved measurements.*" Atmospheric Environment **38**(5).

**Christensen C. S., Skov H., Nielsen T. and Lohse C.** (2000). "*Temporal variation of carbonyl compound concentrations at a semi-rural site in Denmark*» Atmospheric Environment **34**(2): 287-296.

## Références Bibliographiques

---

**Chueinta W., Hopke P. K. and Paatero P.** (2000). "*Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization.*" Atmospheric Environment **34**(20): 3319.

**Ciccioli P., Brancaleoni E., Frattoni M., Cecinato A., and Brachetti A.** (1993). "*Ubiquitous occurrence of semi volatile carbonyl compounds in tropospheric samples and their possible sources.*" Atmospheric Environment **27**(12): 1891-1901.

**Cocheo V., Boaretto C. and Sacco P.** (1996). "*High uptake rate radial diffusive sampler suitable for both solvent and thermal desorption.*" American Industrial Hygiene Association Journal **57**: 897-904.

**Cocheo V., Sacco P., Boaretto C., De Saeger E., Perez Ballesta P., Skov H., Goelen E., Gonzalez N. and Caracena A.B.** (2000). "*Urban benzene and population exposure.*" Nature **404**: 141-142.

**De Andrade JB. and Tanner R. L.** (1992). "*Determination of formaldehyde by HPLC as the DNPH derivative following high-volume air sampling onto bisulfite-coated cellulose filters.*" Atmospheric Environment **26 A**(5): 819-825.

**de Gouw J. and Warneke C.** (2006). "*Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer reaction/mass spectrometry.*" Mass Spectrometry Review **26**: 223-257.

**Demir S., Saral A., Ertürk F. and Kuzu L.** (2010). "*Combined Use of Principal Component Analysis (PCA) and Chemical Mass Balance (CMB) for Source Identification and Source Apportionment in Air Pollution Modeling Studies*» Water, Air, & Soil Pollution **212**: 429-439.

**Dentener F. and Crutzen P.J.** (1993). "*Reaction of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on tropospheric aerosols : impact on the global distribution of NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> and OH.*" Journal of Geophysical Research **98**: 7149-7163.

## Références Bibliographiques

---

**Derwent R. G., Davies T. J., Delaney M., Dollard G. J. , Field R. A., Dumitrean P. , Nason P. D. , Jones B. M. R. and Pepler S. A. (2000).** «*Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C2-C8 hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996.*» Atmospheric Environment **34**(2): 297.

**Dettmer K. and Engewald W. (2002).** "*Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds.*" Analytical and Bioanalytical Chemistry **373**: 490-500.

**Di Carlo P., Brune W.H., Martinez M., Harder H., Leshner R., Ren X., Thornberry T., Carroll M.A., Young V., Shepson P.B., Riemer D., Apel E., Campbell C. (2004).** "*Missing OH reactivity in a forest: evidence for unknown reactive biogenic VOCs.*" Science **304**(5671): 722-725.

**Doskey P. V., Fukui Y., Sultan M., Maghraby A. and Taher, A. (1999).** "*Source profiles for Nonmethane Organic Compounds in the atmosphere of Cairo, Egypt.*" Journal of Air and Waste management association **49**: 814-822.

**Duane M., Poma B., Rembges D., Astorga C., Larsen B.R. (2002).** "*Isoprene and its degradation products a strong ozone precursors in Insubria, Northern Italy.*" Atmospheric Environment **36**: 3867-3879.

**Duncan B. N. and Bey I. (2004).** "*A modeling study of the export pathways of pollution from Europe: Seasonal and interannual variations (1987-1997).*" Journal of Geophysical Research-Atmospheres **109**(D8).

**Eerdekens G., Ganzeveld L., Vilà-Guerau de Arellano J., Klüpfel T., Sinh V., Yassaa N., Williams J., Harder H., Kubistin D., Martinez M. and Lelieveld J. (2009).** "*Flux estimates of isoprene, methanol and acetone from airborne PTR-MS measurements over the tropical rainforest during the GABRIEL 2005 campaign.*" Atmospheric Chemistry and Physics **9**: 4207-4227.

**EMEP/CCC (1990)** "*EMEP workshop on measurement of hydrocarbons/VOC.*" Report 3/90 Volume, DOI:



## Références Bibliographiques

---

**Fall R.** (2003). "*Abundant Oxygenates in the Atmosphere: A Biochemical Perspective.*" Chemical Reviews **103**: 4940-4951.

**Fehsenfeld F., C. J., Fall R., Goldan P., Genthner A., Hewitt C.N., Lamb B., Liu S., Trainer M., Westberg H. and Zimmerman P.** (1992). "*Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implication for atmospheric chemistry.*" Global Biogeochemistry Cycle **6**: 389-430.

**Fernandez-Martinez G., Lopez-Mahia P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodriguez D. and Fernandez-Fernandez E.** (2001). "*Distribution of volatile organic compounds during the combustion process in coal-fired power stations.*" Atmospheric Environment **35**: 5823-5831.

**Ferrari C.P., Durand-Jolibois R., Carlier P., Jacob V., Roche A., Foster P. and Fresnet P.** (1999). "*Comparison between two carbonyl measurement methods in the atmosphere.*" Analisis **27**: 45-53.

**Finlayson-Pitts B. J. and Pitts J. N., Ed.** (1986). Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques. New York, John Wiley & Sons.

**Finlayson-Pitts B. J. and Pitts J. N.** (1997). "*Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles.*" Science **276**: 1045-1052.

**Fontaine H. and Galloo J.-C.** (2002). *Volatile organic compound emission factors in the exhaust gases of light duty vehicles: uncertainties, influence of fuel formulation and new data.* Douai, France, Department of Chemistry and Environment, Ecole des Mines de Douai.

**Forster C., Stohl A., Wind P. and Benedictow A.** (2005). *Intercontinental air pollution transport, Transboundary Acidification, Eutrophication and ground level ozone in Europe in 2003.* EMEP Report 1/2005. Norway, Norwegian Meteorological Institute: 127-153.

**Fuentes J. D., Lerdau M., Atkinson R., Baldocchi D., Bottenheim J. W., Ciccioli P., Lamb B., Geron C., Gu L., Guenther A., Sharkey T. D., and Stockwell-Fuentes W.**

## Références Bibliographiques

---

(2000). "*Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: a review.*" Bulletin of the American Meteorological Society **81**: 1537-1575.

**Fujita E. M., Watson J. G., Chow J. C. and Magliano K. L. .** (1995). "*Receptor model and emissions inventory source apportionments of non-methane organic gases in California's San Joaquin Valley and San Francisco bay area.*" Atmospheric Environment **29**(21): 3019-3035.

**Garcia-Alonso S., Pérez-Pastor R. M.** (1998). "*Use of C18 and silica-gel coated Sep-Pak cartridges for the determination of carbonyls in air by liquid chromatography.*" Analytica Chimica Acta **367**: 93-99.

**Gelencsçer A., M. B., Simpson D., Sánchez-Ochoa A., Kasper-Giebl A., Puxbaum H., Caseiro A., Pio C. and Legrand M.** (2007). "*Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> organic aerosols over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic and fossil/biogenic origin.*" Journal of Geophysical Research **112**(D23S04).

**Geron, C., Guenther, A., Pierce, T.** (1994). "*An improved model for estimating emissions of volatile organic compounds from forests in the eastern United States.*" Journal of Geophysical Research **99**: 12773-12792.

**Geron C.** (2009). "*Carbonaceous aerosol over a Pinus taeda forest in Central North Carolina, USA.*" Atmospheric Environment **43**(4): 659-669.

**Gieré R. and Querol X.** (2006). "*Solid Particulate Matter in the Atmosphere.*" Elements **6**(215-222).

**Gillett R.W, Kreibich H. and Ayers G.P.** (2000). «*Measurement of indoor formaldehyde concentration with a passive sampler.*" Environmental Science and Technology **34**: 2051-2056.

**Goldstein A., M. McKay M., Kurpius M., Schade G., Lee A., Holzinger R. and Rasmussen R.** (2004). "*Forest thinning experiment confirms ozone deposition to forest canopy is dominated by reaction with biogenic VOCs.*" Journal of Geophysical Research, Letters **31**(L22): 106-110.

## Références Bibliographiques

---

**Goldstein A.H. and Galbally I.E.** (2007). "*Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere.*" Environment Science and Technology **41**(5): 1514-1521.

**Gonzalez-Flesca N., Bates, M., Delmas, V. and Cocheo, V.** (2000). "*Benzene exposure assessment at indoor, outdoor and personal levels, the French contribution to the Life MACBETH programme.*" Environmental Monitoring and Assessment **65**: 59-67.

**Griffin R.J., Cocker D.R. III, Flagan R.C., Seinfeld J.H.** (1999). "*Organic aerosols formation from the oxydation of biogenic hydrocarbons.*" Journal of Geophysical Research **104**: 3555-3567.

**Grönlund R., Sjöholm M., Weibring P., Edner H. and Svanberg S.** (2005). "*Elemental mercury emissions from chlor-alkali plants measured by lidar techniques*" Atmospheric Environment **39**(39): 7474-7480.

**Grosjean E. and Grosjean D.** (1994). "*Performance of DNPH-coated C18 cartridges for sampling C1-C9 carbonyls in air.*" International Journal of Analytical Chemistry **61**: 343-360.

**Guenther A., Zimmerman P.R., Harley P.C. and Monson R.** (1993). "*Isoprene and monoterpene emission rate variability : model evaluations and sensitivity analyses.*" Journal of Geophysical Research **98**(S7): 12609-12617.

**Guenther A., Geron C., Pierce T., Lamb B., Harley P., Fall R., Graedel T., Harley P., Klinger L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce T., Scoles B., Steimbrencher R., Tallamraju R., Taylor J., Zimmermann P.** (1995). "*A global model of natural volatile organic compounds emissions.*" Journal of Geophysical Research **100**: 8873-8892.

**Guenther A., Geron C., Pierce T., Lamb B., Harley P., Fall R.** (2000). "*Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America.*" Atmospheric environment **34**: 2205-2230.

**Guo H., Wang T. and Louie P. K. K.** (2004). "*Source apportionment of ambient non-methane hydrocarbons in Hong Kong: Application of a principal component*

## Références Bibliographiques

---

*analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS) receptor model.* Environmental Pollution **29**(3).

**Guo H., Wang T., Blake D. R. , Simpson I. J., Kwok Y. H. and Li Y. S.** (2006). "*Regional and local contributions to ambient non-methane volatile organic compounds at a polluted rural/coastal site in Pearl River Delta, China.*" Atmospheric Environment **40**(13).

**Guo H., So K.L., Simpson I.J., Barletta B., Meinardi S., Blake D.R.** (2007). "*C1-C8 volatile organic compounds in the atmosphere of Hong Kong: Overview of atmospheric processing and source apportionment.*" Atmospheric Environment **41**: 1456-1472.

**Hagerman L. M., Aneja V. P. and Lonneman W. A.** (1997). "*Characterization of non-methane hydrocarbons in the rural southeast United States.*" Atmospheric Environment **31**(23).

**Hakola H., Hellén H., Laurila T.** (2006). "*Ten years of light hydrocarbons (C2-C6) concentration measurement in background air in Finland.*" Atmospheric Environment **40**: 3621-3630.

**Han K.-S., Champeaux J.-L. and Roujean J.L.** (2004). "*A land cover classification product over France at 1 km resolution using SPOT4/VEGETATION data.*" Remote Sensing of Environment **92**: 52-66.

**Harper M., O'Lear C. and Fiore A.A.** (1996). "*Determination of gasoline oxygenates in air using a diffusive sampler.*" The Analyst **121**: 1265-1268.

**Harrison R.M. and Yin J.** (2000). "*Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on human health?*" Science of the Total Environment **249**: 85-101.

**Hellen H., Hakola H. and Laurila T.** (2003). "*Determination of source contributions of NMHCs in Helsinki (60 degrees N, 25 degrees E) using chemical mass balance and the Unmix multivariate receptor models.*" Atmospheric Environment **37**(11): 1413-1424.

## Références Bibliographiques

---

**Helmig, D.** (1997). "Ozone removal techniques in the sampling of volatile organic trace gases." Atmospheric environment **31**(21): 3635-3651.

**Helmig D., O. J., Guenther A., Herrick J.D., and Geron C.** (2006). "Sesquiterpenes emissions from lollyb pine and their potential contribution to biogenic aerosol formation in the Southeastern US." Atmospheric Environment **40**: 4150-4157.

**Henry R. C.** (2003). «Multivariate receptor modeling by N-dimensional edge detection." Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems **65**(2).

**Henry R.C., Ed.** (1991). Multivariate receptor models. In Receptor Modeling for Air Quality Management. Amsterdam, Elsevier.

**Hoffmann T., Jacob P., Linscheid M., Klockow D.** (1993). "Measurement of biogenic hydrocarbons and their atmospheric degradation in forests." International Journal of Environmental Analytical Chemistry **52**: 29-37.

**Hoffmann T.** (1995). "Adsorptive preconcentration technique including oxidant scavenging for the measurement of re-active natural hydrocarbons in ambient air." Fresenius Journal of Analytical Chemistry . **351**: 41-47.

**Hoffmann T., Odum J.R., Bowman F., Collins D., Klockow D., Flagan R.C., Seinfeld J.H.** (1997). "Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons." Journal of Atmospheric Chemistry **26**: 189-222.

**Hopke P.K., Ed.** (1985). Receptor Modeling in Environmental Chemistry. New York.

**Hopke P.K., Ed.** (1991). Chapter 1 an Introduction to Receptor Modeling. Data Handling in Science and Technology, Elsevier.

**Hopke P.K.** (2000). A guide to positive Matrix Factorization. EPA Workshop proceedings materials from the workshop on UNMIX and PMF as applied to PM2.5., US-EPA.

**Hopke P.K.** (2003). "Recent developments in receptor modeling." Journal of Chemometrics

17: 255-265.

**Hu Z., Shen Y. and Su X.** (2009). "Saturated aldehydes C6-C10 emitted from Ashleaf Mapple (*Acer negundo* L.) leaves at different levels of light intensity, O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>." Journal of Plant Biology **52**(4): 289-297.

**Ibrahim M.A., Egigu M.C., Kasurinen A., Yahya A., and Holopainen J.K.** (2010). "Diversity of volatile organic compounds emissions from flowering and vegetative branches of *Yeheb*, *Cordeauxia edulis* (Caesalpinaceae), a threatened evergreen desert shrub." Flavour and Fragrance journal **25**(2): 83-92.

**Jeanneret F.** (1999). *Estimation of the total VOC reactivity with OH by pump-and-probe OH lidar to determine a new indicator for ozone production.* LPAS Laboratoire de pollution atmosphérique et du sol. Lausanne, ISTE Institut des sciences et technologies de l'environnement.

**Jeanneret F., Kirchner F., Clappier A., van den Bergh H. and Calpini B.** (1999). *In-situ OH Kinetics Study Providing an Indicator for Ozone Formation Limitation.* Eurotrac-2 symposium 1998. Partenkirchen, Germany, Wit press.

**Jordan C.E., Ziemann P.J., Griffin R.J., Lim Y.B., Atkinson R., Arey J.** (2008). "Modeling SOAs formation from PH reactions with C8-C17 alkanes." Atmospheric environment **10.1016/j.atmosenv.2008.06.017**.

**Jorquera H. and Rappengluck B.** (2004). "Receptor modeling of ambient VOC at Santiago, Chile." Atmospheric Environment **38**(25): 4243.

**Jung C.H., a. K. Y. P.** (2006). "Numerical estimation of the effects of condensation and coagulation on visibility using the moment method." Journal of Aerosol Science **37**(2): 143-161.

**Kanakidou M., S. J. H., Pandis S.N., Barnes I., Dentener F.J., Facchini M.C., Van Diegenen R., Ervens B., Nenes A., Nieslen C.J., Swietlicki E.; Putaud J.P., Balkanski Y., Fuzzi S., Horth J., Moortgat G.K., Winterhalter R., Myhre C.E.L., Tsigaridis K.,**

## Références Bibliographiques

---

**Vignati E., Stephanou E.G. and Wilson J.** (2005). "*Organic aerosol and global climate modeling: a review.*" Atmospheric Chemistry and Physics **5**: 1053-1123.

**Keenan T., Niinemets Ü., Sabate S., Gracia C., and Penuelas J.** (2009). "*Process based inventory of isoprenoids emissions from European forests: model comparisons, current knowledge and uncertainties.*" Atmospheric Chemistry and Physics **9**: 4053-4076.

**Kesselmeier J. and Staudt M.** (1999). "*Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology.*" Journal of Atmospheric Chemistry **33**(1): 23-88.

**Kesselmeier J., Kuhn U., Wolf A., Andreae M.O., Ciccioli P., Brancaleoni E., Frattoni M., Guenther A., Greenberg J., De Castro Vasconcellos P., de Oliva T., Tavares T., Artaxo P.** (2000). "*Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia.*" Atmospheric environment **34**: 4063-4072.

**Khwaja H.A. and Narang A.** (2008). "*Carbonyls and non-methane hydrocarbons at a rural mountain site in northeastern United States*" Chemosphere **71**(11): 2030-2043.

**Kim E., Brown S. G., Hafner H. R. and Hopke P. K.** (2005). "*Characterization of non-methane volatile organic compounds sources in Houston during 2001 using positive matrix factorization.*" Atmospheric Environment **39**(32).

**Kim E. and Hopke P. K.** (2007). "*Comparison between sample-species specific uncertainties and estimated uncertainties for the source apportionment of the speciation trends network data.*" Atmospheric Environment **41**(3): 567.

**Kleindienst T. E., Corse E. W. , Blanchard F. T.** (1998). "*Evaluation of the Performance of DNPH-coated silica gel and C18 Cartridges in the measurement of formaldehyde in the presence and absence of Ozone.*" Environmental Science and Technology **32**(1): 124-130.

**Kleindienst T.E., Jaoui M., Lewandowski M., Offenbergh J.H., Lewis C.W., Bhavsar P.V. and Edney E.O.** (2007). "*Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location.*" Atmospheric

## Références Bibliographiques

---

Environment **41**(37): 8288-8300.

**Kulmala M., S. T., Lehtinen K.E.J., Dal Maso M., Boy M., Reissel A., Rannik U., Aalto P., Keronen P., Hakola H., Bäck J., Hoffmann T., Vesala T. and Hari P.** (2004). "A new feedback mechanism linking forests, aerosols and climate." Atmospheric Chemistry and Physics **4**: 557-562.

**Kumar A., Alaimo C.P., Horowitz R., Mitloehner F.M., Kleeman M.J., and Green P.G.** (2011). "Volatile organic compound emissions from green waste composting : characterization and ozone formation." Atmospheric Environment doi: **10.1016/j.atmosenv.2011.01.014**.

**Kume K., Ohura T., Amagai T. and Fusaya M.** (2008). "Field monitoring of volatile organic compounds using passive air samplers in an industrial city in Japan." Environmental Pollution **153**: 649-657.

**Kurpius M. and Goldstein A.** (2003). "Gas-phase chemistry dominates O<sub>3</sub> loss to a forest, implying a source of aerosols and hydroxyl radicals to the atmosphere» Journal of Geophysical Research, Letters **30**: 1371-1374.

**Kwok E., Aschmann S., Arey J. and Atkinson R.** (1996). "Product formation from the reaction of the NO<sub>3</sub> radical with isoprene and rate constants for the reactions of methacrolein and methyl vinyl ketone with the NO<sub>3</sub> radical." International Journal of Chemistry Kinetics **28**: 925-934.

**Lamana M.S. and Goldstein A.H.** (1999). "In-situ measurement of C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> volatile organic compounds above a Sierra-Nevada Ponderosa Pine plantation." Journal of Geophysical Research **104**(D17): 21247-21262.

**Lanz V. A., Hueglin C., Buchmann B., Hill M., Locher R., Staehelin J. and Reimann S.** (2008). «Receptor modeling of C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub> hydrocarbon sources at an urban background site in Zurich, Switzerland: changes between 1993-1994 and 2005-2006." Atmospheric Chemistry and Physics **8**(9): 2313-2332.



## Références Bibliographiques

---

**Latella A., Stani G., Cobelli L., Duane M., Junninen H., Astorga C. and Larsen B. R.** (2005). "Semicontinuous GC analysis and receptor modeling for source apportionment of ozone precursor hydrocarbons in Bresso, Milan, 2003." Journal of Chromatography A **1071**((1-2)): 29-39.

**Lawrence M. G., Rasch P. J., von Kuhlmann R., Williams J., Fischer H., de Reus M., Lelieveld J., Crutzen P. J., Schultz M., Stier P., Huntrieser H., Heland J., Stohl A., Forster C., Elbern H., Jakobs H. and Dickerson R. R.** (2003). "Global chemical weather forecasts for field campaign planning: predictions and observations of large-scale features during MINOS, CONTRACE, and INDOEX." Atmospheric Chemistry and Physics **3**(1): 264-289.

**Le Cloirec, P.** (1998). Les Composés Organiques Volatils (COV) dans l'environnement. Paris, Ecole des Mines de Nantes.

**Lee E., Chan C. K. and Paatero P.** (1999). "Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong." Atmospheric Environment **33**(19): 3201.

**Lee J. H. and Hopke P. K.** (2006). "Apportioning sources of PM<sub>2.5</sub> in St. Louis, MO using speciation trends network data." Atmospheric Environment **40**(2): 360.

**Legreid G., Reimann S., Steinbacher M., Staehelin J., Young D., Stemmler K.** (2007). "Measurements of OVOCs and NMHCs in a swiss highway tunnel for estimation of road transport emissions." Environmental Science and Technology **41**(20): 7060-7066.

**Legreid G., Folini D., Staehelin J., Balzani Lööv J., Steinbacher M. and Reimann S.** (2008). "Measurements of organic trace gases including oxygenated volatile organic compounds at the high alpine site Jungfraujoeh (Switzerland): Seasonal variation and source allocations " Journal of Geophysical Research **113**(D05307).

**Liakakou E., Vrekoussis M., Bonsang B., Donousis Ch., Kanakidou M. and Mihalopoulos N.** (2007). "Isoprene above the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the atmosphere." Atmospheric Environment **41**:

## Références Bibliographiques

---

1002-1010.

**Lindinger W., Hansel A. and Jordan A.** (1998). "*On-line monitoring of volatile organic compounds at ppt levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS)- Medical applications, food control and environmental research.*" International journal of Mass Spectrometry **173**: 191-241.

**Lipari F. and Swarin S.J.** (1985). "*2,4-Dinitrophenylhydrazine-coated Florisil sampling Cartridges for the determination of Formaldehyde in air.*" Environmental Science and Technology **19**: 70-74.

**MacDonald R. C. and Fall, R.** (1993). "*Detection of substantial emissions of methanol from plants to the atmosphere.*" Atmospheric Environment **27A**: 1709-1713.

**Martin N., Marlow D.J., Henderson M.H., Goody B.A. and Quincey P.G.** (2003). "*Studies using the sorbent Carbo-pack X for measuring environmental benzene with Perkin-Elmer- type pumped and diffusive samplers.*" Atmospheric Environment **37**: 871-879.

**Matisová E. and Šrabáková S.** (1995). "*Review : Carbon sorbents and their utilization for the preconcentration of organic pollutants in environmental samples.*" Journal of chromatography A **707**(2): 145-179.

**Menut L., Flamant C., Pelon J., and Flamant P.H.** (1999). "*Urban Boundary-Layer Height Determination from Lidar Measurements over the Paris Area.*" Applied Optics **38**(6): 945-954.

**Miller S. L., Anderson M. J., Daly E. P. and Milford J. B.** (2002). "*Source apportionment of exposures to volatile organic compounds. I. Evaluation of receptor models using simulated exposure data.*" Atmospheric Environment **36**(22): 3629-3641.

**Montzka S., Trainer M., Goldan P., Kuster W. and Fehsenfeld F.** (1993). "*Isoprene and its oxidation products, methylvinylketone and methacrolein, in the rural troposphere.*" Journal of Geophysical Research **98**: 1101-1111.

## Références Bibliographiques

---

- Mowrer J. and Lindstog A.** (1991). "Automatic unattended sampling and analysis of background levels of C2-C5 hydrocarbons." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **25**(9).
- Müller K., Haferkorn S., Grabmer W., Wisthaler A., Hansel A., Kreuzwieser, Cojocariu C., Rennenberg H., Herrmann H.** (2006). "Biogenic carbonyl compounds within and above a coniferous forest in Germany." Atmospheric environment **40**: 81-91.
- Nemecek-Marshall, M., MacDonald, R.C., Franzen, J.J., Wojciechowski, C.L., Fall, R.** (1995). "Methanol emissions from leaves." Plant Physiology **108**: 1359-1368.
- Ogulei D., Hopke P. K., Zhou L., Patrick Pancras J., Nair N. and Ondov J. M.** (2006). "Source apportionment of Baltimore aerosol from combined size distribution and chemical composition data." Atmospheric Environment **40**(2): 396.
- Owen S.M., Boissard C., Street R., Duckham S.C., Csiky O. and Hewitt C.N.** (1997). "The BEMA project: screening of 18 Mediterranean plant species for volatile organic compound emissions." Atmospheric Environment **31**(S1): 101-118.
- Owen S.M., P. Harley P., A. Guenther A. and Hewitt C.N.** (2002). "Light dependency of VOC emissions from selected Mediterranean plant species." Atmospheric Environment **36**: 3147–3159.
- Paatero P.** (1997). "A weighted non-negative least squares algorithm for three-way 'PARAFAC' factor analysis." Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems **38**(2): 223-242.
- Paatero P., Hopke P. K., Song X.H. and Ramadan Z.** (2002). "Understanding and controlling rotations in factor analytic models." Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems **60**(1-2).
- Paatero P., Hopke P. K., Begum B. A. and Biswas S. K.** (2005). "A graphical diagnostic method for assessing the rotation in factor analytical models of atmospheric pollution." Atmospheric Environment **39**(1): 193.

## Références Bibliographiques

---

**Paatero P. and Hopke P. K.** (2002). "*Utilizing wind direction and wind speed as independent variables in multilinear receptor modeling studies.*" Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems **60**(1-2).

**Paatero P. and Tapper U.** (1994). "*Positive Matrix Factorization : a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values.*" Environmetrics **5**: 111-126.

**Panuelas J. and Llusia J.** (2003). "*Plant defense against climate warming ?*" Trends Plant Science **8**: 105-109.

**Parra M.A., Gonzalez L., Elustondo D., Garrigo J., Bermejo R. and Santamaria J.M.** (2006). "*Spatial and temporal trends of volatile organic compounds (VOC) in a rural area of northern Spain.*" Science of Total Environment **370**: 157-167.

**Passant N.R.** (2002). "*Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds.*" AEAT/ENV/R/0545(1).

**Pennequin-Cardinal A., Plaisance H., Locoge N., Ramalho O.,Kirchner S., and Galloo J.C.** (2005). "*Performances of the Radiello s diffusive sampler for BTEX measurements: Influence of environmental conditions and determination of modeled sampling rates.*" Atmospheric environment **39**(14): 2535-2544.

**Pierotti D., Wofsy S., Jacob D. and Rasmussen R.** (1990). "*Isoprene and Its Oxidation Products' Methacrolein and Methyl Vinyl Ketone.*" Journal of Geophysical Research **95**(D2): 1871-1881.

**Pires M., Carvalho L.R.F.** (1998). "*An artifact in air carbonyls sampling using C18 DNPH-coated cartridges*" Analytica Chimica Acta **367**: 223-231.

**Poirot R. L., Wishinski P. R.,Hopke P. K. and Polissar A. V.** (2001). "*Comparative application of multiple receptor methods to identify aerosol sources in northern Vermont.*" Environmental Science & Technology **35**(23): 4622-4636.

## Références Bibliographiques

---

**Poisson N., K. M. a. C. P. J.** (2000). "*Impact of non-methane hydrocarbons on tropospheric chemistry and the oxidizing power of the global troposphere: 3-dimensional modeling results.*" Journal of atmospherical chemistry **36**: 157-230.

**Possanzini M., Ciccioli P., DiPalo V. and Draisci R.** (1987). "*Determination of low boiling aldehydes in air and exhaust gases by using annular denuders combined with HPLC techniques.*" Chromatographia **23**(11): 829-834.

**Possanzini M., Di Palo V., Petricca M., Fratarcangeli R., Brocco D.** (1996). "*Measurement of lower carbonyls in Rome ambient air.*" Atmospheric Environment **30**(22): 3757-3764.

**Pun B.K., Wu S.Y., Seigneur C.** (2002). "*Contribution of Biogenic Emissions to the Formation of Ozone and Particulate Matter in the Eastern United States.*" Environ. Sci. Technol. **36**(16): 3586-3596.

**Qin Y., Oduyemi K. and Chan L. Y.** (2002). "*Comparative testing of PMF and CFA models.*" Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems **61**(1-2): 75.

**Ras M.R., Borrull F., Marcé RM.** (2009). "*Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples.*" Trends in Analytical Chemistry **28**(3).

**Reissell A., MacDonald C., Roberts P., Arey J.** (2003). "*Characterization of biogenic volatile compounds and meteorology at Azusa during the SCOS97-NARSTO.*" Atmospheric Environment **37**(Supplement 2): 181-196.

**Reissell A. and Arey J.** (2001). "*Biogenic volatile organic compounds at Azusa and elevated sites during the 1997 Southern California Ozone Study.*" Journal of Geophysical Research **106**(D2): 1607-1621.

**Roche A., Thevenet R., Jacob V., Kaluzny P., Ferrari C., Baussand P. and Foster P.** (1999). "*Performance of a thermally desorbable type-tube diffusive sampler for very low air concentration monitoring.*" Atmospheric Environment **33**: 1905-1912.

## Références Bibliographiques

---

**Roelofs G.J. and Lelieveld J.** (2000). "*Tropospheric ozone simulation with a chemistry-general circulation model: influence of higher hydrocarbon chemistry.*" Journal of Geophysical Research **105**(22): 697-712.

**Roukos J., Plaisance H., Leonardis T., Bates M., Locoge N.** (2009). "*Development and validation of an automated monitoring system for oxygenated volatile organic compounds and nitrile compounds in ambient air.*" Journal of chromatography A **1216**: 8642-8651.

**Roukos J., Locoge N., Sacco P. and Plaisance H.** (2010). "*Radial diffusive samplers for determination of 8-h concentration of BTEX, acetone, ethanol and ozone in ambient air during a sea breeze event.*" Atmospheric environment doi:10.1016/j.atmosenv.2010.09.012.

**Russell A., Milford J. and Bergin M.** (1995). "*Urban ozone control and atmospheric reactivity of organic gases.*" Science **169**: 491-495.

**Saporta G., Ed.** (1990). Probabilités, analyse des données statistiques Technipress. Paris.

**Sartin J.H., Halsall C.J., Davison B., Owen S., Hewitt C.N.** (2001). "*Determination of biogenic volatile organic compounds (C8-C16) in the coastal atmosphere at Mace Head, Ireland.*" Analytica Chimica Acta **428**: 61-72.

**Sauvage S.** (2008). *Origine et comportement des composés HydroCarbones Non Méthaniques (HCNM) en zone rurale.* Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement. Douai, Ecole des Mines de Douai, Université des Sciences et Techniques de Lille **PhD thesis**: 259.

**Sauvage S., Plaisance H., Locoge N., Wroblewski A., Coddeville P. and Galloo J.C.** (2009). "*Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas*" Atmospheric Environment **43**: 2430-2441

**Schade G.W. and Custer T.G.** (2004). "*OVOC emissions from agricultural soil in northern Germany during the 2003 European heath wave.*" Atmospheric environment **38**: 6105-6114.

**Schade G.W. and Goldstein A.H.** (2006). "*Seasonal measurement of acetone and methanol:*

## Références Bibliographiques

---

*Abundances and implications for atmospheric budgets.*" Global Biogeochemical Cycles **20**.

**Scheff P. A., Wadden R. A., Kenski D. M., Chung J. and Wolff G.** (1996). "*Receptor Model Evaluation of the Southeast Michigan Ozone Study Ambient NMVOC Measurements.*" Air & Waste Management Association **46**: 1048-1056.

**Scheff P. A. and Wadden R. A.** (1993). "*Receptor modeling of volatile organic compounds : 1.Emissions inventory and validation.*" Environment Science and Technology **27**(4): 617-625.

**Schweigkofler M. and Niessner R.** (1999). "*Determination of Siloxanes and VOC in Landfill Gas and Sewage Gas by Canister Sampling and GC-MS/AES Analysis.*" Environment Science and Technology **33**(20): 3680-3685.

**Scire J., Insley E. and R.J. Yamartino R.** (1990a). *Model Formulation and User's Guide for the CALMET Meteorological Model Prepared for the California Air Resources Board* S. R. Corporation, Concord, MA.

**Scire J., Insley E. and R.J. Yamartino R.** (1990b). *Model Formulation and User's Guide for the CALMET Meteorological Model Prepared for the California Air Resources Board* S. R. Corporation, Concord, MA.

**Seila R. L., Main H. H., Arriaga J. L., Martinez G. and Ramadam A. B.** (2001). "*Atmospheric volatile organic compound measurements during the 1996 Paso del Norte Ozone Study.*" The Science of the Total Environment **276**: 153-169.

**Simon V., Clement B., Riba M.L. and Torres L.** (1994). "*The Landes experiment: Monoterpenes emitted from the maritime pine.*" Journal of Geophysical Research **99**(D8): 16 501- 16 510.

**Simon V., Luchetta L. and Torres L.** (2001). "*Estimating the emission of volatile organic compounds (VOC) from the French forest ecosystem.*" Atmospheric Environment **35**(S1): 115-126.

**Simon V., Dumergues L., Ponche J.L., Torres L.** (2006). "*The biogenic volatile organic*

*compounds emissions inventory in France: application to plant ecosystems in the Berre-Marseille area (France).* Science of the Total Environment **372**: 164-182.

**Simpson D., W. W., Börjesson G., Cinderby S., Ferreiro A., Guenther A., Hewitt C.N., Janson R., Khalil M.A.K., Owen S., Pierce T.E., Puxbaum H., Shearer M., Skiba U., Steinbracher R., Tarrason L. and Öquist M.G.** (1999). "Inventorying emissions from nature in Europe." Journal of Geophysical Research - Atmospheres **104**: 8113-8152.

**Singh H.B., Salas L.J., Chatfield R.B., Czech E., Fried A., Walega J., Evans M.J., Field B.D., Jacob D.J., Blake D., Heikes B., Talbot R., Sachse G., Crawford J.H., Avery M.A., Sandholm S., Fuelberg H.** (2004). "Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P." Journal of Geophysical Research **109**(D15S07): 20.

**Skov H., Lindskog A., Palmgren F. and Christensen, C.S.** (2001). "An overview of commonly used methods for measuring benzene in ambient air." Atmospheric Environment **35**(S 1): 141-148.

**Slemr J., Junkermann W.** (1996). "Temporal variations in formaldehyde, acetaldehyde and acetone and budget of formaldehyde at a rural site in southern Germany." Atmospheric Environment **30**(21): 3667-3676.

**Slemr J., Slemr F., Partridge R., D'Souza H. and Schmidbauer N.** (2002). "Accurate Measurements of Hydrocarbons in the Atmosphere (AMOHA): Three European intercomparisons." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **107**(D19).

**Solberg S., Dye C., Schmidbauer N., Herzog A. and Gehrig R.** (1996). "Carbonyls and nonmethane hydrocarbons at rural European sites from the Mediterranean to the Arctic." Journal of Atmospheric Chemistry **25**(1): 33-66.

**Song Y., Zhang Y., Xie S., Zeng L., Zheng M., Salmon L. G., Shao M. and Slanina S.** (2006). "Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Beijing by positive matrix factorization." Atmospheric Environment **40**(8): 1526.



**Song Y., Dai W., Shao M., Liu Y., Lu S., Kuster W. and Goldan P.** (2008). "*Comparison of receptor models for source apportionment of volatile organic compounds in Beijing, China.*" Environmental Pollution **156**(1): 174-183.

**Spivakovsky C.M., Logan J.A., Montzka S.A., Balkanski Y.J., Foreman-Fowler M., Jones D.B.A., Horowitz L.W., Fusco A.C., Brenninkmeijer C.A.M., Prather M.J., Wofsy S.C. McElroy M.B.** (2000). "*Three-dimensional climatological distribution of tropospheric OH: update and evaluation.*" Journal of Geophysical Research **105**: 8931–8980.

**Sportisse B., Ed.** (2008). *Pollution Atmosphérique : Des processus à la modélisation.*

**Steinbrecher R., Smiatek G., Köble R., Seufert G., JThepoke J., Hauff K., Ciccioli P., Vautard R. and Curci G.** (2009). "*Intra- and inter-annual variability of VOC emissions from natural and semi-natural vegetation in Europe and neighboring countries.*" Atmospheric environment **43**(7): 1380-1391.

**Stevens P., L'Esperance D.B., Chuong B. and Martin G.** (1999). "*Measurements of the kinetics of the OH-initiated oxidation of isoprene: Radical propagation in the OH + isoprene + O<sub>2</sub> + NO reaction system.*" International Journal of Chemistry Kinetics **31**: 637-643.

**Stohl A., Forster C., Eckhardt S., Spichtinger N., Huntrieser H., Heland J., Schlager H., Wilhelm S., Arnold F. and Cooper O.** (2003). "*A backward modeling study of intercontinental pollution transport using aircraft measurements.*" Journal of Geophysical Research-Atmospheres **J108**(D12).

**Stroud C., Roberts J., Goldan P., Kuster W., Murphy P., Williams E., Hereid D., Parrish D., Sueper D., Trainer M., Fehsenfeld F., Apel E., Riemer D., Wert B., Henry B., Fried A., Martinez-Harder M., Harder H., Brune W., Li G., Xie H. and Young V.,** (2001). "*Isoprene and its oxidation products, methacrolein and methylvinylketone, at an urban forested site during the 1999 Southern Oxidants Study*» Journal of Geophysical Research **106**(D8): 8035-8046.

**Street R.A., Owen S., Duckham S.C., Boissard C. and Hewitt C.N.** (1997). "*Variations in volatile organic compound emissions from Pinus pinea and Quercus ilex in forest and dunes*

## Références Bibliographiques

---

*habitats using a branch enclosure.*" Atmospheric Environment **31**(S1): 89-100

**Szidat S., J. T. M., Synal H.A., Kalberer M., Wacker L., Hajdas, I., Kasper-Giebl A. and Baltensperger U.** (2006). "*Contributions of fossil fuel, biomass-burning and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traces by C14.*" Journal of Geophysical Research - Atmospheres **111**(D07206).

**Tanner D., Helmig D., Huebera J. and Goldanc P.** (2006). "*Gas chromatography system for the automated, unattended, and cryogen-free monitoring of C2 to C6 non-methane hydrocarbons in the remote troposphere*» Journal of chromatography A **1111**(1): 76-88.

**Tingey D.T., Manning M., Grothaus L.C. and Burns W.F.** (1980). "*Influence of light and temperature on monoterpene emission rates from slash pine.*" Plant Physiology **65**: 797-801.

**Tompkins F.C. and Goldsmith R.L.** (1977). "*A new personal dosimeter for monitoring of industrial pollutants.*" American Industrial Hygiene Association Journal **38**: 371-377.

**Tranchant J., Gardais J. F., Gorin P., Prévôt A., Serpinet J. and Untz G. , Ed.** (1982). Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse. Paris.

**Trapp D., Cooke K.M., Fischer H., Bonsang B., Zitzelsberger R.U., Seuwen R., Schiller C., Zenker T., Parchatka U., Nunes T.V., Pio C.A., Lewis A.C., Seakins P.W., Pilling M.J.** (2001). "*Isoprene and its degradation products methylvinylketone, methacrolein and formaldehyde in a eucalyptus forest during the FIELDVOC'94 campaign in Portugal.*" Chemosphere - Global Change Science **3**: 295-307.

**Troussier F.** (2006). *Caractérisation du comportement spatio-temporel des composés organiques volatils en atmosphère urbaine et périurbaine.* Ecole des Mines de Douai. Douai, Université des Sciences et Technologies de Lille. **PhD Thesis**: 351.

**Vega E., Mugica V., Carmaona R. and Valencia, E.** (2000). "*Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using the Chemical Mass Balance receptor model.*" Atmospheric Environment **34**(4121-4129).

## Références Bibliographiques

---

**Veillerot M., Locoge N., Galloo J. C. and Guillermo, R.** (1998). "*Multidimensional capillary gas chromatography for monitoring of individual non-methane hydrocarbons in air.*" Analisis Magazine **26**: M38-M43.

**Viana M., Kuhlbusch T.A.J., Querol X., Alastuey A., Harrison R.M., Hopke P.K., Winiwarter W., Vallius M., Szidat S., Prévôt A.S.H., Hueglin C., Bloemen H., Wählén P., Vecchi R., Miranda A.I., Kasper-Giebl A., Maenhaut W. and Hitzenberger R.** (2008). "*Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results.*" Journal of Aerosol Science **39**(10): 827-849

**Volkamer R., Molina L.T., and Molina M.J.** (2005). "*DOAS measurement of glyoxal as an indicator for fast VOC chemistry in urban air.*" Journal of Geophysical research, Letters **32**.

**Volkamer R., Jimenez J.L., San Martini F., Dzepina K., Zhang Q., Salcedo D., Molina L.T., Worsnop D.R. and Molina M.J.** (2006). "*Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected.*" Journal of Geophysical research, Letters **33**(L17811).

**Wagner W., Ullrich A., Melzer T., Briese C. and Kraus K.** (2004). "*From single-pulse to full-waveform airborne laser scanners: potential and practical challenges.*" International Archives of Photogrammetry and Remote Sensing, XXth ISPRS Congress. Istanbul, Turkey.

**Warneke C., de Gouw J. A., Goldan P. D., Kuster W. C., Williams E. J., Lerner B. M., Jakoubek R., Brown S. S., Stark H., Aldener M., Ravishankara A. R., Roberts J. M., Marchewka M., Bertman S., Sueper D. T., McKeen S. A., Meagher J. F. and Fehsenfeld F. C.** (2004). "*Comparison of daytime and nighttime oxidation of biogenic and anthropogenic VOCs along the New England coast in summer during New England Air Quality Study 2002*" Journal of Geophysical Research **109**(D10).

**Watson J. G., Chow J. C. and Fujita E. M.** (2001). "*Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance.*" Atmospheric Environment **35**(9).

**Watson J. G., Zhu T., Chow J.C., Engelbrecht J., Fujita E.M. and Wilson W.E.** (2002).

## Références Bibliographiques

---

"Receptor modeling application framework for particle source apportionment» Chemosphere **49**(9): 1093-1136.

**Wideqvist U., Vesely V., Johansson C., Potterc A., Brorström-Lundén E., Sjöberg K., Jonsson T.** (2003). "Comparison of measurement methods for benzene and toluene." Atmospheric environment **37**: 1963-1973.

**Wildt J., Kobel K., Shuh-Thomas G. and Heiden A.C.** (2003). "Emissions of oxygenated volatile organic compounds from plant part II : Emissions of saturated aldehydes." Journal of Atmospheric Chemistry **45**(2): 173-196.

**Wilks D. S., Ed.** (1995). Statistical methods in the atmospheric sciences. Library of Cataloging-in-publication. San Diego (CA), USA, Academic Press.

**Winchester J.W. and Nifong, G. D.** (1971). "Water pollution in Lake Michigan by trace elements from pollution aerosol fallout." Water, Air, and Soil Pollution **1**: 50-64.

**Wisthaler A., Jensen N.R., Winterhalter R., Lindinger W., Hjorth J.** (2001). "Measurement of acetone and other gas phase products yields from the OH-initiated degradation of terpenes by proton-transfer-reaction-mass spectrometry (PTR-MS)." Atmospheric environment **35**: 6181-6191.

**Wu C.H., Lin M.N., Feng C.T., Yang K.L., Lo Y.S., Lo J.G** (2003). "Measurement of toxic volatile organic compounds in indoor air of semi-conductors foundries using multisorbent adsorption/thermal desorption coupled with GC/MS." Journal of chromatography A **996**: 225-231.

**Wu C.H., Feng C.T., Lo Y.S., Lin T.Y., Lo J.G.** (2004). "Determination of volatile organic compounds in workplace air by multisorbent adsorption /thermal desorption-GC/MS." Chemosphere **56**: 71-80.

**Xie Y. and Berkowitz C. M.** (2006). "The use of positive matrix factorization with conditional probability functions in air quality studies: An application to hydrocarbon emissions in Houston, Texas." Atmospheric Environment **40**(17): 3070-3091.

## Références Bibliographiques

---

**Yassaa N., Meklati B.Y., Brancaleoni E., Frattoni M., Ciccioli P.** (2001). "*Polar and non-polar volatile organic compounds (VOCs) in urban Algiers and Saharian sites of Algeria.*" Atmospheric environment **35**: 787 - 801.

**Yuan Z. B., Lau A. K. H., Zhang H. Y., Yu J. Z. , Louie P. K. K. and Fung J. C. H.** (2006). "*Identification and spatiotemporal variations of dominant PM10 sources over Hong Kong.*" Atmospheric Environment **40**(10): 1803-1815.

**Zhou X. and Mopper K.** (1990). "*Measurement of sub-Part-Per-Billions levels of carbonyl compounds in marine air by a simple cartridge trapping procedure followed by liquid chromatography.*" Environmental Science and Technology **24**: 1482-1485.

**Zielinska B., Sagebiel J., Harshfield G., Pasek R.** (2001). "*Volatile organic compound measurements in the California / Mexico border region during SCOS97.*" the Science of the Total Environment **276**: 19-31.

**Zielinska B., Fujita E.M.** (2003). "*Characterization of ambient volatile organic compounds at the western boundary of the SCOS97-NARSTO modeling domain.*" Atmospheric Environment **37**(supplement 2): 171-180.



## **Table des Figures**

## Table des Figures

### Chapitre I :

Figure I-1 : Les différentes familles de COVO .....	22
Figure I-2 : Structure de l'Isoprène et de quelques terpènes .....	23
Figure I-3 : Cycle de formation de l'ozone troposphérique à partir de l'oxydation des COVs.....	42
Figure I-4 : Schématisation de l'évolution de la CLA au cours de la journée .....	47
Figure I-5 : Schéma montrant la relation entre inversion thermique, topographie et accumulation des polluants .....	49
Figure I-6 : Mesure par télédétection optique : principe de fonctionnement (schémas) .....	57
Figure I-7 : Exemple de chaîne d'analyse par chromatographie en phase gazeuse en mode on-line.....	59
Figure I-8 : Schéma de fonctionnement d'un PTR-MS.....	61
Figure I-9 : Dispositif de prélèvement par canister .....	62
Figure I- 10 : Différents types de préleveurs passifs sur cartouche d'adsorbant.....	67

### Chapitre II :

Figure II-1 : Schématisation de la chaîne analytique mode on-line en trois étapes utilisée ici .....	84
Figures II-2-A (haut) et II-2-B (bas) : Schématisation du système de commutation de colonne utilisé pour cette étude, (A) situation avant la commutation, (B) situation après la commutation.....	86
Figure II-3 : Composition du piège du préconcentrateur .....	88
Figure II-4: Détermination du volume de perçage de l'acétylène.....	90
(Moyenne de 5 tests, les barres d'erreur représentent l'écart-type) .....	90
Figure II-5: Surface de pics observés pour les composés les plus lourds (6 à 10 atomes de carbone) en fonction de la température de thermodésorption utilisée.....	92
(moyenne de 5 tests, les barres d'erreur représentent l'écart-type).....	92
Figure II-6 : Surfaces de pic observées pour différents gradients vitesses de chauffage du piège lors de la thermodésorption .....	93



## Tables des figures

---

(cas des composés légers, moyenne de 5 tests, les barres d'erreur représentent l'écart-type).....	93
Figure II-7: Programme de température retenu pour le chromatographe.....	95
Figure II -8 : Réaction de la 2,4-DNPH avec un composé carbonylé .....	101
Figure II-9 : Vue en coupe (droite) et photo d'une cartouche SEP-PAK.....	101
Figure II-10 : Schéma de l'analyse d'un prélèvement réalisé par cartouche DNPH de type SEP-PAK, suivant le protocole défini dans le cadre du dispositif MERA.....	104
Figure II-11 : Exemple de chromatogramme obtenu à l'issue de l'analyse d'un mélange étalon comportant l'ensemble des composés carbonylés étudiés dans le cadre du dispositif MERA .....	105
Figure II-12 : le préleveur automatique SyPAC (Système de Prélèvement Automatique Compact) .....	107
Figure II-13 : Schéma fluidique du préleveur SyPAC, cas d'un prélèvement sur la voie A .....	108
Figure II-14 : Test de justesse des débits pour un préleveur SyPAC (voie A). L'écart maximal observé sur le module testé ici est de 1,3% (moyenne de 6 valeurs, débits en normo-millilitres).....	111
Figure II-15 : Evaluation de la stabilité du préleveur pour un test de 4h (normo-millilitres, voie A d'un préleveur SyPAC).....	112
Figure II-16 : Schéma de montage expérimental pour un test de non contamination par le préleveur.....	114
Figure II-17 : Ecart relevé entre les concentrations mesurées sur les cartouches de référence et sur les cartouches préleveur, comparé à l'écart maximal existant entre les cartouches de référence .....	118
Figure II-18 : Etude de l'écart calculé entre les cartouches de référence et les cartouches préleveur lors des prélèvements réalisés en air extérieur.....	119

### **Chapitre III :**

Figure III-1 : Localisation de la station de mesure de Peyrusse-Vieille sur une carte présentant le land-cover de la région Sud-Ouest.....	155
Figure III-2 : Modélisation des émissions de monoterpènes eu Europe (Steinbrecher et al. 2009).....	156

## Tables des figures

---

Figure III-3 : Chronogramme des prélèvements réalisés au cours des campagnes de mesure. ....	158
Figure III-4-A (droite) et III-4-B (gauche) : Part relative des différents groupes de composés lors (droite) de la campagne d’hiver et (gauche) de la campagne d’été .....	160
Figure III-5 : Pourcentages moyens représentatifs des différentes familles de HCNM anthropiques (ppb/ppb) relevés lors des deux campagnes de mesure .....	163
Figure III-6-A et III-6-B : Roses des vents (nombre d’occurrences) observées lors des campagnes hivernale (III-6-A – gauche) et estivale (III-6-B – droite) .....	187
Figure III-7 : CPF associées aux principaux composés mesurés lors de la campagne hivernale.....	194
Figure III-8 : CPF associées aux principaux composés anthropiques et carbonylés mesurés lors de la campagne estivale.....	195
Figure III-9 : CPF associées aux espèces typiquement biogéniques et à leurs produits de dégradation principaux en été.....	197
Figure III-10 : Evolutions diurnes types observées lors de la deuxième semaine de la campagne de mesure hivernale (du 05 au 12 Mars 2009 –).....	199
Figure III-11 : Evolutions diurnes des niveaux des principaux composés anthropiques observés lors de la dernière semaine de la campagne de mesure hivernale (du 19 au 24 Mars 2009).....	200
Figure III-12 : Dispersion horaire des concentrations relevées pour les principaux composés anthropiques mesurés lors de la campagne estivale (semaine 4, du 04 au 10 juillet 2009).....	201
Figure III-13 : Distribution horaire des niveaux des principaux alcanes linéaires de C <sub>9</sub> à C <sub>16</sub> mesurés lors de la campagne estivale (du 09 au 14 juillet 2010).....	203
Figure III-14 : Evolution des concentrations de 2 composés biogéniques lors de la dernière semaine de la campagne de mesure hivernale (du 22 au 24 Mars 2009).....	204
Figure III-15 : Evolution type de la concentration de composés carbonylés lors de la campagne hivernale.....	206
Figure III-16: Evolution de la concentration en composés carbonylés et du rayonnement solaire lors d’une semaine de la campagne hivernale .....	207
Figure III-17 : Evolution journalière des concentrations observées pour l’hexanal et l’heptanal pendant une semaine des campagnes hivernales et estivales. ....	209

### **Chapitre IV :**

Figure IV-1 : Evolution diurne type des composés biogéniques à la date du 9 Juillet 2009, lors d'un épisode influencé par des masses d'air océaniques ..... 215

Figure IV-2 : Evolution du ratio MVK/MACR au cours de la campagne de mesure 217



## **Table des Tableaux :**

## Table des Tableaux

### Chapitre I :

Tableaux I-1A (haut) et I-1B (bas) : Classification des COV toxiques selon le code de l'OMS et de l'EPA (1-A) et signification des sigles utilisés (1-B).....	24
Tableau I-2 : Estimation des émissions de COV en kT/an depuis 1990 pour la France métropolitaine, selon le CITEPA .....	27
Tableau I-3 : Profils d'émissions de quelques sources industrielles .....	32
Tableau I-4 : durée de vie de quelques COV, au regard de différents oxydants atmosphériques et de la photolyse, pour une température standard de 20°C et un ensoleillement direct .....	46
Tableau I-5 : Concentrations en COV relevées dans différents types de milieux, en France.....	52
Tableau I-6 : Description et propriétés des différents types d'adsorbant existants .....	65
Tableau II-1 : Ecart relevés entre les masses ( $\mu\text{g}$ ) de composés relevés sur les deux cartouches de référence pour l'ensemble des tests effectués – significativité au regard des niveaux mesurés sur le réseau MERA (station Peyrusse-Vieille) en 2006 .....	116
Tableau III-1 : Taux de fonctionnement des instruments lors de chaque campagne .	159
Tableau III-2 : Statistiques descriptives des niveaux (ppt) en HCNM anthropiques de C <sub>5</sub> à C <sub>10</sub> .....	162
Table III-3: Niveaux moyen (ppt) de composés observés sur différents sites ruraux au cours de ces dernières années .....	167
Tableau III-4 : Statistiques descriptives des niveaux mesurés en alcanes linéaires de C <sub>9</sub> à C <sub>16</sub> .....	168
(2<LD<10ppt – cf. chapitre II partie 4.).....	168
Tableau III-5 : Statistiques descriptives des niveaux (ppt) de composés biogéniques observés lors des campagnes de mesure (2<LD<10ppt – cf. chapitre II partie 4.) .....	169
Table III-6 : Niveaux de composés biogéniques observés lors de différentes études menées sur différents types de site .....	170
Tableau III-7 : Principaux indicateurs statistiques associés aux niveaux (ppt) de composés secondaires relevés lors des 2 campagnes de mesure.....	171
Tableau III-8 : Niveaux de formaldéhyde, d'acétaldéhyde et d'acétone relevés lors de différentes études menées en milieu rural de fond (niveau moyen $\pm$ écart type).....	172

Tableau III-9 : Calcul des concentrations équivalent-propène des principaux composés mesurés au site de Peyrusse-Vieille, lors de chaque campagne de mesure.....	175
Tableau III-10 : Valeurs utilisées pour l'analyse des corrélations et leur légende dans les tableaux de corrélations subséquents.....	176
Tableau III-11 : Matrice des corrélations obtenue pour les composés anthropiques lors de la campagne hivernale .....	177
Tableau III-12 : Matrice des corrélations obtenue pour les composés anthropiques lors de la campagne d'été.....	179
Tableau III-13 : matrice de corrélation obtenue pour les composés carbonylés, lors de la campagne d'hiver .....	181
Tableau III-14 : Matrice des corrélations obtenue pour les composés carbonylés lors de la campagne estivale.....	182
Tableau III-15 : Matrice de corrélation calculée pour les composés biogéniques en période estivale.....	182
Tableau III-16-a (haut) et III-16-b (bas) : Matrice des corrélations observées entre les différents groupes de composés établis lors des campagnes hivernale (III-16-a) et estivale (III-16-b).....	184
Tableau III-17 : Conditions météorologiques observées lors des différentes campagnes .....	187
Tableau III-18 : Coefficients de corrélations observés entre les principales espèces mesurées lors de la campagne hivernale et les paramètres météorologiques correspondants. ....	189
Tableau III-19 : Coefficients de corrélations calculés pour les principales espèces mesurées en période estivale, au regard des différents paramètres météorologiques relevés	191





## **Annexes :**

## Table des annexes :

Annexe 1 : Liste des 31 COV dont la mesure est préconisée par la directive 2002/3/CE .....	307
Annexe 2 : Listes des composés étudiés dans le cadre de l'observatoire MERA .....	309
Annexe 3 : Liste des 97 composés ciblés dans cette étude .....	311
Annexe 4 : Le modèle PMF (Poly Matrix Factorization) .....	313
Annexe 5 : Certificat d'étalonnage de la bouteille d'étalonnage NPL .....	321
Annexe 6 : Exemple de chromatogramme obtenu pour l'analyse d'un étalon MERA sur le système d'analyse On Line Présentation de la campagne de mesure EUSAAR (site de Peyrusse-Vieille, Juin 2009).....	323
Annexe 7 : Coefficients de variation (CV) et Limites de Détections (LD) déterminés pour les composés anthropiques de C2 à C10.....	329
Annexe 8 : Limites de détection associées aux composés carbonylés de C1 à C6 .....	331
Annexe 9 : Campagne de mesure du Puy-deDôme.....	333
Annexe 10 : Poster présenté lors du congrès EUROANALYSIS 2009 (Innsbruck, Autriche, 6-10 septembre 2009).....	351
Annexe 11 : Article publié à l'issue de la conférence AIR POLLUTION 2009 (Tallin, Estonie, 21-23 Juillet 2009) .....	355

## **Annexe 1 : Liste des 31 COV dont la mesure est préconisée par la directive 2002/3/CE**

**Directive n° 2002/3/CE du 12/02/02 relative à l'ozone dans l'air ambiant**

**[extraits]**

### **Annexe VI : Mesures des précurseurs de l'ozone**

#### **Objectifs**

Ces mesures ont pour principaux objectifs d'analyser toute évolution des précurseurs de l'ozone, de vérifier l'efficacité des stratégies de réduction des émissions, de contrôler la cohérence des inventaires des émissions et de contribuer à l'établissement de liens entre les sources d'émissions et les concentrations de pollution.

Un autre objectif est de contribuer à une meilleure compréhension des processus de formation de l'ozone et de dispersion de ses précurseurs, ainsi qu'à l'application de modèles photochimiques.

#### **Substances**

Les mesurés des précurseurs de l'ozone doivent porter au moins sur les oxydes d'azote et des composés organiques volatils (COV) appropriés. Une liste des composés organiques volatils pour lesquels des mesures sont conseillées figure ci-après.

	1-Butène	Isoprène	Éthylbenzène
Éthane	trans-2-Butène	n-Hexane	m+p-Xylène
Éthylène	cis-2-Butène	i-Hexane	o-Xylène
Acétylène	1.3-Butadiène	n-Heptane	1,2,4-Trimeth. Benzène
Propane	n-Pentane	n-Octane	1,2,3-Trimeth. Benzène
Propène	i-Pentane	i-Octane	1,3,5-Trimeth. Benzène
n-Butane	1-Pentène	Benzène	Formaldéhyde
i-Butane	2-Pentène	Toluène	Total des hydrocarbures autres que le méthane

## **Méthodes de référence**

La méthode de référence indiquée dans la directive 1999/30/CE<sup>2</sup> ou dans la législation communautaire ultérieure s'appliquera aux oxydes d'azote.

Les États membres informent la Commission des méthodes utilisées pour prélever et mesurer les COV. La Commission procède dès que possible à une comparaison des méthodes et examine la possibilité d'élaborer des méthodes de référence pour le prélèvement et la mesure des précurseurs afin d'améliorer la comparabilité et la précision des mesures en vue du réexamen de la présente directive conformément à l'article 11.

## **Implantation**

Les mesures doivent être effectuées en particulier dans les zones urbaines et périurbaines, sur un site de surveillance mis en place, conformément aux exigences de la directive 96/62/CE et jugé adapté aux objectifs de surveillance indiqués ci-dessus.

---

<sup>2</sup> *JO L 163 du 29.6.1999, p. 41.*

**Annexe 2 : Listes des composés étudiés dans le cadre de l'observatoire MERA :**

Composés carbonylés :	COV :	
	Composés légers (de 2 à 5 atomes de carbone)	Composés lourds (de 6 à 10 atomes de carbone)
<b>méthanal</b> (formaldéhyde)	éthane	BENZENE
<b>éthanal</b> (acétaldéhyde)	éthylène	
<b>propanone</b> (acétone)	PROPANE	2,3-diméthylbutane
<b>propénal</b> (acroléine)	propène	2-méthylpentane
<b>propanal</b> (propionaldéhyde)	acétylène	3-méthylpentane
<b>3 buten-2-one</b> (méthylvinylcétone)	isobutane	1-hexène
<b>2-butanone</b> (éthylméthylcétone)	butane	hexane
<b>2-méthylpropénal</b> (méthacroléine)	trans-2-butène	2,2-diméthylpentane
<b>butanal</b> (butyraldéhyde) coélué avec l' <b>isobutanal</b>	1-butène	2,4-diméthylpentane
<b>benzèncarbaldéhyde</b> (benzaldéhyde)	isobutène	2,2,3-triméthylbutane
<b>éthanedial</b> (glyoxal)	cis-2-butène	benzène
<b>pentanal</b> (valéraldéhyde) coélué avec l' <b>o-tolualdéhyde</b>	2,2-diméthylpropane	3,3-diméthylpentane
<b>2-oxopropanal</b> (méthylglyoxal)	isopentane	cyclohexane
<b>hexanal</b> (hexaldéhyde)	pentane	2-méthylhexane
	propyne	2,3-diméthylpentane
	1,3-butadiène	isooctane
	3-méthyl-1-butène	heptane
	cyclopentène	toluène
	trans-2-pentène	octane
	1-pentène	éthylbenzène
	cis-2-pentène	para + méta xylène
	2,2-diméthylbutane	ortho xylène
	1-butyne	1,3,5 triméthyl benzène
	isoprène	1,2,4 triméthyl benzène
		1,2,3 triméthyl benzène



### Annexe 3 : Liste des 97 composés ciblés dans cette étude

Prélèvements en mode On Line	
COLONNE PLOT (de 2 à 5 atomes de carbone)	COLONNE CPSIL (de 6 à 10 atomes de carbone)
éthane	BENZENE
éthylène	2,3-diméthylbutane
PROPANE	2-méthylpentane
propène	3-méthylpentane
acétylène	1-hexène
isobutane	hexane
butane	2,2-diméthylpentane
trans-2-butène	2,4-diméthylpentane
1-butène	2,2,3-triméthylbutane
isobutène	benzène
cis-2-butène	3,3-diméthylpentane
2,2-diméthylpropane	cyclohexane
isopentane	2-méthylhexane
pentane	2,3-diméthylpentane
propyne	isooctane
1,3-butadiène	heptane
3-méthyl-1-butène	toluène
cyclopentène	octane
trans-2-pentène	éthylbenzène
1-pentène+2-méthyl-1-butène+2-méthyl-2-butène	para + méta xylène
cis-2-pentène	ortho xylène
2,2-diméthylbutane	1,3,5 triméthyl benzène
1-butyne	1,2,4 triméthyl benzène
isoprène	1,2,3 triméthyl benzène

Composés carbonylés :
méthanal (formaldéhyde)
éthanal (acétaldéhyde)
propanone (acétone)
propénal (acroléine)
propanal (propionaldéhyde)
3 buten-2-one (méthylvinylcétone)
Butenal
2-butanone (éthylméthylcétone)
2-méthylpropénal (méthacroléine)
butanal (butyraldéhyde) coélué avec l'isobutanal
benzèncarbaldéhyde (benzaldéhyde)
éthanedial (glyoxal)
isopentanal
pentanal (valéraldéhyde) coélué avec l'o-tolualdéhyde
m+p Tolualdéhyde
2-oxopropanal (méthylglyoxal)
2,5 diMéthyl Benzaldéhyde
hexanal (hexaldéhyde)

Prélèvements sur adsorbant :	
<b>Alcanes de C9 à C16 :</b>	
nonane	
décane	
undécane	
dodécane	
tridécane	
tétradécane	
pentadécane	
hexadécane	
<b>Aldéhydes de C6 à C11</b>	
hexanal	
heptanal	
octanal	
nonanal	
décanal	
undécanal	
<b>Terpènes</b>	
alpha-pinène	
camphène	
béta-pinène	
alpha-terpinène	
limonène	
gamma-terpinène	
<b>Aromatiques</b>	
toluène	
éthylbenzène	
méta+para xylène	
ortho xylène	





## **Annexe 4 : Le modèle PMF (Poly Matrix Factorization)**

Le modèle PMF est apparu en 1994 (Paatero and Tapper, 1994) et a évolué en 1997 (Paatero, 1997). Un guide d'utilisation a été rédigé par Hopke (Hopke, 2000) et complété par des articles spécifiques pour certains paramètres du modèle (Paatero and Hopke, 2002; Paatero et al., 2002). Il a été appliqué dans différents travaux de recherche concernant les COVNM comme une alternative à l'analyse factorielle (Anderson et al., 2001; Miller et al., 2002; Jorquera and Rappengluck, 2004; Kim et al., 2005; Latella et al., 2005; Buzcu and Fraser, 2006; Troussier, 2006; Xie and Berkowitz, 2006; Lanz et al., 2008; Song et al., 2008).

### **Principe général :**

Toute matrice  $X$  ( $n \times m$ ), où  $n$  est le nombre d'observations et  $m$  le nombre d'espèces mesurées, peut être décomposée en un produit factoriel de 2 matrices  $G(n \times p)$  et  $F(p \times m)$ ,  $p$  étant le nombre de facteurs, et une part non expliquée  $E(n \times m)$ .  $X$  s'écrit alors :

$$X = F G + E \quad (\text{A-1})$$

Le produit de  $F$  et de  $G$  peut expliquer les variations systématiques de  $X$ . Une solution est obtenue par minimisation de  $Q(E)$  tel que :

$$Q(E) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{e_{ij}^2}{s_{ij}} \quad (\text{A-2})$$

Où  $s_{ij}$  est l'incertitude sur la mesure de l'espèce  $j$  dans l'échantillon  $i$  et avec

$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} \quad (f_{ik} \geq 0 \text{ et } g_{kj} \geq 0) \quad (\text{A-3})$$

Cependant, cette solution n'est pas unique. En effet, la paire de matrice  $(G, F)$  peut être transformée en une autre paire  $(\bar{G}, \bar{F})$  telle que la même valeur de  $Q(E)$  correspond à  $(G, F)$  et à  $(\bar{G}, \bar{F})$ . En considérant la matrice  $T$  de dimension  $(p \times p)$ , alors  $T$  a une matrice inverse elle que  $I = T \cdot T^{-1}$ ,  $I$  étant la matrice Identité. En considérant  $\bar{G} = G * T$  et  $\bar{F} = T^{-1} * F$  alors la transformation peut s'écrire  $\bar{G} * \bar{F} = G * T * T^{-1} * F = G * F$ .

Cette transformation est une rotation. Il peut s'agir d'une séquence de plusieurs rotations élémentaires définies ainsi :

$$\overline{g}_{is} = g_{is} + r g_{iu} \quad \text{et} \quad \overline{g}_{iv} = g_{is} \quad (\text{A-4})$$

$$\overline{f}_{uj} = f_{uj} + r f_{sj} \quad \text{et} \quad \overline{f}_{wj} = f_{js} \quad (\text{A-5})$$

Où  $r$  est le paramètre de rotation ;  $s$  et  $u$  sont les indices de facteur avec  $1 \leq s \leq p$  et  $1 \leq u \leq p$  et  $s \neq u$  ;  $v$  et  $\omega$  sont des indices entre 1 et  $p$  tels que  $v \neq s$  et  $\omega \neq u$  ;  $i$  est le numéro d'échantillon, variant de 1 à  $n$  et  $j$  l'espèce considérée variant de 1 à  $m$ .

La matrice  $T$  correspondant à cette rotation élémentaire pourra s'écrire :

$$T = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & r & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}$$

Dans la plupart des cas, la rotation est possible en gardant positif les éléments de  $F$  et de  $G$ .

### Principe d'itération du modèle PMF :

La solution du modèle ( $F$ ,  $G$ ) est obtenue itérativement en utilisant la méthode des moindres carrés « alternatifs ». Cela signifie qu'une itération s'effectue en deux temps : tout d'abord, la matrice  $G$  étant fixée,  $Q(E)$  est alors minimisée en déterminant les éléments de  $F$  par les moindres carrés ; ensuite, la matrice  $F$  est fixée et les éléments de  $G$  sont déterminés par les moindres carrés pour minimiser  $Q(E)$ . Le processus continue ainsi jusqu'à convergence de  $Q(E)$ .

Pour améliorer les performances du programme, Paatero a élaboré en 1997 le PMF2. Le PMF2 permet d'imposer la contrainte non-négative et la réduction de la liberté de rotation en utilisant les fonctions de régularisation (ou de pénalités)  $P$  et  $R$  dans une fonction  $Q$  plus élaborée :

$$\overline{Q}(E, F, G) = Q(E) + P(G) + P(F) + R(G) + R(F) \quad (\text{A-6})$$

$$\bar{Q}(E, F, G) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{e_{ij}^2}{s_{ij}} - \alpha \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^p \log g_{ik} - \beta \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^p \log f_{kj} + \gamma \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^p g_{ik}^2 + \delta \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^p f_{kj}^2 \quad (\text{A-7})$$

Les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  et  $\gamma$  diminuent à chaque itération jusqu'à devenir très petits.

Deux types de paramètres sont proposés dans le PMF2 concernant la rotation. Tout d'abord, le paramètre  $F_{\text{PEAK}}$  permet de changer la fonction  $Q(E)$  pour imposer une rotation  $R(G)$  et  $R(F)$ . Une valeur positive entraîne une rotation avec un coefficient  $r$  positif. De même, une valeur de  $F_{\text{PEAK}}$  négative impose une rotation avec un coefficient  $r$  négatif. La liberté de rotation de  $F$  et de  $G$  peut ensuite être limitée en utilisant les matrices  $F_{\text{key}}$  ou  $G_{\text{key}}$  pour forcer à zéro la concentration en une espèce d'une source lorsque cette source est connue a priori (Lee et al., 1999; Song et al., 2006).

Dans les deux cas, lors de l'étude de données environnementales, l'ambiguïté de rotation conduisant à plusieurs solutions possibles doit être estimée (Paatero et al., 2002). Le paramètre  $F_{\text{PEAK}}$  sera étudié sur une gamme où  $Q(E)$  n'augmente pas trop. La valeur de  $Q$  dépend beaucoup du modèle d'incertitude. Cependant, en théorie la valeur de  $Q$  ne doit pas excéder le degré de liberté du modèle  $[n*m - p*(m+n)]$ . L'attention sera donc portée sur la variation de  $Q$  (Paatero et al., 2002), les limites du domaine de  $F_{\text{PEAK}}$  seront choisies juste avant une augmentation significative de  $Q$  (Hopke, 2000).

Le PMF2 fournit également une matrice « rotmat » comme indication des rotations possibles entre facteurs. A chaque itération, les éléments de la matrice  $T$  sont calculés par les moindres carrés de manière à minimiser les fonctions de pénalité. Le modèle fournit la matrice des covariances associées à chaque élément de la matrice  $T$ . Les racines carrées de ces covariances constituent les éléments de la matrice « rotmat ». Cela donne une estimation de l'erreur des éléments calculés de la matrice rotation. En conséquence, lorsqu'un élément de cette matrice est grand, cela indique une liberté de rotation entre les facteurs concernés. En revanche, quand ces éléments sont très petits, il y a peu ou pas de liberté de rotation.

Une procédure complémentaire (Paatero et al., 2005) a été proposée consistant à tracer graphiquement les nuages de points de toutes les paires possibles de colonnes de la matrice  $G$ . Les bords des nuages de points sont alors inspectés visuellement. Si des bords obliques

apparaissent, la rotation n'est pas bonne et doit être optimisée. Si les bords sont parallèles aux axes du graphique, la rotation peut être considérée bonne. Cependant, la confirmation d'une bonne rotation n'est pas toujours possible lorsque les bords du nuage ne sont pas visibles distinctement ou ne sont pas rectilignes ou encore lorsque certains points apparaissent du mauvais côté des bords du nuage.

### Modèle d'erreur

Le choix du modèle d'erreur est crucial et peut influencer fortement les résultats. Le PMF2 propose quatre modèles d'erreur suivant le type de données et la connaissance ou non des incertitudes de mesure. Tout d'abord, il est possible de prendre en compte une incertitude sur les mesures  $x_{ij}$  définie comme :

$$S_{ij} = C_1 + C_2 \sqrt{|x_{ij}|} + C_3 |x_{ij}| \quad (\text{A-8})$$

$C_1$  souvent pris égale à 1/3 de la limite de détection de la méthode de mesure des  $x_{ij}$ . En général,  $C_2 = 0$  sauf si les mesures suivant une distribution de Poisson ;  $C_3$  étant l'incertitude relative sur les mesures de X. Cette méthode est la plus utilisée pour les données environnementales avec  $C_2 = 0$  (Chueinta et al., 2000; Miller et al., 2002; Kim et al., 2005; Lee and Hopke, 2006; Xie and Berkowitz, 2006; Brown et al., 2007; Kim and Hopke, 2007).

Il est possible de prendre en compte une erreur basée sur les mesures de X initiales et modélisées par :

$$s_{ij} = C_1 + C_3 \max\left(|x_{ij}|, \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}\right) \quad (\text{A-9})$$

Dans ce cas,  $C_1$  est pris égal à la résolution de la mesure X ou à la LD/3 et  $C_3 = 0.1$ , par exemple. Ce mode a été utilisé par Lee et al. (1999), Qin et al. (2002), Jorquera & Rappengluck (2004) ou Ogulei et al. (2006).

Si dans les premier cas une valeur forte (une valeur extrême liée à une contamination par exemple) conduit à une valeur d'erreur forte et une valeur faible, proche de zéro, conduit à

une valeur d'erreur faible, ce mode de calcul évite pour sa part de générer des valeurs d'erreur trop faibles en prenant  $x_{ij}$  ou  $y_{ij}$   $\left( y_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} \right)$  comme base de calcul.

Il est également possible de considérer les mesures comme issues d'une distribution log-normale :

$$s_{ij} = \sqrt{T_{ij}^2 + \frac{1}{2} V_{ij}^2 * |y_{ij}| * (|y_{ij}| + |x_{ij}|)} \quad (A-10)$$

Où  $y_{ij}$  est la concentration modélisée, le paramètre  $V_{ij}$  est pris égal à 0,1 ; et

$$T_{ij} = \sqrt{\left( \frac{1}{2} LD \right)^2 + (0,1 * x_{ij})^2} \text{ pour les } T_{ij} > LD \quad (A-11)$$

Ce modèle (Anderson et al., 2001) prend en compte le fait que les distributions des variables ne sont pas toutes purement log-normales. Le modèle considère qu'il y a une erreur normale surimposée à la distribution log-normale. D'après le guide d'Hopke (Hopke, 2000), les propriétés statistiques de ce modèle ne sont pas complètement connues.

Enfin, la matrice des incertitudes peut être élaborée manuellement par l'utilisateur. Cela permet d'utiliser un modèle d'incertitudes différent d'une variable à l'autre. Cela permet également d'affecter des incertitudes spécifiques pour les valeurs inférieures à la limite de détection ou pour les valeurs manquantes qui ont été remplacées.

### **Le mode robuste**

Le PMF2 dispose d'un mode robuste pour prendre en compte les valeurs extrêmes. L'une des techniques utilisée pour limiter l'influence des valeurs extrêmes est de réaliser une transformation logarithmique des mesures. Cependant cette solution peut être problématique car elle ne permet plus de respecter la structure linéaire initiale du modèle. Pour cela le modèle PMF, d'une part prend en compte l'erreur sur la mesure et, d'autre part applique une pondération itérative des données. Cette pondération réduit le poids de certains individus lorsque la prédiction s'avère médiocre.

Il s'agit d'introduire une fonction filtre  $h_{ij}$  dans la minimisation de  $Q(E)$  :

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left( \frac{e_{ij}}{h_{ij}s_{ij}} \right)^2 \quad (\text{A-12})$$

Avec  $h_{ij}^2 = 1$  si  $|e_{ij}/s_{ij}| \leq \alpha$  et  $h_{ij}^2 = |e_{ij}/s_{ij}|/\alpha$  dans le cas contraire.

$\alpha$  est paramétrable dans le modèle. D'après les préconisations du guide d'Hopke et les articles relatifs au PMF traitant de données environnementales, le mode robuste est en général activé avec  $\alpha=4,0$ .

### Nombre de facteurs

Le PMF2 est un modèle utilisable sans connaissance à priori du nombre de facteurs. Ce nombre doit être déterminé par l'utilisateur en examinant les résultats à l'aide de différents indicateurs (guide Hopke). Le choix du nombre optimal de facteurs se fait dans un premier temps, en observant la variation de la valeur de Q en fonction du nombre de facteurs. De même, l'examen de la matrice des résidus permet de juger de la qualité du résultat. Une distribution symétrique des valeurs doit être observée. De plus, la plupart des résidus doit être compris entre  $\pm 2$  et supérieur à 0,3.

La recherche du nombre optimal de facteurs se fait également en calculant les indicateurs IM et IS relatifs aux résidus suivant les relations :

$$r_{ij} = \frac{e_{ij}}{s_{ij}} \quad (\text{A-13})$$

$$IM = \max \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_{ij} \right) \text{ pour } j=1 \dots m \quad (\text{A-14})$$

$$IS = \max \left( \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (r_{ij} - \overline{r_j})^2} \right) \text{ pour } j=1 \dots m \quad (\text{A-15})$$

Q, IM et IS sont alors tracés en fonction du nombre de facteurs. Le nombre de facteurs pouvant être retenu correspond à une baisse accentuée de Q, IM et IS (Lee et al., 1999).

### Nombre d'itérations

Le résultat de la méthode des moindres carrés alternatifs peut dépendre des valeurs initiales de l'itération. Le PMF est paramétré pour initialiser F et G avec des valeurs

aléatoires. Il est recommandé de répéter la modélisation plusieurs fois pour être certain d'obtenir la même solution. L'expérience a montré (Hopke, 2000) que le choix du bon nombre de facteurs conduit à une solution unique voire au plus une solution alternative. Avec un nombre plus ou moins important de facteurs, les solutions sont plus souvent multiples. Il s'agit donc de répéter la même analyse (les points de départ étant aléatoirement choisis à chaque fois) et d'observer si Q varie (Kim et al., 2005).

### Normalisation des facteurs

Le modèle PMF peut fournir pour chaque facteur la Variation Expliquée (EV) qui est une mesure de la contribution de chaque variable pour un facteur. Les valeurs de EV peuvent être interprétées comme une version normalisée de la matrice F, où le poids de chaque variable pour un facteur est normalisé.

La valeur EV de l'espèce j du k<sup>ème</sup> facteur est :

$$EV_{kj} = \frac{\sum_{i=1}^n |g_{ik} f_{kj}| / s_{ij}}{\sum_{i=1}^n \left( \sum_{k=1}^p |g_{ik} f_{kj}| + |e_{ij}| \right) / s_{ij}} \text{ pour } k = 1 \dots p \quad (\text{A-16})$$

$$\text{et } EV_{kj} = \frac{\sum_{i=1}^n |e_{ij}| / s_{ij}}{\sum_{i=1}^n \left( \sum_{k=1}^p |g_{ik} f_{kj}| + |e_{ij}| \right) / s_{ij}} \text{ pour } k = 1 \dots p \quad (\text{A-17})$$

Le (p+1)<sup>ème</sup> facteur est la part inexpliquée. L'élément j de la (p+1)<sup>ème</sup> ligne de EV(F) indique la part inexpliquée de la variable j. La règle préconisée par Hopke est de considérer que si la part non expliquée excède 25%, la variable concernée reste non expliquée. Il convient alors d'augmenter l'incertitude associée à cette variable ou éventuellement de l'écarter de l'analyse.

### Contribution en masse

Les résultats du PMF reproduisent les données et assurent que les profils de sources et les contributions en masse ne sont pas négatifs. Cependant, la masse mesurée n'a pas été prise en compte. Si l'analyse est assez complète, si des espèces manquantes peuvent être

considérées comme négligeables ou corrélées avec des espèces renseignées, alors la somme des contributions  $g_{ik}$  devrait correspondre à la somme des concentrations mesurées. Une constante d'échelle  $s_k$  peut alors être déterminée par régression avec  $m_i$  la contribution corrigée :

$$m_i = \sum_{k=1}^p s_k g_{ki} \text{ tel que } x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} = \sum_{k=1}^p g_{ik} \frac{s_k}{s_k} f_{kj} \quad (\text{A-18})$$

Cette régression fournit plusieurs indicateurs utiles sur la qualité de la solution du PMF. Toutes les valeurs de  $s_k$  doivent être positives. Si la régression produit une valeur négative, cela suggère que le nombre de facteurs est trop important.

Les profils de sources peuvent être normalisés en divisant  $f_{kj}$  par  $s_k$ . Cela permet ensuite de vérifier si la somme des profils de sources dépasse 100% auquel cas le nombre de facteurs est trop faible. Il faut également vérifier que les  $s_k$  sont statistiquement significatifs. Cette procédure a été utilisée dans de nombreuses études (Hopke, 2000; Anderson et al., 2001; Miller et al., 2002; Jorquera and Rappengluck, 2004; Kim et al., 2005; Ogulei et al., 2006; Brown et al., 2007). Cependant, par son principe, cette procédure redistribue la part non expliquée par le modèle. Le choix de corriger les contributions doit dépendre de l'importance de cette part non expliquée qui peut être significative lorsque le modèle est appliqué à des concentrations mesurées loin des sources.



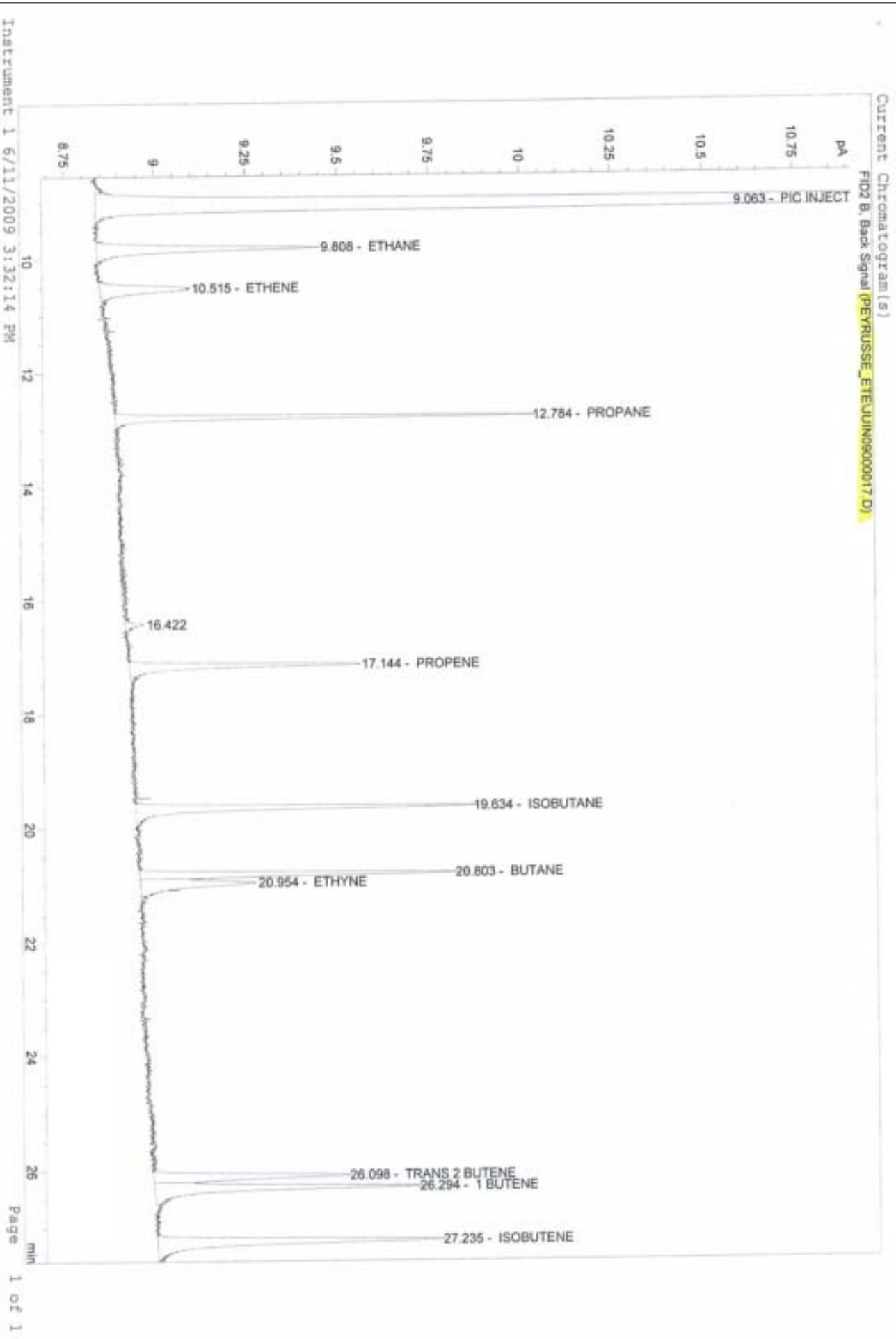
**Annexe 5 : Certificat d'étalonnage de la bouteille d'étalonnage NPL**

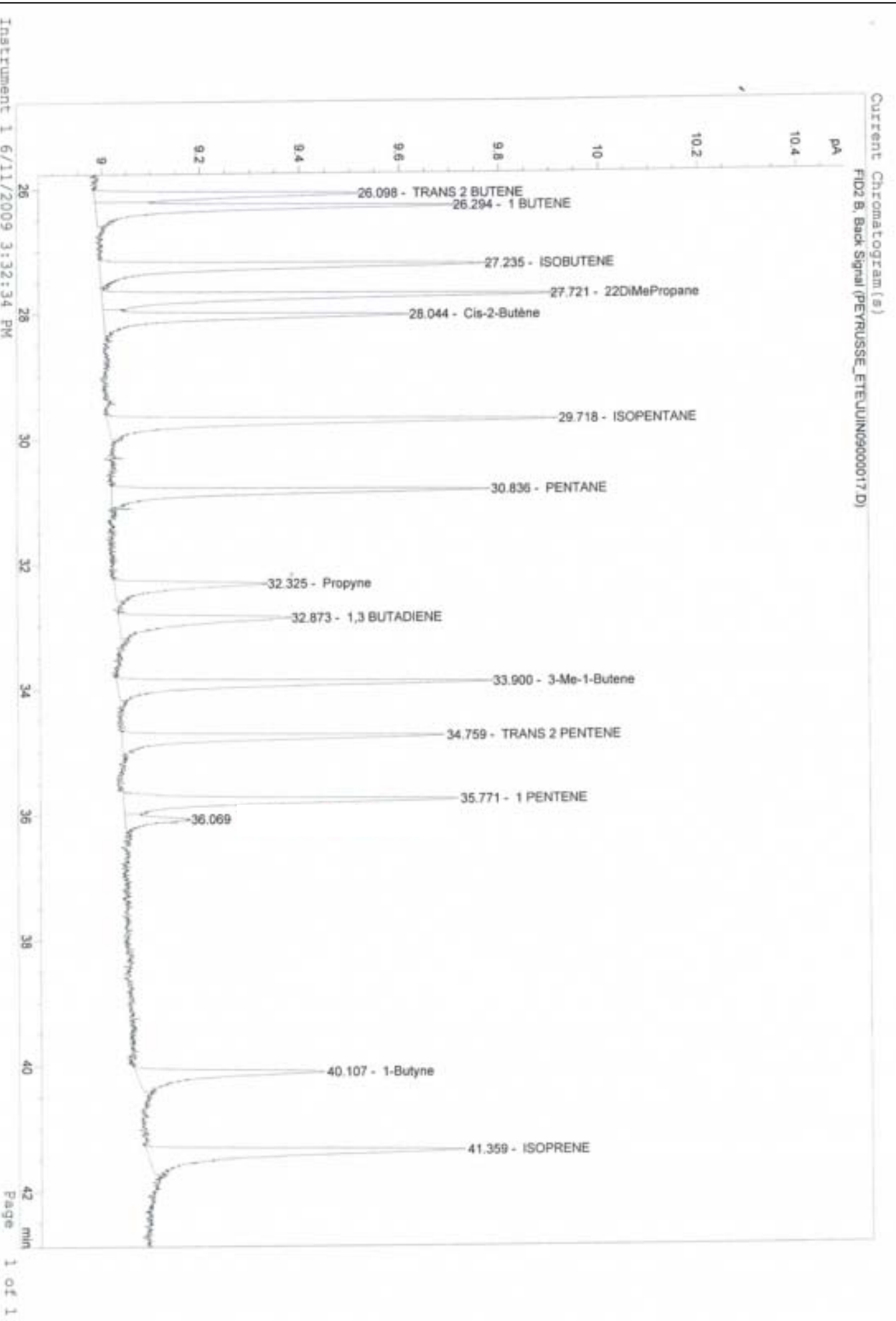
<b>Composé</b>	<b>concentration nominale en ppb</b>	<b>concentration nominale et incertitude ppb</b>
<b>éthane</b>	<b>4,54</b>	<b>4,45 - 4,63</b>
<b>éthylène</b>	<b>4,50</b>	<b>4,41 - 4,59</b>
<b>PROPANE</b>	<b>4,49</b>	<b>4,40 - 4,58</b>
<b>propène</b>	<b>4,43</b>	<b>4,34 - 4,52</b>
<b>isobutane</b>	<b>4,49</b>	<b>4,40 - 4,58</b>
<b>butane</b>	<b>4,38</b>	<b>4,29 - 4,47</b>
<b>acétylène</b>	<b>4,51</b>	<b>4,42 - 4,60</b>
<b>trans-2-butène</b>	<b>4,38</b>	<b>4,29 - 4,47</b>
<b>1-butène</b>	<b>4,31</b>	<b>4,22 - 4,40</b>
<b>cis-2-butène</b>	<b>4,32</b>	<b>4,23 - 4,41</b>
<b>isopentane</b>	<b>4,37</b>	<b>4,28 - 4,46</b>
<b>pentane</b>	<b>4,43</b>	<b>4,34 - 4,52</b>
<b>1,3-butadiène</b>	<b>4,43</b>	<b>4,34 - 4,52</b>
<b>trans-2-pentène</b>	<b>4,22</b>	<b>4,14 - 4,30</b>
<b>1-pentène</b>	<b>4,30</b>	<b>4,21 - 4,39</b>
<b>isoprène</b>	<b>4,38</b>	<b>4,29 - 4,47</b>
<b>2-méthylpentane</b>	<b>4,37</b>	<b>4,28 - 4,46</b>
<b>hexane</b>	<b>4,38</b>	<b>4,29 - 4,47</b>
<b>benzène</b>	<b>4,42</b>	<b>4,33 - 4,51</b>
<b>isooctane</b>	<b>4,41</b>	<b>4,32 - 4,50</b>
<b>heptane</b>	<b>4,32</b>	<b>4,23 - 4,41</b>
<b>toluène</b>	<b>4,37</b>	<b>4,28 - 4,46</b>
<b>octane</b>	<b>4,37</b>	<b>4,28 - 4,46</b>
<b>éthylbenzène</b>	<b>4,51</b>	<b>4,42 - 4,60</b>
<b>méta+para xylènes</b>	<b>8,92</b>	<b>8,83 - 9,01</b>
<b>ortho xylène</b>	<b>4,43</b>	<b>4,43 - 4,52</b>
<b>1,3,5 triméthyl benzène</b>	<b>4,33</b>	<b>4,24 - 4,42</b>
<b>1,2,4 triméthyl benzène</b>	<b>4,54</b>	<b>4,54 - 4,63</b>
<b>1,2,3 triméthyl benzène</b>	<b>4,14</b>	<b>4,05 - 4,22</b>

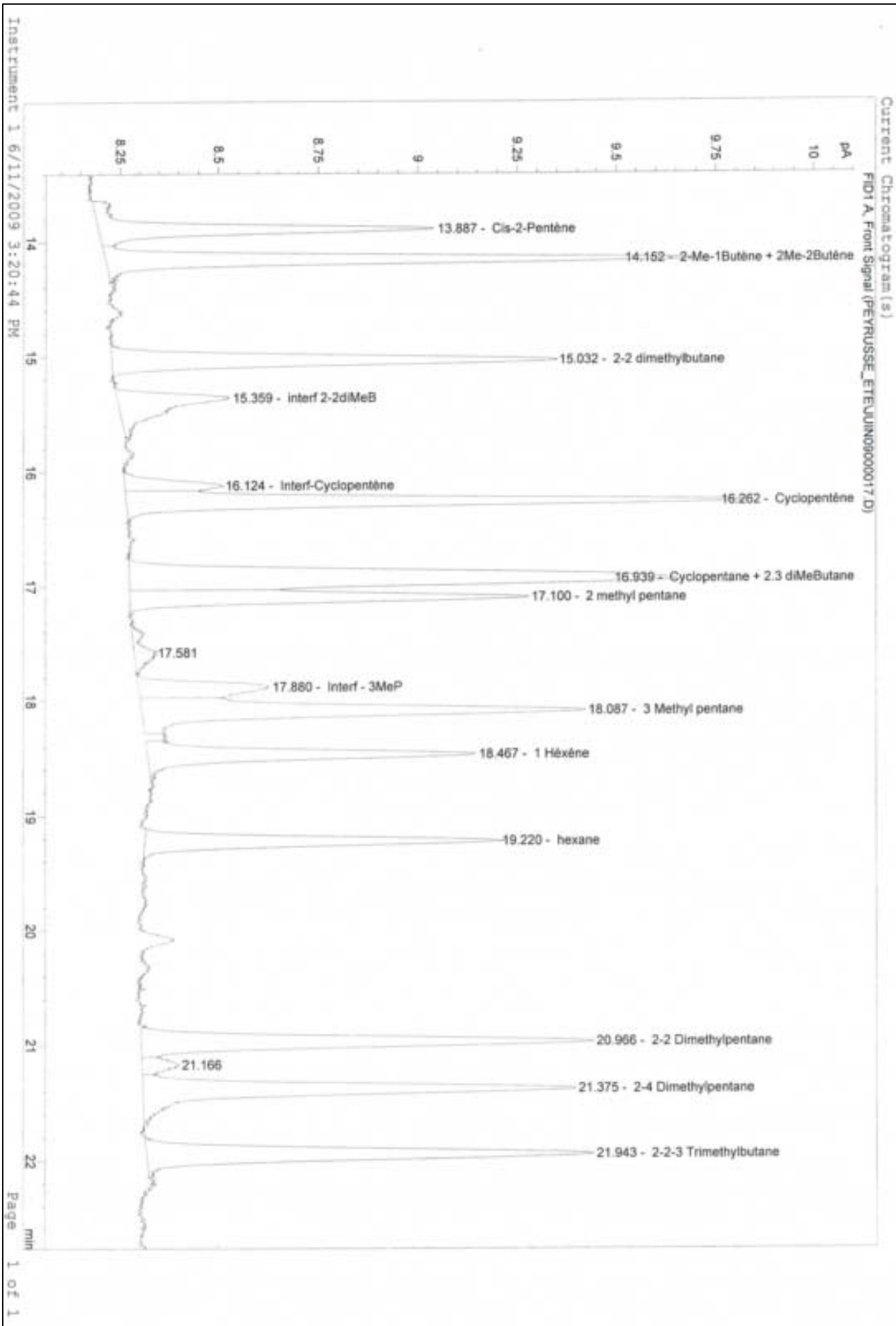


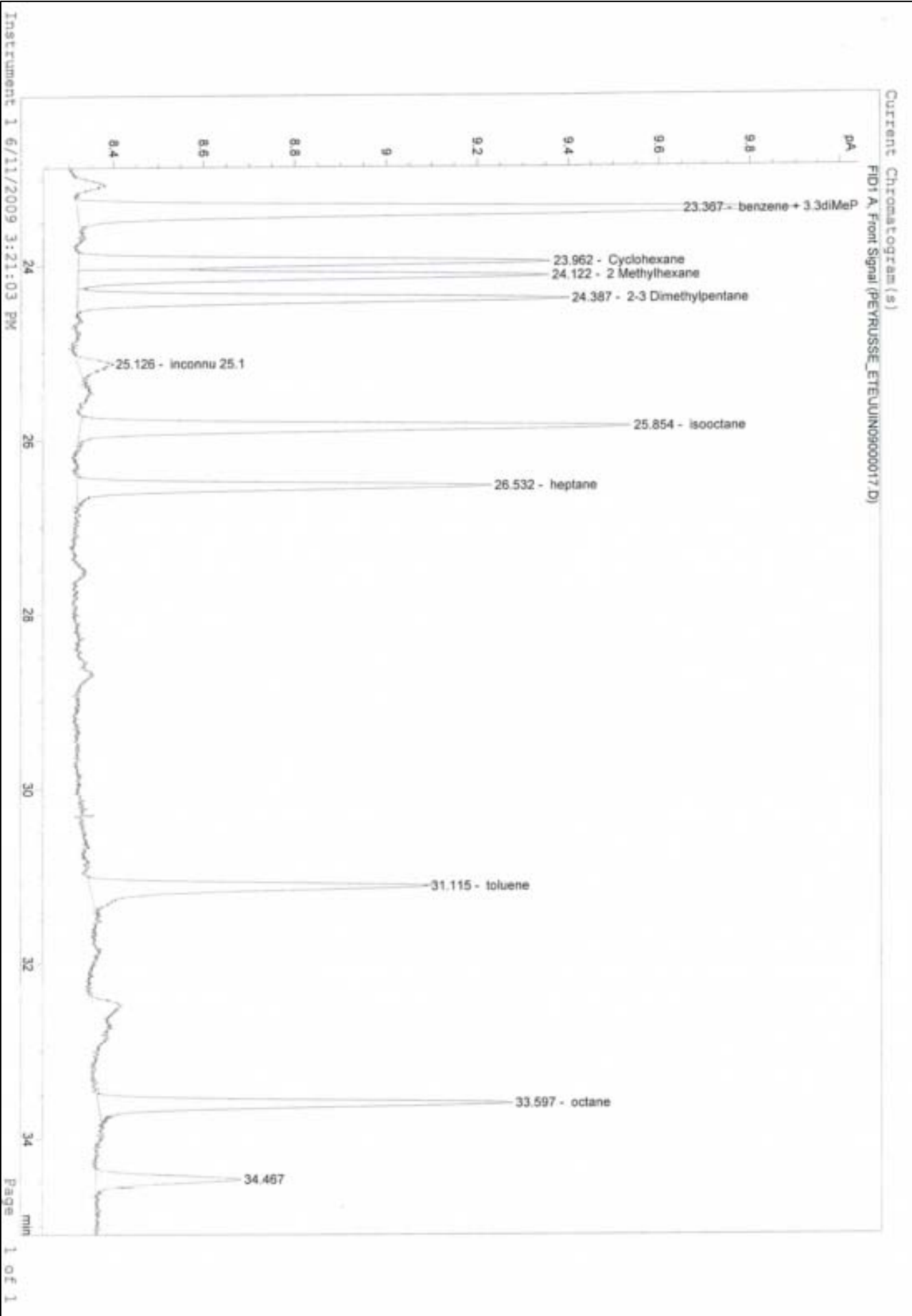
**Annexe 6 :**

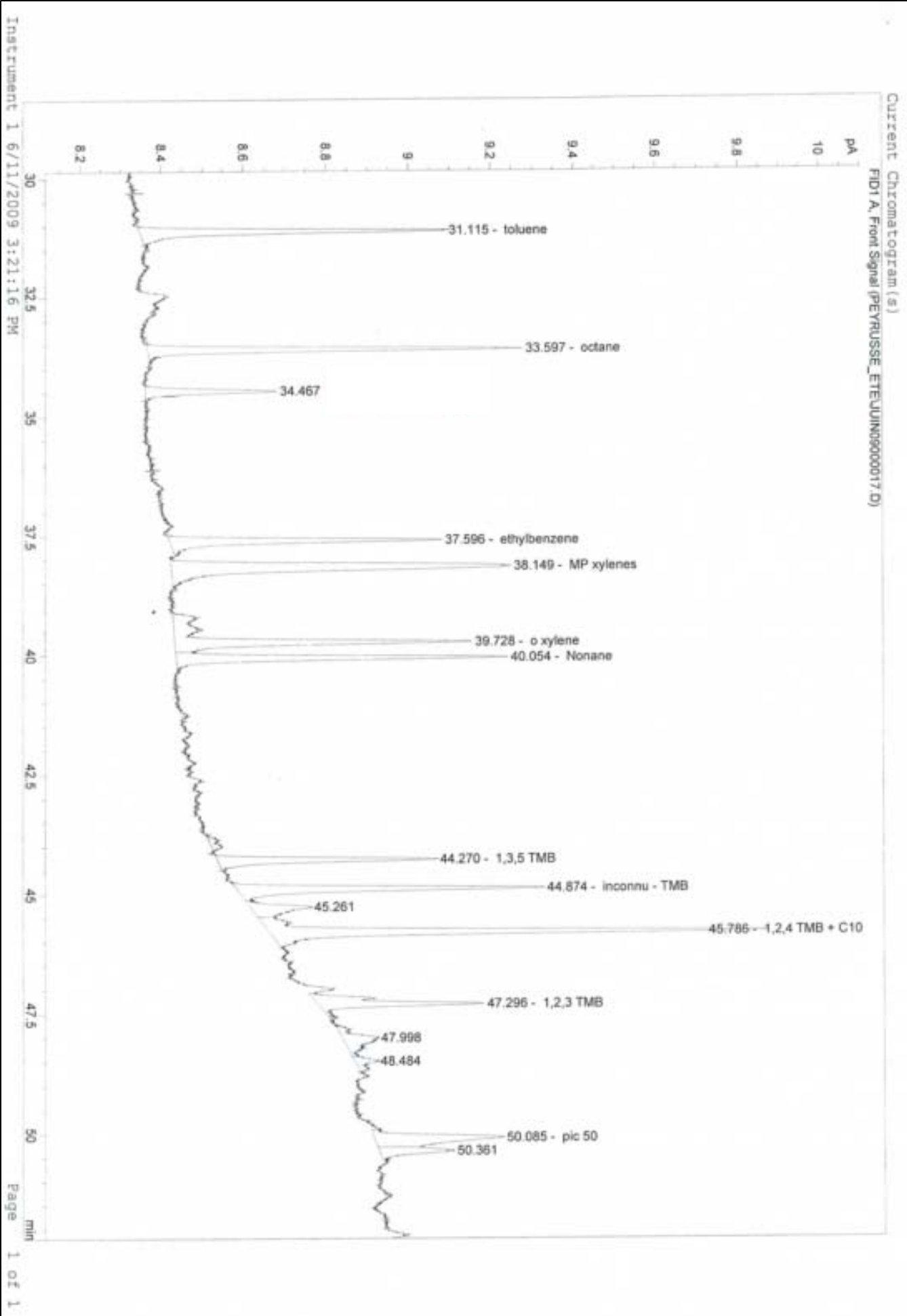
**Exemple de chromatogramme obtenu pour l'analyse d'un étalon  
MERA sur le système d'analyse *on line*  
(site de Peyrusse-Vieille, Juin 2009)**













**Annexe 7 : Coefficients de variation (CV) et Limites de Détections (LD) déterminés pour les composés anthropiques de C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub>**

	CV <sup>1</sup> %	LD <sup>2</sup> ppt
éthane	0.67	20
éthylène	0.40	20
PROPANE	0.81	6
propène	0.23	5
isobutane	0.29	5
butane	0.53	5
acétylène	0.84	5
trans-2-butène	0.21	5
1-butène	0.55	5
cis-2-butène	0.30	5
isopentane	0.39	5
pentane	0.26	5
1,3-butadiène	0.85	5
trans-2-pentène	0.33	5
1-pentène	0.16	5
isoprène	0.83	5
2-méthylpentane	0.25	7
hexane	0.18	7
BENZENE	0.18	7
isooctane	0.13	7
heptane	0.15	7
toluène	1.51	7
octane	0.76	7
éthylbenzène	2.36	10
méta+para xylènes	2.32	10
ortho xylène	2.48	10
1,3,5 triméthyl benzène	2.05	10
1,2,4 triméthyl benzène	2.91	10
1,2,3 triméthyl benzène	3.05	10

---

*1: CV déterminés pour 10 injections de gaz étalon*

*2: LD déterminées de façon graphique pour 5 injections de gaz étalon dilué au centième.  
Les LD des composés absents du mélange ont été extrapolés.*



**Annexe 8 : Limites de détection associées aux composés carbonylés de C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>**

<b>Composé</b>	<b>LD<sup>1</sup> (ppt)</b>
<b>méthanal</b> (formaldéhyde)	25
<b>éthanal</b> (acétaldéhyde)	13
<b>propanone</b> (acétone)	13
<b>propénal</b> (acroléine)	13
<b>propanal</b> (propionaldéhyde)	13
<b>3 buten-2-one</b> (méthylvinylcétone)	8
<b>buténal</b>	10
<b>2-butanone</b> (éthylméthylcétone)	10
<b>2-méthylpropénal</b> (méthacroléine)	8
<b>butanal</b> (butyraldéhyde) coélué avec l' <b>isobutanal</b>	13
<b>benzènecarbaldéhyde</b> (benzaldéhyde)	7
<b>éthanedial</b> (glyoxal)	10
<b>isopentanal</b>	10
<b>pentanal</b> (valéraldéhyde) coélué avec l' <b>o-tolualdéhyde</b>	11
<b>m+p-tolualdéhyde</b>	10
<b>2-oxopropanal</b> (méthylglyoxal)	10
<b>2,5-diMbenzaldéhyde</b>	10
<b>hexanal</b> (hexaldéhyde)	7

*1: LD déterminées graphiquement, pour 10 injections d'un étalon dilué 1000fois*



## **Annexe 9 : Campagne de mesure du Puy-deDôme**

Cette annexe a pour but de présenter la campagne de mesure réalisée au Puy-de-Dôme, du 16 Septembre au 17 Octobre 2008. Une première partie permettra de rappeler le contexte général de cette campagne. La seconde partie permettra de présenter la campagne elle-même, depuis son contexte initial jusqu'au choix du site de mesure ; suivie dans une troisième partie d'une description du déroulement de la campagne. Pour finir, une quatrième partie donnera un aperçu des résultats collectés.

### **1. Présentation des campagnes de mesures**

#### **Contexte de déroulement de la campagne**

Cette campagne de mesure se situe directement dans le contexte du programme EUSAAR-II (EUropean Supersites for Atmospheric Aerosols Research), mis en place par le protocole EMEP. Ce programme, impliquant différents laboratoires à travers l'Europe, vise à améliorer les connaissances actuelles concernant les conditions de formation des aérosols organiques secondaires en milieu rural. Dans ce cadre, deux campagnes de mesure en été, du 16 septembre au 17 Octobre 2008 ; et en hiver, du 23 Février au 26 Mars 2009, ont été programmées. Les données collectées lors de ces campagnes permettront de constituer une importante base de données, dont l'analyse permettra d'approfondir les connaissances actuelles quant à la formation des Aérosols Organiques Secondaires (AOS) en zone rurale.

Parmi les mesures voulues lors de ces campagnes figurent l'analyse de la fraction gazeuse de l'atmosphère, l'analyse de la fraction particulaire liquide et solide, et enfin la mesure des paramètres météorologiques. Notre rôle dans cette étude se bornera à déterminer la composition de la fraction gazeuse de l'atmosphère.

#### **Composés cibles et méthodes de mesure envisagées**

Notre mission pour cette campagne est d'étudier le contexte chimique dans lequel sont formés les aérosols organiques secondaires en milieu rural. Les composés ciblés seront donc essentiellement des composés primaires d'origine biogénique, et des composés secondaires.

### **Composés anthropiques de C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub>, précurseurs d’ozone ou traceurs spécifiques**

Les composés étudiés ici correspondent aux composés étudiés dans le cadre du dispositif MERA. Cette liste regroupe 51 COVs, considérés comme principaux responsables de la formation d’ozone troposphérique par réactions photochimiques. Elle a été par la suite complétée par un certain nombre de COV considérés comme d’intérêt, soit de part leur omniprésence sur les différents sites, soit du fait de leur importance en tant que traceurs pour l’étude de l’évolution des masses d’air ou pour identifier formellement une source d’émissions. Ils seront mesurés au moyen d’un dispositif d’analyse chromatographique en mode on-line.

### **Composés Carbonylés**

Les composés carbonylés étudiés ici sont ceux qui sont couramment étudiés dans le cadre du dispositif MERA (cf. annexe 1-A), à laquelle s’ajoutent différentes espèces d’intérêt (résidus de dégradation de composés spécifiques). Ils seront mesurés par dérivation chimique sur cartouche de DNPH, couplée à une analyse par HPLC.

### **Composés biogéniques (monoterpènes), aldéhydes de C<sub>6</sub> à C<sub>11</sub> et alcanes linaires de C<sub>9</sub> à C<sub>16</sub>**

Il s’agit ici d’espèces dont le rôle dans la formation d’AOS a été démontré au travers de différentes études (Kanakidou et al., 2005 ; Jordan et al., 2008 ; ...). Ces composés seront mesurés par prélèvement actif sur cartouche d’adsorbant, couplé à une analyse par thermodésorption et GC/FID-MS.

## **2. Campagne de mesure d’été au Puy de Dôme**

### **Validation du site de mesure**

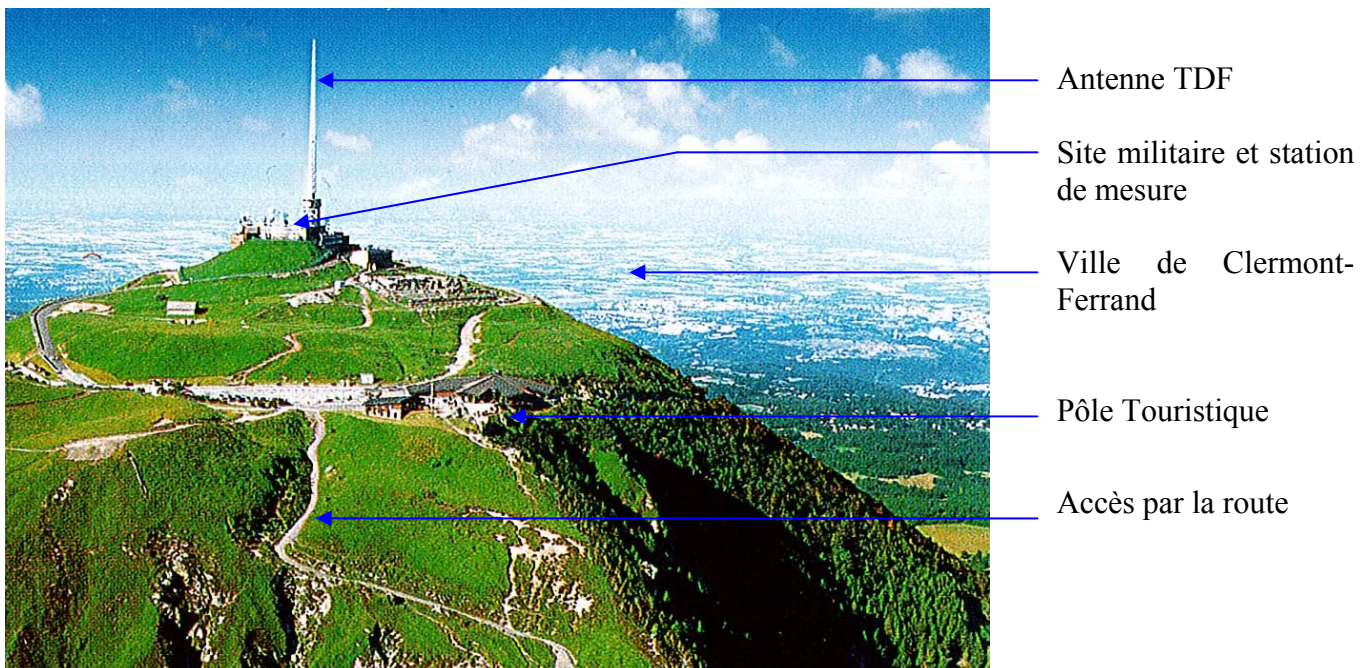
La campagne de mesure se déroulant dans le cadre du protocole EMEP, certains critères doivent être respectés dans le choix de la station d’étude. Tout d’abord, nous souhaitons réaliser une étude en milieu non pollué. Il faut donc définir un site éloigné de toute source de pollution. Ce site devra être accessible, disposer d’une installation électrique et d’un abri ou installer le matériel. Compte tenu des moyens mis en œuvre dans cette campagne, il faudra disposer d’un espace conséquent.

## Description du site

Le site qui a été choisi se situe au sommet du Puy de Dôme, à une altitude de 1400 mètres environ. Ce site a été proposé du fait de sa situation géographique (au centre de la France), et a été adopté par plusieurs des équipes participant pour la France. Beaucoup de matériel (AMS, compteurs de particules, ...) y sera conséquemment installé.

Il est éloigné de 30 km de la grande ville de Clermont Ferrand, et de 12 km du village le plus proche, Orcine. Il s'agit d'un site touristique hautement fréquenté ; aussi, afin de préserver la faune et la flore de l'endroit, la circulation automobile y est elle réglementée.

Une station de mesure est installée au sommet du Puy. La station est implantée au cœur d'un complexe militaire, au pied d'une antenne relais TDF. Cet endroit est soumis à un contrôle strict des allées-venues, et n'est pas accessible au public. Il surplombe le pôle touristique (cf. figure A9-1). Le site est alimenté en électricité via un générateur fonctionnant au fioul.



*Figure A9-1 : Vue du site du Puy de Dôme*

La station de mesure proprement dite est constituée d'une salle aménagée au sein du bâtiment de contrôle de l'antenne TDF. Une canne de prélèvement chauffée de plus de 3m de long permet de prélever l'air extérieur via la fenêtre de cette pièce. Un dispositif de pompage à haut débit permet de limiter le temps de séjour de l'air dans la canne, et d'alimenter

l'ensemble des instruments de mesure présents dans la station en évitant toute perte de charge. Parmi le matériel présent en permanence sur le site se trouvent un analyseur d'ozone, un analyseur de NOx à l'état de trace, un analyseur de CO et une mini station météo.

Afin de vérifier que le site convient bien à notre étude, nous avons effectué une analyse du profil chimique du site. Pour ce faire, différents prélèvements ont été réalisés.

### **Prélèvements par canister :**

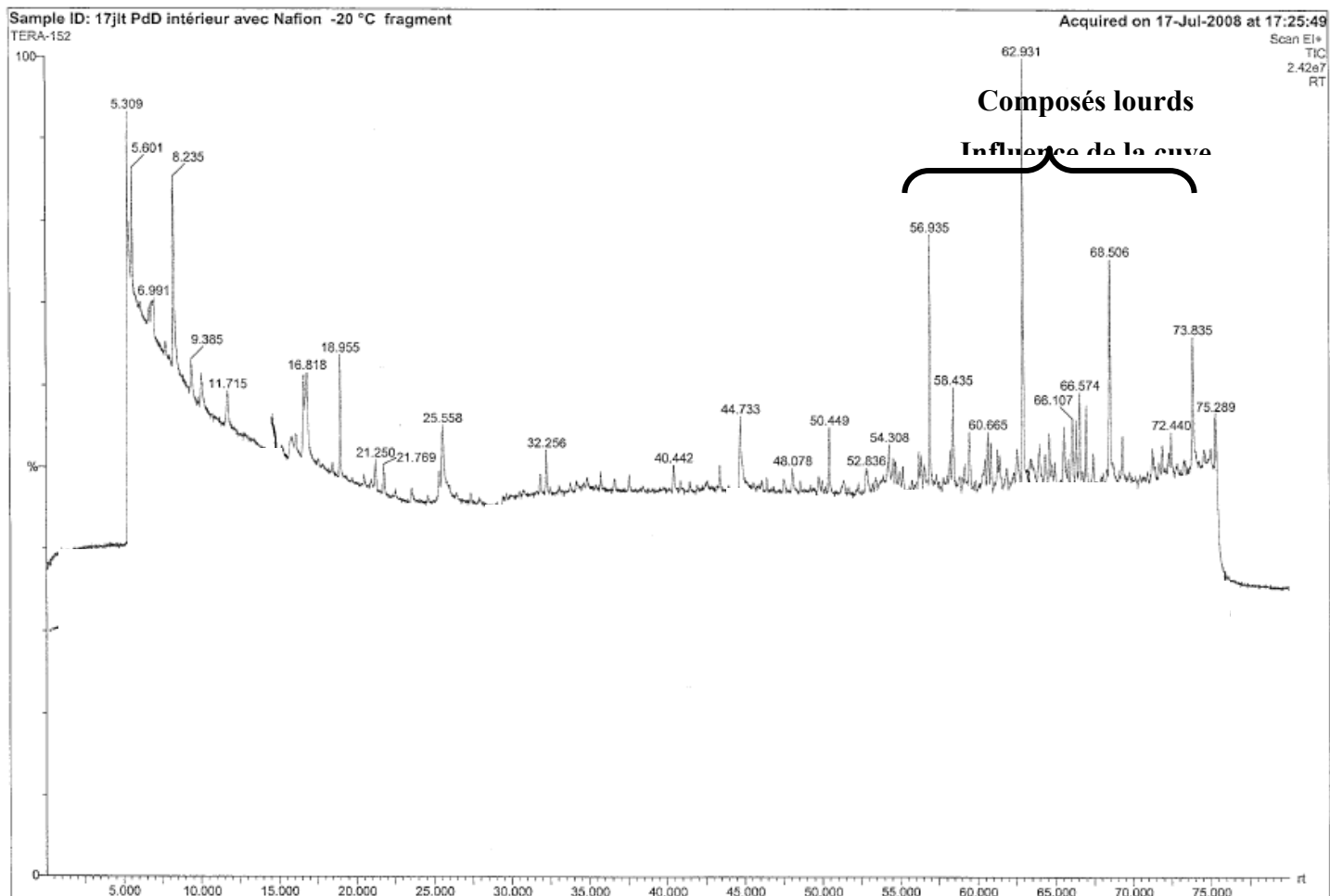
Quatre prélèvements par canister ont été effectués : deux via la ligne de prélèvement, et deux en extérieur, l'un au niveau de l'ouverture de la canne (afin de vérifier l'absence de contamination apportée par la canne de prélèvement elle-même) et l'autre au niveau de l'ouverture de la cuve de fioul, afin de vérifier que celle-ci n'impact pas le site. Ces prélèvements ont été obtenus de façon instantanée, par l'ouverture de la vanne d'entrée du canister. Ceux-ci ont ensuite été ramenés au labo et analysés dans la semaine suivante, au moyen d'un chromatographe muni d'un détecteur FID puis par spectrométrie de masse.

L'analyse des prélèvements a dans un premier temps permis la quantification des 51 composés mesurés dans le cadre de l'observatoire MERA (cf. tableau A9-1).

Les concentrations pour ces composés montrent des valeurs comparables à celles usuellement observées au niveau des stations rurales de fond appartenant de l'observatoire MERA. Les quantités de composés observées pour les prélèvements réalisés via la canne de prélèvements et au niveau de l'ouverture de celle-ci sont comparables. On peut en déduire qu'aucune contamination n'est apportée par celle-ci.

Les quantités relevées pour la mesure des composés lourds restent toutefois sujettes à caution. En effet, des pics très importants, que l'analyse en spectrométrie de masse a permis d'identifier comme des composés disposant d'un ou plusieurs groupements de type cyclohexane ont été observés en fin de chromatogramme (cf. figure A9-2). Ceux-ci masquent les composés que nous souhaitons quantifier : une séparation optimale des tous ces pics ne peut être établie.





*Figure A9-2 : Influence de la cuve de fioul sur le prélèvement réalisé au niveau de l'ouverture de la canne de prélèvement*

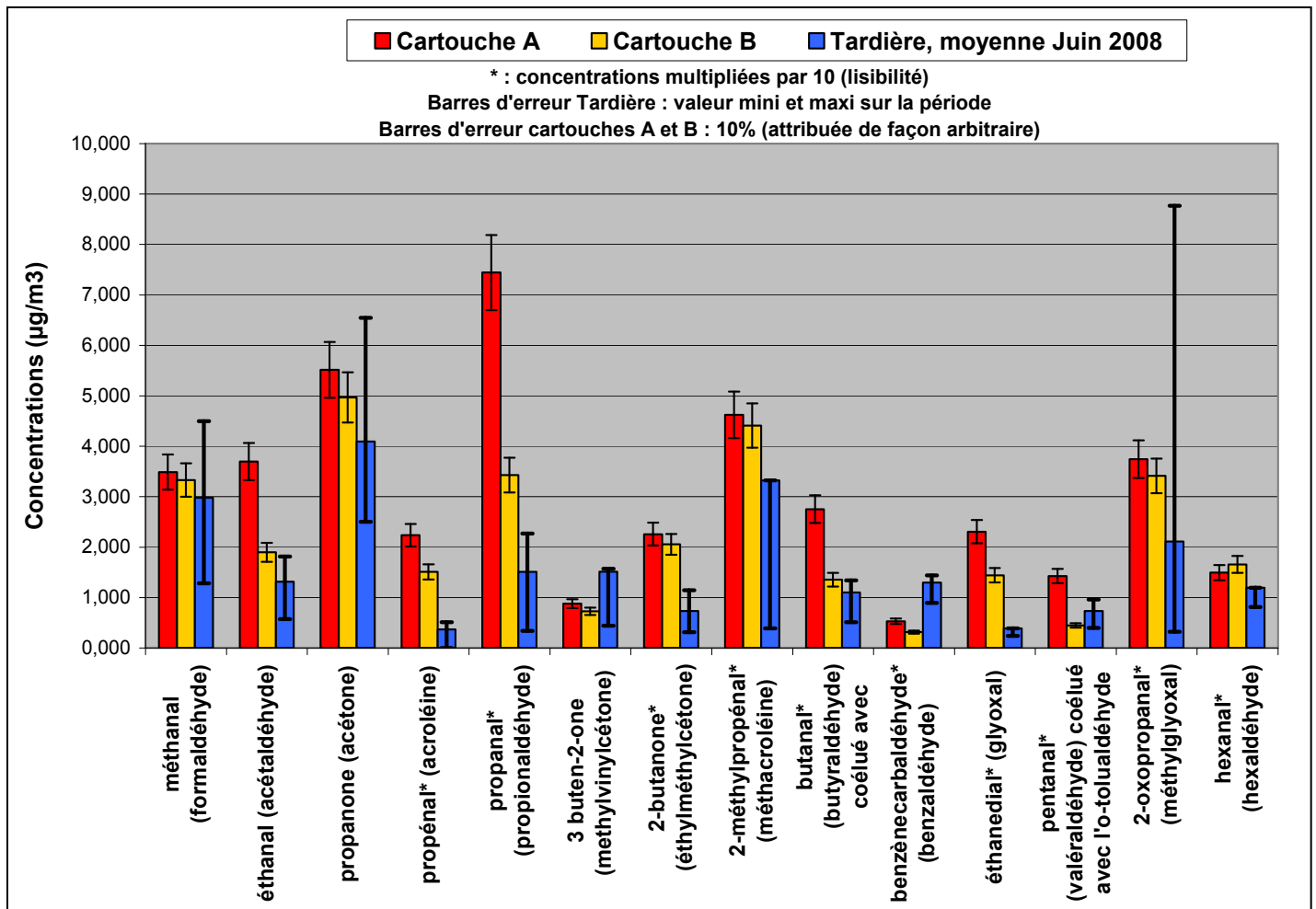
Les niveaux des composés lourds étant considérablement plus importants pour l'échantillon prélevé au niveau de la cuve de fioul que pour ceux prélevés quelques mètres plus loin, au niveau de l'ouverture de la canne de prélèvement ; on peut conclure qu'ils sont émis par la cuve elle-même, ce qui induit une contamination localisée.

Tableau A9-1 : Quantification des COV relevés dans les prélèvements par canister réalisés au site du Puy-de-Dôme

Composé	PUY DE DOME AIR INTERIEUR -2- analysé le : 18/07/2008 ppb	PUY DE DOME EXTERIEUR CUVE analysé le : 18/07/2008 ppb	PUY DE DOME EXTERIEUR LIGNE analysé le : 18/07/2008 ppb	LA TARDIERE 360 mL prélevé inj 1, 35°C ppb
éthane	0,74	0,76	0,68	0,80
éthylène	0,32	0,25	0,22	0,28
propane	0,17	0,16	0,13	0,12
propène	0,10	0,09	0,07	0,08
acétylène	0,09	0,10	0,09	0,06
isobutane	0,02	0,03	0,02	0,03
n-butane	0,06	0,05	0,05	0,05
trans-but-2-ène	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
but-1-ène	0,03	0,03	0,02	0,03
isobutène	0,03	0,06	0,03	0,07
cis-but-2-ène	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
sum-butenes	0,06	0,09	0,05	
neopentane	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
isopentane	0,05	0,06	0,05	0,05
n-pentane	0,04	0,02	0,01	0,11
propyne	0,02	<0,01	<0,01	0,02
1,3-butadiène	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
3-méthylbut-1-ène	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
cyclopentène	0,04	<0,01	<0,01	0,08
trans-pent-2-ène	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
C5 coélués	0,02	0,02	0,02	0,02
cis-pent-2-ène	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
sum-pentènes	0,06	<0,04	<0,04	
2,2-diméthylbutane	<0,01	<0,01	<0,01	0,03
but-1-yne	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
isoprène	0,27	0,22	0,28	0,27
2,3-diméthylbutane	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
2-méthylpentane	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
3-méthylpentane	0,10	0,09	0,08	0,08
hex-1-ène	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
n-hexane	0,08	0,04	0,02	0,01
2,2-diméthylpentane	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
2,4-diméthylpentane	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
2,2,3-triméthylbutane	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

## Prélèvement de composés carbonylés sur cartouches de DNPH :

Afin de compléter notre profil, deux prélèvements simultanés de composés carbonylés ont été réalisés. Les échantillons ont été collectés sur cartouches SEP-PAK (cartouches contenant un tampon de silica gel greffé en C18 imprégné de DNPH) de WATERS®. Le prélèvement a été réalisé grâce au préleveur SASS de TERA. Ils ont ensuite été analysés au laboratoire de chimie des COV, suivant le protocole d'analyse établi pour l'observatoire MERA.



*Figure A9-3 : Concentrations en composés carbonylés obtenus lors de l'analyse des prélèvements réalisés au site du Puy de Dôme, comparées avec les concentrations moyennes obtenues sur le site de TARDIERE (dispositif MERA) pour le mois de juillet 2008*

Les résultats obtenus montrent des niveaux comparables pour les deux cartouches prélevées sur le site du Puy de Dôme, à l'exception toutefois du glyoxal et du méthyl glyoxal, ainsi que pour l'éthanal et le propanal (cf. figure A9-3).

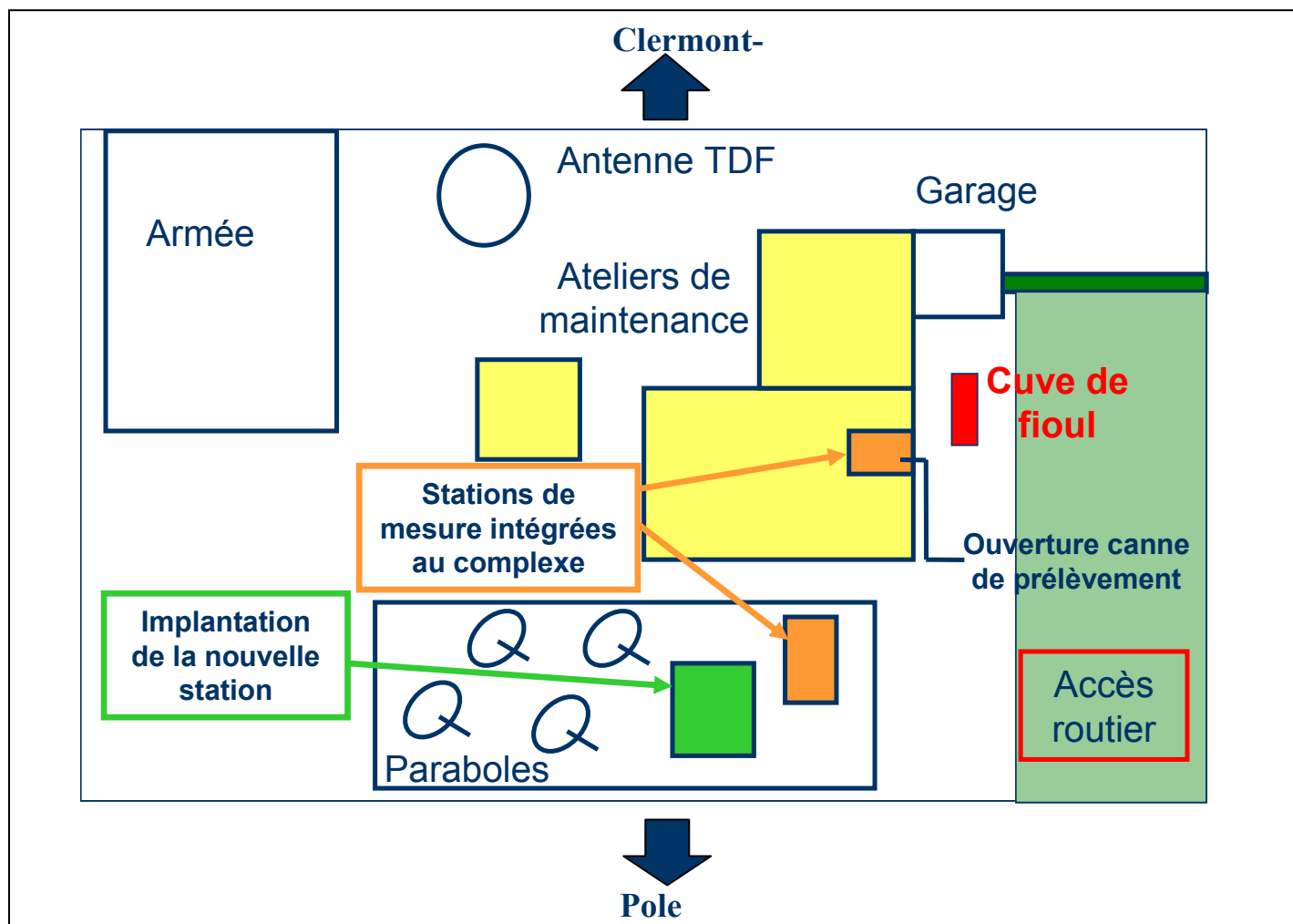
Les niveaux de composés carbonylés relevés sont relativement faibles, comparables aux concentrations observables sur une autre station du dispositif MERA à la même époque (station Tardière, Centre).

### **Conclusion :**

Le site lui-même présente des caractéristiques typiques d'une station de type rurale de fond. Les profils de pollution établis pour ce site montrent néanmoins l'existence d'une contamination très localisée en composés hydrocarbonés lourds, due à la présence d'une cuve de fioul. Il a été décidé de valider ce site pour la campagne de mesure, mais les instruments ne seront pas placés dans la station de mesure existante.

### **Installation du local**

Un abri équipé a été aménagé expressément pour la campagne. Il se situe sur un site décalé de la zone contaminée. L'endroit est bien ventilé, et fait face au sud du Puy de Dôme, côté opposé à l'emplacement de la ville de Clermont Ferrand et surplombant le pôle touristique (cf. figure A9-4). Ce site est également décalé par rapport à l'accès routier et ne devrait pas être influencé par les émissions des véhicules entrants et sortants du site.

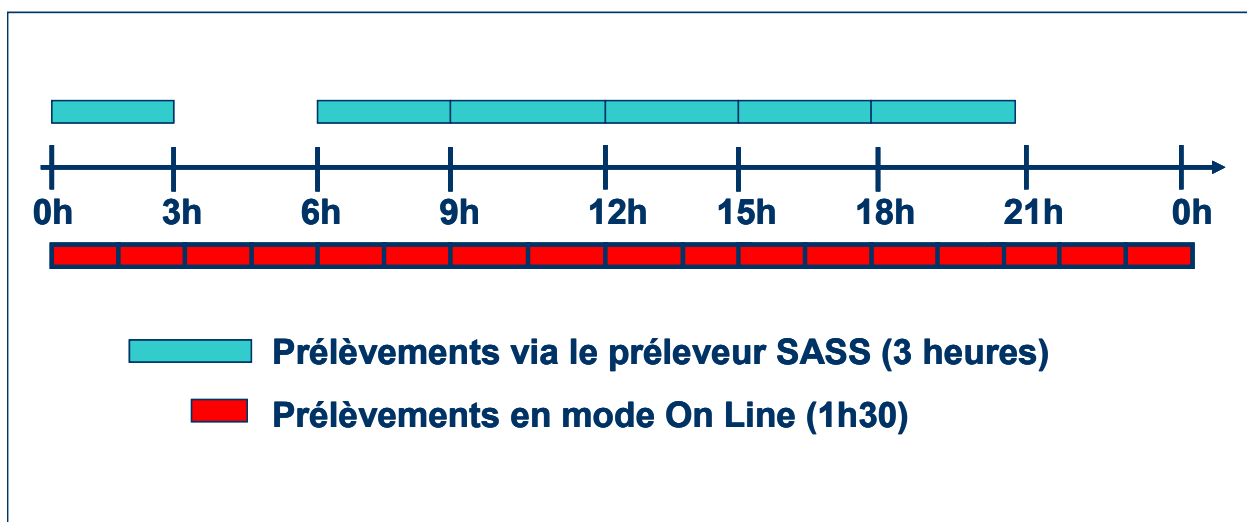


*Figure A9-4 : Implantation définitive de la station de mesure pour la durée de la campagne*

### **3. Mise en place et déroulement de la campagne**

#### **Plan de mesure**

Les prélèvements réalisés au moyen du préleveur SASS-TERA ont une durée de trois heures. Les prélèvements réalisés en mode on-line sont pour leur part basé sur un pas de 1h30. Nous avons donc calé les pas de prélèvement des deux systèmes suivant le chronogramme présenté figure A9-5. Ainsi, une comparaison entre les mesures des deux systèmes sera possible.



*Figure A9-5 : Chronogramme des séquences de prélèvements des deux systèmes utilisés*

### Déroulement de la campagne

Le dispositif on-line permettant la mesure des COV hydrocarbonés a été mis en place entre le 9 et le 13 septembre 2008 afin d'être opérationnel dès le début de la campagne le 17/09/08.

Des problèmes récurrents ont été rencontrés sur le dispositif de prélèvement en mode On Line (extinction du FID dus à un excès d'humidité dans les échantillons, coupures de courant, problèmes informatiques), entraînant des pertes régulières de données, puis l'arrêt complet du dispositif. Les données recueillies par le système de prélèvement en mode On Line sont donc fragmentaires. Peu de chromatogrammes ont été retenus, et nous ne disposons pas de mesures continues pour des périodes de 24h.

Le dispositif de prélèvement automatique commercialisé par la société TERA-Environnement permettant la programmation des échantillonnages des composés carbonylés et des terpènes, alcanes et aldéhydes lourds sur cartouches d'adsorbants a fonctionné de manière continue pendant l'ensemble de la campagne de mesure. Cependant, suite à un épisode de gel le 3 Octobre, de nombreux problèmes liés à des phénomènes de condensation d'eau liquide dans les cannes de prélèvements sont apparus. L'eau s'est donc infiltrée dans le système, entraînant la perte d'échantillons et endommageant le système.

#### **4. Résultats obtenus**

Compte tenu des nombreux problèmes rencontrés au cours de la campagne, peu de résultats sont disponibles concernant les mesures effectuées. Le paragraphe suivant présente donc une analyse succincte des niveaux observés lors de l'étude.

##### **Mesures des NMHCs au moyen du dispositif de mesure On line**

Compte tenu des difficultés techniques rencontrées sur site, le nombre de chromatogrammes exploitables a été relativement restreint et nous ne disposons pas de mesures continues pour des périodes de 24h. Par conséquent, l'étude des évolutions diurnes ne sera pas possible et nous nous limiterons à l'analyse des niveaux relevés. Le tableau A9-2 regroupe une comparaison des niveaux de concentration mesurés sur le site du Puy de Dôme avec les niveaux relevés dans le cadre du dispositif MERA (station de Peyrusse Vieille) au cours du mois de septembre 2008.

##### **Mesure des composés carbonylés**

###### **Niveaux relevés :**

L'analyse des prélèvements de composés carbonylés réalisés au cours de la campagne de mesure révèle des niveaux relativement bas pour ces composés. Une comparaison avec les niveaux relevés dans le cadre du dispositif MERA (station de Peyrusse Vieille) est présentée dans le tableau A9-3. On observe sur le site du Puy de Dôme des niveaux moyens inférieurs pour la plus grande part des composés. On relève toutefois plusieurs exceptions qui sont l'acétone, le méthylglyoxal, le butanal, et le benzaldéhyde ; plus présents sur le site du Puy de Dôme. Les composés relevés sur le site du Puy de Dôme semblent toutefois afficher une plus grande dispersion qu'à la station de Peyrusse Vieille. Ceci peut vraisemblablement être imputé au fait que nous avons pu observer ici des niveaux de concentrations évoluant au fil du temps, alors que les prélèvements sont réalisés sur le dispositif MERA de façon hebdomadaire à date et horaire fixes.

*Tableau A9-2 : Niveaux observés pour la mesure des 53 COV au moyen du dispositif On line lors de la campagne de mesure d'été au Puy de Dôme*

Composé	Mesures réalisées lors de la campagne, période du 17 au 27 Septembre 2008			Mesures réalisées sur la station MERA de Peyrusse Vieille, Septembre 2008		
	Concentration moyenne (ppt)	Concentration minimale (ppt)	Concentration maximale (ppt)	Concentration moyenne (ppt)	Concentration minimale (ppt)	Concentration maximale (ppt)
éthane	779	647	882	959	552	1446
éthylène	288	47	536	197	140	314
propane	358	242	477	362	119	589
propène	59	45	91	35	22	50
isobutane	67	37	111	57	18	116
acétylène	217	154	284	224	67	474
butane	108	72	183	97	28	183
trans-2-butène	12	7	54	<10	<10	<10
1-butène	21	14	30	15	11	24
isobutène	98	20	133	125	23	518
cis-2-butène	6	5	8	<10	<10	<10
2,2-diméthylpropane	nd	nd	nd	<10	<10	<10
isopentane	57	37	106	79	39	144
propyne	nd	nd	nd	26	14	48
pentane	23	10	51	45	22	95
1,3-butadiène	nd	nd	nd	<10	<10	<10
3-méthyl-1-butène	<10	<5	60	<10	<10	<10
trans-2-pentène	nd	nd	nd	<10	<10	<10
2-méthyl-2-butène	30	7	74	nd	nd	nd
1-pentène	32	16	48	nd	nd	nd
2-méthyl-1-butène	nd	nd	nd	nd	nd	nd
cis-2-pentène	<10	<5	34	<10	<10	<10
1-butyne	<10	<5	82	<10	<10	<10
isoprène	41	8	92	691	197	1738
2,2-diméthylbutane	59	14	131	10	10	11
cyclopentène	85	58	137	60	23	98
cyclopentane	52	41	63	nd	nd	nd
2,3-diméthylbutane	122	41	281	44	22	67
2-méthylpentane	54	21	82	43	18	85
3-méthylpentane	20	14	28	20	10	40
1-hexène	31	15	41	14	10	25
hexane	24	14	46	22	10	47
2,2-diméthylpentane	<10	<5	99	<10	<10	<10
2,4-diméthylpentane	25	12	42	<10	<10	<10
2,2,3-triméthylbutane	32	12	121	<10	<10	<10
benzène	90	64	275	52	19	90
3,3-diméthylpentane	78	13	183	<10	<10	<10
cyclohexane	19	14	26	33	12	63
2-méthylhexane	29	13	67	28	11	45
2,3-diméthylpentane	23	12	38	13	<10	18
isooctane	22	13	42	21	11	49
heptane	20	12	40	38	16	81
toluène	117	57	346	60	17	114
octane	17	12	26	<10	<10	<10
éthylbenzène	31	16	116	16	14	19
para + méta xylène	86	41	287	19	10	27
ortho xylène	32	14	95	<10	<10	<10
nonane	18	12	32	nd	nd	nd
1,3,5 triméthyl benzène	25	13	39	<10	<10	<10
1,2,4 triméthyl benzène	28	10	123	39	18	63
décane	13	8	35	nd	nd	nd
1,2,3 triméthyl benzène	28	11	134	<10	<10	<10



*Tableau A9-3 : Niveaux observés pour les composés carbonylés lors de la campagne de mesure d'été au Puy de Dôme*

Composé	Mesures réalisées lors de la campagne, période du 17 au 27 Septembre 2008			Mesures réalisées sur la station MERA de Peyrusse Vieille, Septembre 2008		
	Concentration moyenne (µg/m3)	Concentration minimale (µg/m3)	Concentration maximale (µg/m3)	Concentration moyenne (µg/m3)	Concentration minimale (µg/m3)	Concentration maximale (µg/m3)
méthanal (formaldéhyde)	1,470	0,088	4,020	2,780	0,032	8,310
éthanal (acétaldéhyde)	0,740	0,199	1,872	0,962	0,637	1,557
propanone (acétone)	3,454	0,389	6,646	2,578	0,047	3,703
propénal (acroléine)	0,132	0,132	0,132	0,052	0,052	0,052
propanal (propionaldéhyde)	0,179	0,067	0,417	0,135	0,058	0,329
3 buten-2-one (méthylvinylcétone)	0,045	0,045	0,045	0,068	0,053	0,088
Butenal	nd	0,000	0,000	non mesuré	non mesuré	non mesuré
2-butanone (éthylméthylcétone)	0,201	0,057	0,971	2,266	0,768	4,361
2-méthylpropénal (méthacroléine)	0,124	0,050	0,286	0,284	0,089	0,764
butanal (butyraldéhyde) coélué avec l'isobutanal	0,491	0,068	1,488	0,147	0,074	0,338
benzènecarbaldéhyde (benzaldéhyde)	0,143	0,075	0,270	0,051	0,043	0,058
éthanedial (glyoxal)	0,106	0,051	0,333	0,104	0,101	0,106
isopentanal	0,091	0,079	0,104	non mesuré	non mesuré	non mesuré
pentanal (valéraldéhyde) coélué avec l'o-tolualdéhyde	0,104	0,083	0,123	0,084	0,041	0,167
m+p Tolualdéhyde	nd	0,000	0,000	non mesuré	non mesuré	non mesuré
2-oxopropanal (méthylglyoxal)	0,431	0,073	1,445	0,223	0,060	0,349
2,5 diMéthyl Benzaldéhyde	nd	0,000	0,000	non mesuré	non mesuré	non mesuré
hexanal (hexaldéhyde)	0,178	0,081	0,563	0,214	0,100	0,438

### **Evolutions diurnes :**

Les composés ciblés connaissent une évolution diurne différente de celle que l'on aurait pu attendre. En effet, l'évolution typique associée aux composés d'origine biogénique ou photochimique présente un maximum en milieu d'après midi, après une évolution croissante tout au long de la journée. On observe en revanche sur le site du Puy de Dôme des pics aigus, se produisant en début de matinée (entre 6h et 9h) ou en fin de journée (entre 18h et 21h), comme le montre les figure A9-6 et figure A9-7 correspondant à deux journées types.

Un comportement de ce type serait d'avantage à mettre en relation avec l'évolution diurne de la couche limite atmosphérique (CLA), les pointes traduisant les moments où la hauteur de la CLA se situerait au niveau du site de mesure. Cette interprétation est cohérente si l'on considère l'altitude élevée du site de mesure choisi lors de cette campagne. En effet, la CLA connaît une évolution diurne cyclique caractéristique. Elle est ainsi plus basse la nuit, favorisant l'accumulation des polluants. Elle se délite au petit matin, provoquant la libération des polluants accumulés, ce qui est cohérent avec le pic observé de façon occasionnelle entre 6h et 9h. Elle se reforme ensuite au cours de la journée, accumulant de nouveau les polluants, et atteint une altitude moyenne de 1000m. Cette altitude est inférieure à celle du site de

mesure. Les composés présents dans la couche de mélange ne peuvent donc être mesurés. Ce n'est que lorsque la CLA atteint une altitude supérieure à 1500 m que des composés seront prélevés. L'altitude de la CLA s'élève progressivement au cours de la journée. On peut imaginer que lorsque celle-ci atteint l'altitude du site de mesure, une nouvelle pointe de composé pourrait apparaître, coïncidant avec le phénomène observé aux environs de 18h les 22 et 23 septembre.

Les résultats obtenus devraient donc être mis en relation avec les données météorologiques récoltées lors de la campagne. Ce n'est qu'alors qu'une réelle interprétation des données obtenues sera possible

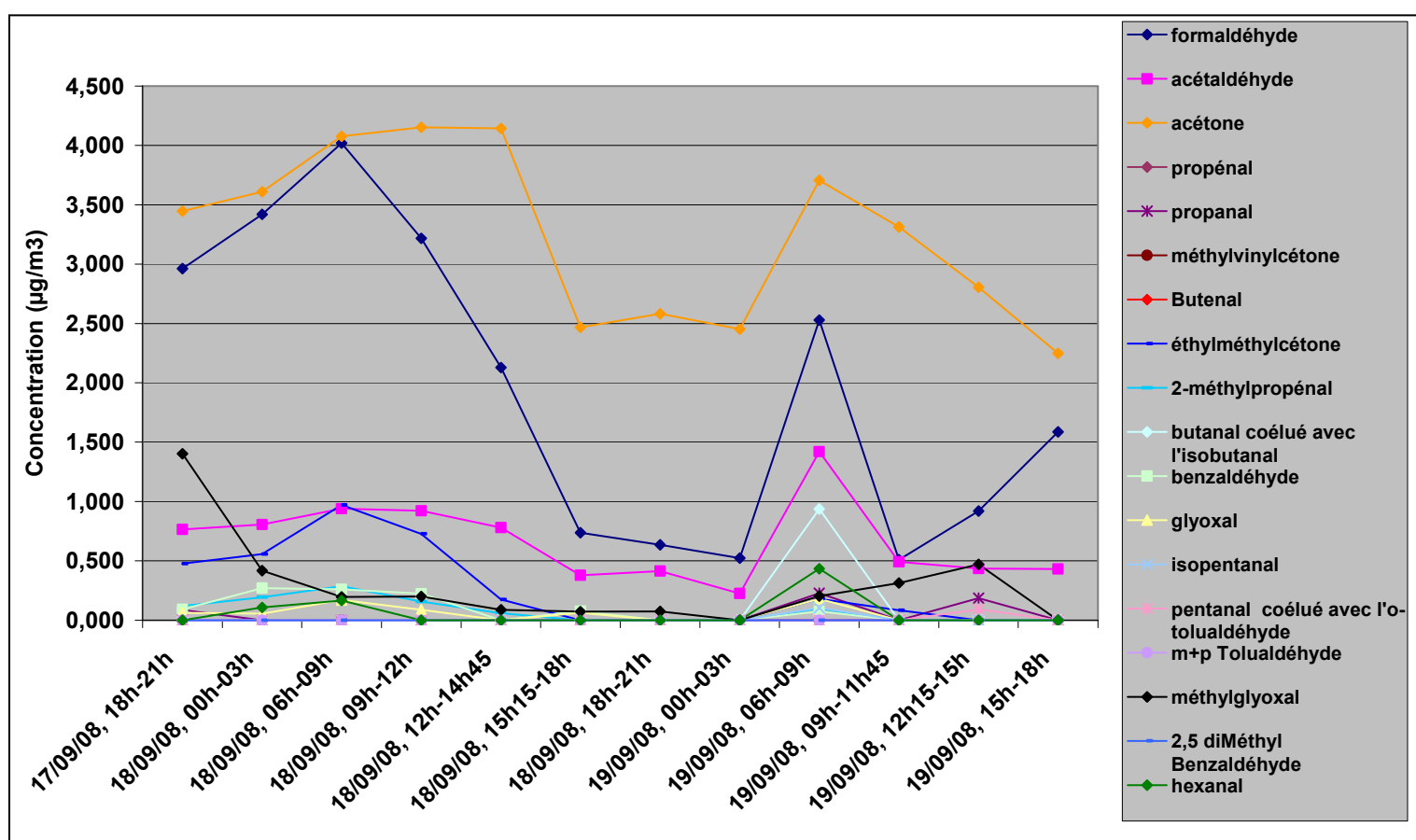


Figure A9-6 : Pointe de composés carbonylés observée le matin (6h à 9h), entre le 17 et le 19 septembre

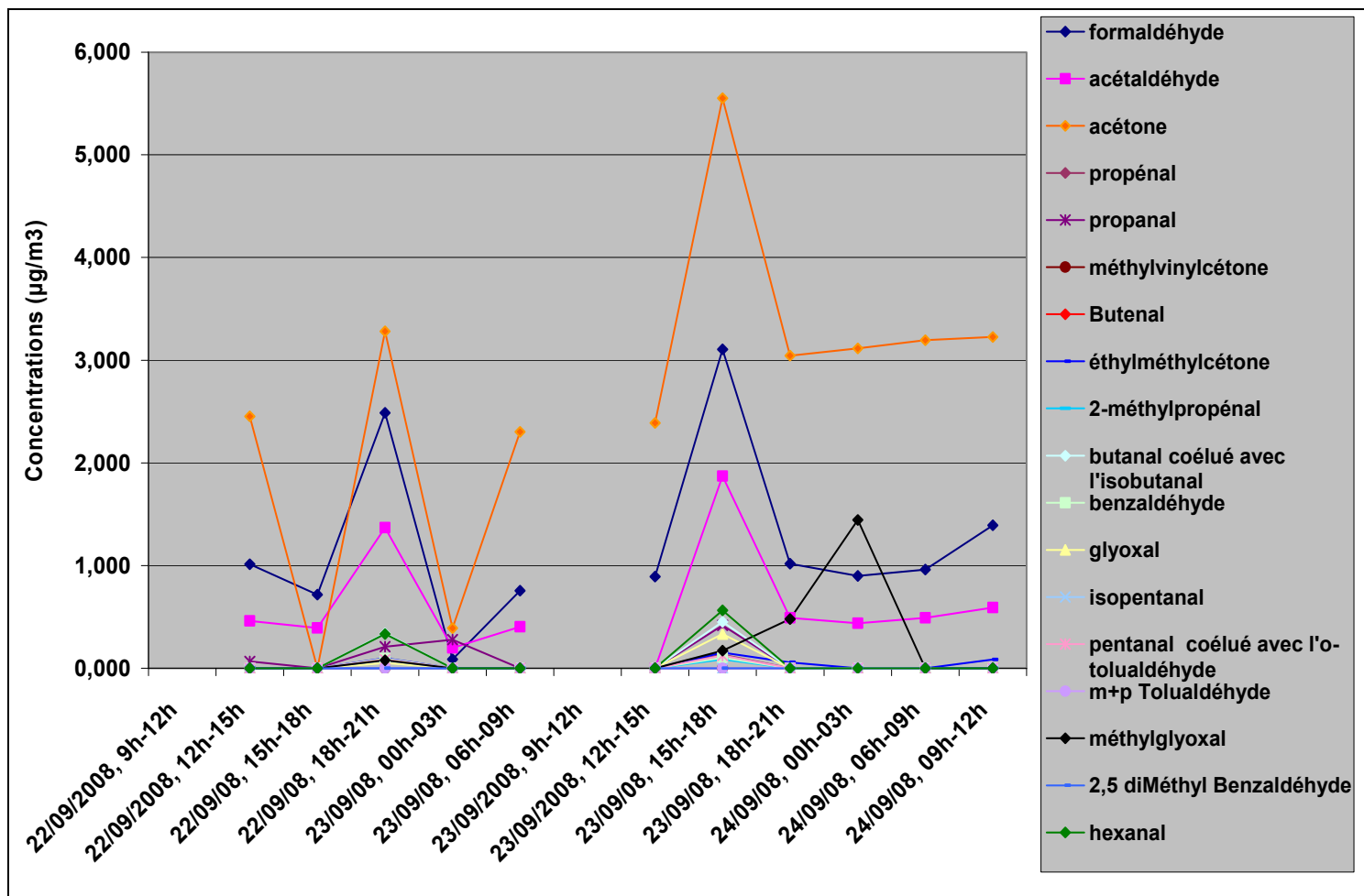


Figure A9-7 : Pointes de composés carbonyles observées en soirée ( $\approx 18h$ ), les 22 et 23 septembre 2008

### Mesure des composés carbonyles lourds, terpènes et alcanes linéaires lourds

#### Niveaux relevés :

Compte tenu du grand nombre d'échantillons récoltés et des difficultés rencontrées lors de l'analyse, toutes les cartouches ont été désorbées mais l'ensemble des chromatogrammes n'a pas pu être exploité. Un récapitulatif des niveaux de concentrations relevés est présentée dans le tableau A9-4. Ces composés n'étant pas mesurés en routine dans le cadre du dispositif MERA, aucune comparaison avec des mesures réalisées pendant la même période sur un site de fond ne peut être menée.

Les composés majoritairement observés sur le site sont les aldéhydes lourds et les alcanes lourds, bien que dans une moindre mesure pour ces derniers. Les niveaux observés

pour l'ensemble des composés sont globalement faibles, souvent à la limite des seuils de détection définis pour cette analyse. On observe ainsi généralement des niveaux inférieurs à 1µg/m<sup>3</sup> de composés.

Le maximum observé sur la période est de 535ppt, valeur obtenue pour le pentadécane. A noter que cette valeur est exceptionnelle au regard des résultats obtenus jusqu'à présent. Les autres valeurs extrêmes obtenues sont comprises entre 100 et 200ppt pour les composés majoritaires (toluène, hexanal, α-pinène, nonanal).

*Tableau A9-3 : Niveaux observés pour les composés carbonylés lourds, terpènes et alcanes linéaires lourds au cours de la campagne d'été au Puy de Dôme*

Composé	Mésures réalisées lors de la campagne, période du 17 au 27 Septembre 2008		
	Concentration moyenne (ppt)	Concentration minimale (ppt)	Concentration maximale (ppt)
toluène	67	10	180
hexanal	33	<5	164
heptanal	15	5	32
nonane	7	<5	17
α-pinène	21	6	127
camphène	26	<5	91
octanal	27	<5	106
β-pinène	6	<5	19
décane	6	<5	15
α-terpinène	11	<5	32
limonène	4	<5	16
γ-terpinène	5	<5	39
nonanal	35	9	166
undécane	9	<5	61
décanal	22	6	43
dodécane	7	<5	17
undécanal	10	<5	19
tridécane	15	<5	56
tétradécane	18	6	31
pentadécane	225	<5	535
hexadécane	13	<5	31

#### Evolution diurne :

Les variations diurnes observées sur la période diffèrent de celles observées pour les composés carbonylés (cf. figure A9-8).

Ce graphique montre la formation progressive de composés au cours de la journée, avec l'apparition d'un pic de composés, majoritairement des composés carbonylés, sur la période allant de 15h à 18h, avant de retomber à des valeurs faibles à nulles. Cette évolution est caractéristique d'une évolution de composés d'origine photochimique ou biogénique.

A la tombée de la nuit et tôt le matin, les composés majoritaires sont les alcanes lourds, composés d'origine essentiellement anthropique. Ceci est cohérent avec un surcroît d'activités humaines le matin et la nuit (chauffage et trafic routier), qui ne sont pas masquées par les phénomènes d'ordre photochimique.

Les résultats observés jusqu'à présent ne montrent pas de pic matinal ou tardif, tel que visualisé pour les composés carbonylés. Comme pour les composés carbonylés, une analyse des données au vu des données météorologiques collectées lors de la campagne pourrait s'avérer pertinente.

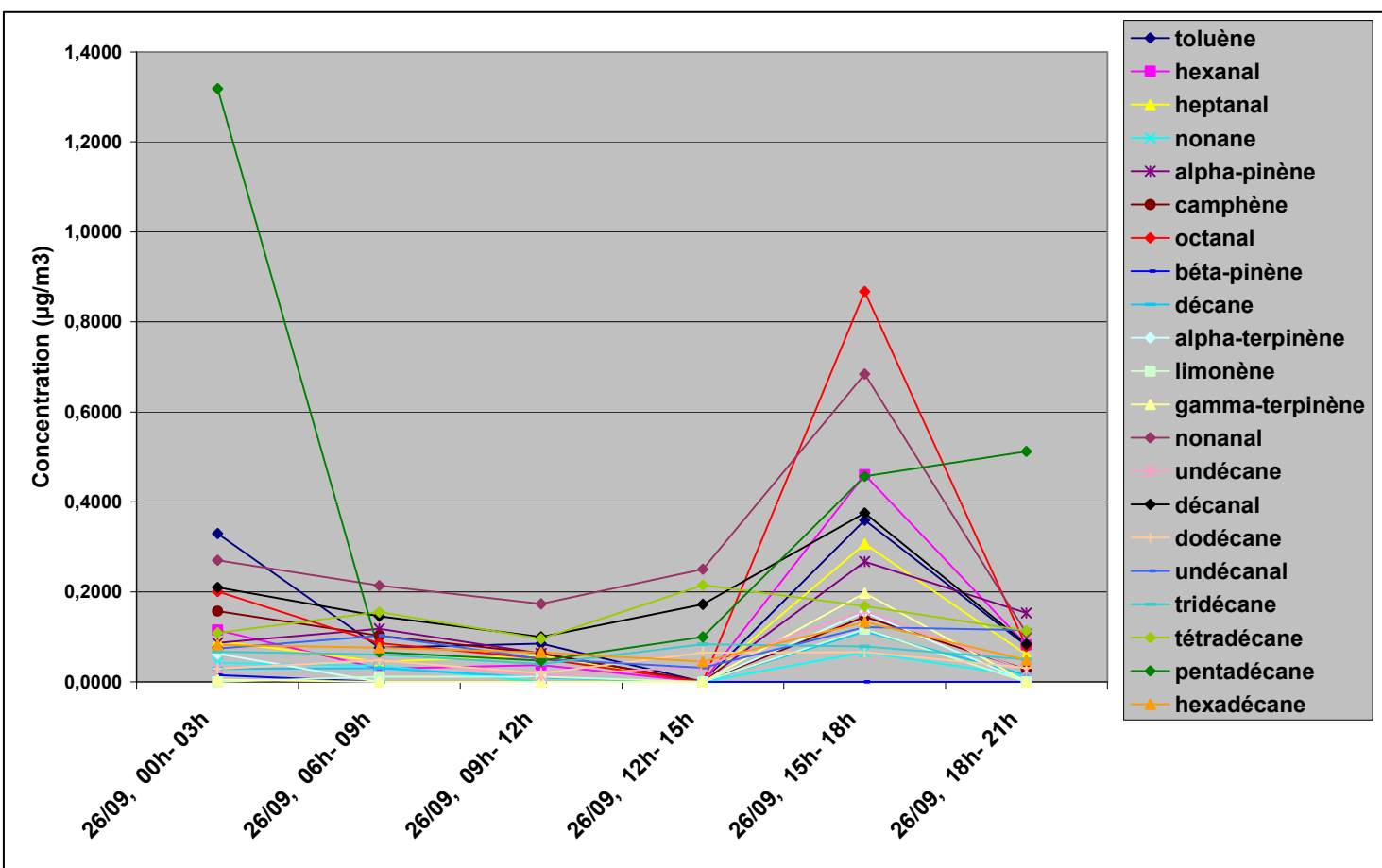


Figure A9-8 : Evolution diurne des terpènes, alcanes et aldéhydes lourds, le 26 septembre 2008

## **5. Bilan de la campagne d'été au Puy de Dôme**

Cette campagne de mesure, malgré une longue préparation, s'est finalement avérée peu concluante. Du fait des nombreux problèmes analytiques rencontrés, peu de données ont finalement été récoltées. Etant fort dispersées dans le temps, leur analyse s'avère difficile.

Ces problèmes peuvent être imputés pour l'essentiel à de mauvaises conditions météorologiques qu'il était difficile de prévoir : un taux d'humidité relative extrêmement important qui a finalement endommagé nos instruments, et des conditions quasi hivernales (froid, brume et périodes de gel).

Au vu des différents problèmes rencontrés, il nous a paru judicieux d'une part de modifier le site de mesure pour la campagne hivernale (le site MERA de Peyrusse-Vieille a alors été choisi) ; et d'autre part de réaliser une nouvelle campagne estivale, qui se situerait plus tôt dans la période afin de bénéficier de meilleures conditions climatiques.

**Annexe 10 :**

**Poster présenté lors du congrès EUROANALYSIS 2009**

**(Innsbruck, Autriche, 6-10 septembre 2009)**

## Development of a new analysis method to quantify low concentrations of biogenic and secondary VOC in remote areas

A. Detournay<sup>1,2,\*</sup>, N. Locoge<sup>1</sup>, T. Leonardis<sup>1</sup>, I. Fronval<sup>1</sup>, P. Kaluzny<sup>2</sup>, J.C. Galloo<sup>1</sup>

\*corresponding author: phone: (+0033)3 27 71 26 24; mail: [anais.detournay@hotmail.fr](mailto:anais.detournay@hotmail.fr)

1 : Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement, 941 rue Charles Bourseul, 59500 Douai, FRANCE

2 : TERA-ENVIRONNEMENT, 628 rue Charles De Gaulle, 38926 Crolles, FRANCE

### ABSTRACT:

Many prospective studies led especially in remote areas have shown that an important part of atmospheric photochemical reactions in those areas are underestimated. Further studies revealed that biogenic compounds and oxygenated compounds, such as monoterpenes or long chain carbonyl compounds, could contribute to these unexplained photochemical reactions. The study of this kind of compounds is therefore a priority. Still, no technique allows an efficient and simultaneous measurement for both of them. In order to complete this lack, an original analysis method has been developed. Based on active sampling / thermodesorption / GC analysis / MS-FID detection, it allows the measurement and quantification of 21 compounds; monoterpenes (such as limonene, camphene or  $\alpha$ -pinene), long chain carbonyl compounds (from n-hexanal to n-undecanal) and long chain alkanes (from n-octane to n-hexadecane).

Air is actively sampled onto a multi-adsorbent cartridge using the automatic sampler SyPAC, provided by the society TERA-Environnement. Various tests conducted in the lab have permitted to define the better sampling parameters, which include breakthrough volume, and impact of ozone and humidity.

Various tests have been led to define the best way to analyse chromatographically the targeted compound. The thermodesorption conditions (temperature, flow, split ratio, nature and temperature of the cryogenic trap), and the chromatographic temperature program were so optimised in order to prevent any depletion of the targeted compounds, and allow a good separation, with a high repeatability. A precise quantifying method has then been developed. It allows the quantification of each compound. The detection limits estimated for each one of them ranges between 5 and 10ppt. The double detection system used, including a FID and a MS detector, insure a correct identification of every compound.

This method has proved its efficiency during two measurement campaigns of one month length, in winter and summer 2009.



# Development of a new analysis method to quantify low concentrations of biogenic and secondary VOCs in remote areas

Anais DETOURNAY<sup>1,2\*</sup>, Nadine LOCOGE<sup>1</sup>, Thierry LEONARDIS<sup>1</sup>, Isabelle FRONVAL<sup>1</sup>, Pascal KALUZNY<sup>2</sup>, Jean-Claude GALLOO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>: Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement, 941 rue Charles Bourseul - 59500 Douai, France

<sup>2</sup>: TERA-Environnement Crolles, 628 rue Charles De Gaulle, 38926 Crolles Cedex , France

\*contact : [detournay@ensm-douai.fr](mailto:detournay@ensm-douai.fr) ; [pascal.kaluzny@tera-environnement.com](mailto:pascal.kaluzny@tera-environnement.com)



Many studies have demonstrated that biogenic compounds and oxygenated compounds could be deeply involved in the photochemical reactions occurring in remote areas. However, no method allowing their measurement exist yet.

In order to complete this lack, an original analysis method, based on active sampling, have been developed.

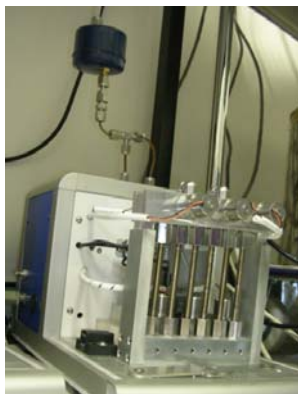
## Target compounds

(Pun B.K. 2002; Lewis C.W. 2004; Kleindienst T.E. 2007)

- Primary biogenic compounds : 6 monoterpens ( $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, Camphene, Limonene,  $\alpha$ -Terpinene,  $\gamma$ -Terpinene)
- Anthropic primary compounds : Linear alkanes from C9 to C16
- Secondary compounds : Carbonyls compounds from C6 to C11

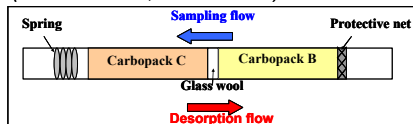
## Determination of the sampling method

### 1. Sampling dispositive : the automatic sampler SyPAC, from TERA

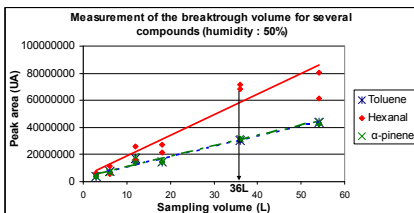


### 2. Choice of the adsorbent

(Yassaa N. 2001; Wu C.H. 2003)

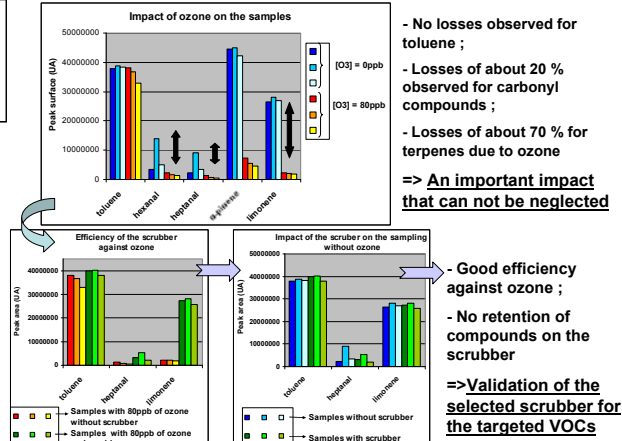


### 3. Evaluation of the breakthrough volume :



No breakthrough observed for volumes up to 54 L. Safe sampling volume of 36L fixed.

### 4. Influence of ozone and validation of commercial manganese oxide scrubber (MEGATEC)



## Development of the analytical process :

The samples collected are analyzed by thermodesorption (GERSTEL injector TDS-G) coupled with a gaseous chromatography system. A double detection system, including a FID and a mass spectrometer allows both a correct identification of every single peak and a good quantification of each measured compound.

Different parameters have then been set up in order to improve the measurement quality.

### 1. Improvement of the injection parameters :

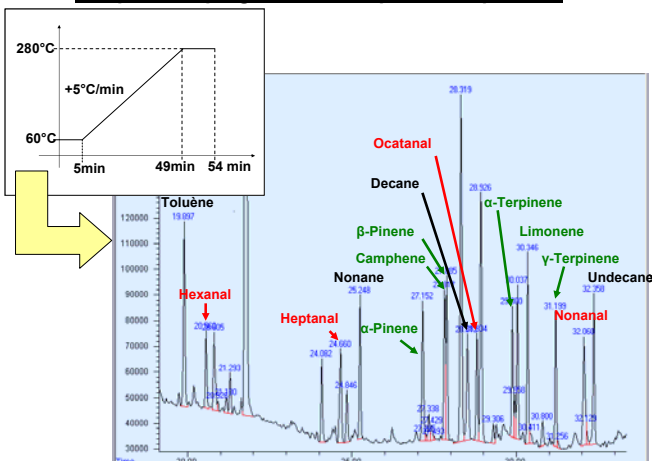
Various tests has allowed us to determine optimized injection parameters .

**Step 1 :** the cartridge is heated at 300°C during 10 min, with a heating rate of 60°C.min<sup>-1</sup>

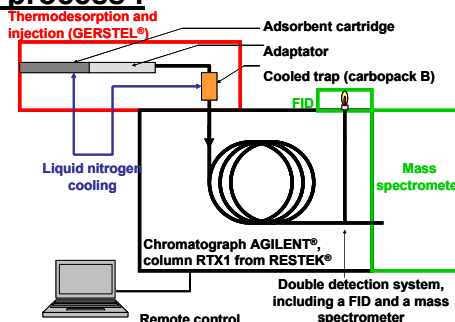
**Step 2 :** Transfer of the desorbed compounds by a heated (280°C) fused silica line to the trap, cooled down at 10°C by liquid nitrogen

**Step 3 :** The trap is then heated to 300°C during 10 minutes, with a heating rate of 12°C.s<sup>-1</sup>, allowing a quick injection of the whole sample into the chromatograph, with a 7,4 split ratio.

### 2. Temperature program and compounds separation



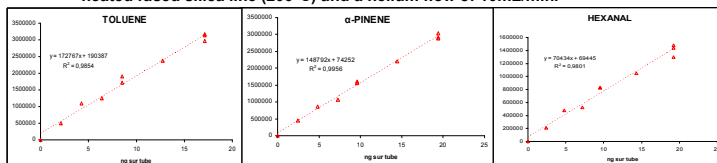
Chromatogram obtained for the analysis of a conditioned cartridge (about 10ng of each compound)



### 3. Calibration method

Calibration is done by analyzing known masses of each compounds loaded on conditioned cartridges.

Standard solutions containing each measured compound have been gravimetrically prepared by diluting pure compounds (purity above 99,5%) into cyclohexan. A 1µl aliquot of each standard solution is vaporized in a heated injector at 200°C. The gaseous mixture is then transferred to the cartridge, using a heated fused silica line (200°C) and a helium flow of 10mL/min.



### 4. Measure efficiency

	[compounds](ppt for a volume of 36L)	Standard deviation (%)	Detection limit for a sample of 36L (ppt)
Toluène	157,69	7,41	4
Heptanal	104,22	21,13	5
Octanal	92,68	15,40	5
$\alpha$ -pinene	88,69	9,77	4
Limonene	88,52	10,73	5
Nonane	80,81	5,92	4
Dodecane	62,14	4,85	6
Tridecane	57,94	6,92	6

This method allows a good repeatability and low limit detection for the targeted compounds.

It is therefore compatible with levels usually observed for those VOCs in remote areas.

## CONCLUSION :

- Samples of 36L (sampling flux of 200mL/min during 3hours) are actively collected onto adsorbent cartridges
- The analysis method specifically developed allows the identification and the quantification of all the targeted compounds, with a good repeatability (Standard deviation of about 10% for most of the compounds), and detection limits of about 5 ppt.
- This method have proved its efficiency during two measurement campaigns, in February 2009 and June 2009.



**Annexe 11 :**

**Article publié à l'issue de la conférence AIR POLLUTION 2009**

**(Tallin, Estonie, 21-23 Juillet 2009)**

# Measurement of NMHCs and Oxygenated VOCs as potential precursors for SOAs at a remote site

A. Detournay<sup>1,2</sup>, N. Locoge<sup>1</sup>, S. Sauvage<sup>1</sup>, P. Coddeville<sup>1</sup>, P. Kaluzny<sup>2</sup>

1 : Ecole des Mines de Douai, 941 rue Charles Bourseul, 59500 DOUAI

2 : TERA-Environnement, 628 rue Charles De Gaulle, 38926 CROLLES

## Abstract

In order to determine SOAs precursors and further understand of the mechanisms leading to their formation, an important measurement campaign has been set up during Marsh 2009, in the remote site of Peyrusse-Vieille (France). Our part in this campaign was to insure a constant monitoring of various compounds, supposed precursors for SOAs (among them monoterpenes, long chain carbonyl compounds and long chain alkanes) or known tracers for primary and secondary sources (NMHCs from C2 to C10 and carbonyl compounds from C1 to C6). 87 compounds were then measured. The results show low concentrations for every measured compound. The analysis of their daily variation has allowed the underlining of different kind of sources that influence the site: local anthropic and biogenic sources, remote sources (mechanism of vertical transport in the troposphere) and secondary sources.

*Keywords: remote area, VOCs monitoring, monoterpenes, long chain carbonyl compounds, long chain alkanes*

## 1 Introduction

Secondary Organic Aerosols (SOAs) has been found to affect visibility, climate (Malm W.C. 2004) ecology, and human health (Samet J.M. 2000). Because of these impacts and their supposed implication in the oxidative phenomenon in the

troposphere, the study of SOAs has recently become a priority. Still, little is known about their precursors, sources and chemistry, and no real data base exists concerning particulate matter.

In order to characterise precisely those particles and their precursors, an important measurement campaign, EUSAAR (European Supersites for Atmospheric Aerosols Research), has been set up. It includes a winter measurement campaign, from February the 27<sup>th</sup> to March the 26<sup>th</sup>, at the remote site of Peyrusse-Vieille (France). Our part in this campaign would be the measurement of several VOCs (Volatile Organic Compounds), supposed precursors of SOAs or tracers for emission sources.

Recent modelling studies (Morris R.E. 2006) have shown that SOAs levels in their studied area are under-predicted by current air quality systems from late spring to early fall. Further studies (Pun B.K. 2002; Lewis C.W. 2004; Kleindienst T.E. 2007) have identified SOAs issued from biogenic VOCs and biomass burning as major contributor to this unexplained SOA. Biogenic compounds, such as monoterpenes, long chain alkanes and long chain carbonyl compounds, are thus suspected to be precursors for SOAs. An original analysis method, based on active sampling onto multisorbent cartridges and thermodesorption coupled with GC analysis, has been developed.

In order to characterise the chemical context of formation for SOAs, the monitoring of 51 VOCs, considered as precursors of ozone in troposphere or tracers of various emission sources, has also been performed, using an on-line device. Various carbonyl compounds, considered as residual products of photochemical reactions and therefore used as tracers for aged air masses, has also been measured through active sampling upon cartridges impregnated with DNPH.

This work presents a descriptive analysis of the first results obtained at the end of the campaign. The large variety of compounds measured allowed the constitution of an important data-set, including both primary and secondary compounds which present a real interest. A study of the daily variation of each measured compound will allow us to underline the various sources that influence the measurement site.

## **1 Material and method**

### **1.1 Site description**

The field campaign was performed at the remote site of Peyrusse-Vieille (Gers, south west of France – 00°10'47N, 43°37'49W), a measurement station created by the ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie) as part of the MERA (MEsure des Retonbées Atmospherique) background air pollution monitoring program. This remote site is distant from every kind of industry and highway; the nearest city, Auch (22 000 inhabitants), is located 70km away (NE). This supersite has been strongly equipped (measurement of ozone, NO<sub>x</sub>, PM10 and twice-weekly sampling of VOCs and carbonyls compounds; and measurement of meteorological parameters – wind direction and wind speed, rain intensity, relative humidity and sunlight intensity).

### **1.2 Measurement of C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> NMHCs**

51 NMHCs, from C<sub>2</sub> to C<sub>10</sub>, were collected and analysed with a preconcentrating system (UNITY II, Markes) coupled with a Gas Chromatography/FID system (Agilent, 7890A).

Air samples of 750mL are collected on a trap composed of carbopack B, carbopack X, carbosieve SIII; cooled to -30°C with Pelletier elements. The samples were previously dried with a permeable Nafion<sup>®</sup> (Perma Pure). The compounds are then quickly thermodesorbed and injected onto the gas chromatograph. A bi-dimensional system, composed of a CP Sil 5CB column and a Plot Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> column, allows an optimal separation of the compound. The detection is performed by two FIDs with detection limits of about 10ppt for a majority of compounds.

Quantification was realised using a 29 VOC certified standard mixture (NPL standard, cylinder number: D6 1682). Additional compounds response coefficients' were calculated using the Effective Carbon Number method (Badol C. 2004).

### **1.3 Measurement of C6-C16 hydrocarbons**

#### **2.3.1 Samples collection:**

allowing a strict regulation of sampling flux. For preconcentration, we use a multi-bed adsorbent tube composed of Carbopack C and Carbopack B in equal proportions (Perkin-Elmer, carbotrap™ 202). Actually, some studies (Yassaa N. 2001; Wu C.H. 2003) have demonstrated that those adsorbents show a good efficiency for polar compounds.

Neither scrubber nor dryer system are used prior the sampling. As very low levels of ozone are usually observed in winter; and studies (Cerqueira M.A. 2003) have shown that losses of about 10% can be observed due to ozone, we can so consider that eventual losses due to ozone would not be significant.

The sampling tubes are tightly closed and stored at ambient temperature after sampling.

### 2.3.2 Analytical process:

Samples are analysed by thermo-desorption (GERSTEL injector TDS-G), coupled with a GC system (Agilent 6890N).

The cartridges are thermodesorbed at 300°C and injected into the GC with a split ratio of 7,4. Compound separation is performed by a RTX-1 column from Restek. A double system detection, composed of a mass spectrometer (Agilent 597S) and a FID, allows the detection of each compound. Detection limits associated to this system are ranged between 5ppt and 10 ppt.

### 2.3.3 Calibration method:

Calibration is done by analysing known masses of each compounds loaded on conditioned cartridges.

Standard solutions containing each measured compound have been gravimetrically prepared by diluting pure compounds (purity above 99,5%, purchased from various providers) into cyclohexan. A 1µl aliquot of each standard solution is vaporised in a heated injector at 300°C.

## 1.1 Measurement of carbonyls compounds:

Air samples of 180 L (sampling flow of 1L.min<sup>-1</sup> during three hours) are sampled onto DNPH-Silica cartridges SEP-PAK (purchased from WATERS), using the automatic sampler SyPAC

previously described. The cartridges are stored at 4°C, before and after the sampling, and analysed within the 25 following days.

The cartridges are first eluted with 3mL of acetonitrile. 20 µL of the eluate is then injected into a HPLC system (WATERS-2695). The compounds separation is performed using a Restek ultra C18, 250 x 4,6 mm column. A UV detector calibrated at 360nm allows the detection of each compound. Calibration is made by the analysis of a standard mixture purchased from SUPELCO. 18 compounds are quantified this way. Detection limits encountered are about 0,05 µg/m<sup>3</sup>.

## 1 Results and discussion

### 1.1 Implementation of field campaign:

The measurement campaign started on the 25<sup>th</sup> of February. We observed a working rate of 81,7% for the whole system.

For biogenic compounds and secondary compounds, 6 samples of 3 hours were collected a day: 5 diurnal samples, from 6:00 to 21:00, plus a nocturnal sampling, from 00:00 to 3:00. Considering our first results, this plan has afterward been adjusted. An additional sampling has then been performed from 21:00 to 00:00 during the last week of the campaign. As the on-line system allows the collection of samples every 90 min, we then obtain the chronogram presented figure 1.

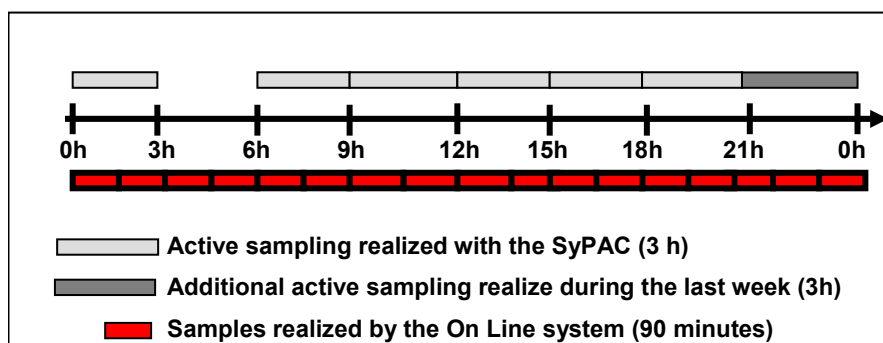


Figure 1: Chronogram of the samples realized throughout the campaign

At the end of the campaign, 379 acquired chromatograms on the on-line system, 169 samples of carbonyl compounds and 182



samples on adsorbent tubes. A total of 87 compounds were monitored (cf. table 1 and 2).

**Table 1: Carbonyl compounds and long chain compounds :**

	<b>Median (ppt)</b>	<b>max (ppt)</b>		<b>Median (ppt)</b>	<b>max (ppt)</b>
formaldehyde	430	2858	decane	9	25
acetaldehyde	236	1293	undecane	<5	10
acetone	413	2534	dodecane	13	17
acroleine	<25	59	tridecane	<5	10
propanal	<25	567	tetradecane	10	36
methylvinylketone	<15	60	pentadecane	<5	33
Butenal	<15	18	hexadecane	<5	12
ethylmethylketone	63	418	heptanal	<5	9
methacroleine	<15	34	octanal	<5	<5
butanal	<25	169	nonanal	22	117
benzaldehyde	<15	126	decanal	<5	7
glyoxal	<15	327	undecanal	8	67
isopentanal	<20	182	alpha-pinene	<5	<5
pentanal coelued with o- tolualdehyde	<20	111	camphene	<5	22
			beta-pinene	<5	<5
m+p tolualdehyde	<25	<25	alpha-terpinene	<5	13
methylglyoxal	<25	282	limonene	<5	31
2,5 dimethyl benzaldehyde	<25	<25	gamma- terpinene	<5	11
hexanal	15	187			

Concerning carbonyl compounds and long chain compounds, very low levels are observed, with a median value lower than the detection limits for a majority of them. Those results are coherent with the levels usually measured in remote areas during winter (Sauvage S. 2009).

Very low levels of NMHCs are observed. Compounds from C<sub>2</sub> to C<sub>5</sub> are presents at highest levels. This is also coherent with the concentration usually observed for those compounds at remote areas.

**Table 2 : VOCs monitored by the on-line system :**

	<b>Median (ppt)</b>	<b>max (ppt)</b>		<b>Median (ppt)</b>	<b>max (ppt)</b>
ethane	1918	2977	2-2 dimethylbutane	26	74
ethylene	493	3995	cyclopentane	27	69
propane	817	1761	2 methyl pentane	47	147
propene	117	836	3 methyl pentane	34	73
acetylene	137	317	1 hexene	30	99
isobutane	337	1533	hexane	22	60
butane	295	848	2-2 dimethylpentane	12	13
trans-2-butene	32	46	2-4 dimethylpentane	22	136
1-butene	27	131	2-2-3 trimethylbutane	19	37
isobutene	97	281	benzene	195	601
cis-2-butene	ND	ND	cyclohexane	28	323
2,2- imethylpropane	ND	ND	2 methylhexane	17	265
isopentane	45	187	2-3 dimethylpentane	21	753
pentane	25	116	isooctane	12	38
propyne	ND	ND	heptane	15	70
1,3-butadiene	35	122	toluene	123	418
methyl-1-butene	ND	ND	octane	13	54
cyclopentene	312	866	ethylbenzene	24	108
methyl-2-butene	101	101	para + méta xylène	61	176
rans-2-pentene	ND	ND	o xylene	31	130
1-pentene	23	26	nonane	23	190
cis-2-pentene	ND	ND	1,3,5 trimethylbenzene	29	133
2,2- dimethylbutane	ND	ND	1,2,4 trimethylbenzene	22	249
1-butyne	ND	ND	1,2,3 trimethylbenzene	35	254
isoprene	34	64			

### 1.1 Meteorological data:

The analysis of the meteorological data collected throughout the campaign reveals a constant evolution of the meteorological conditions (cf. table 3). The weather thus evolves from strong winter-type conditions (low sun radiance, strong humidity, coldness and rain – week 1) to early spring (higher sun radiance, lower humidity and higher temperature – week 4).

		Week 1			Week 4		
		Mean :	min :	max :	Mean :	Min :	Max :
Température	°C	9,1	2,5	16,6	10,9	2,2	22,4
Relative Humidity	%	71,7	27,4	100,0	53,0	22,5	100,0
Sun Intensity	W/m2	77,4	8,0	388,0	134,3	8,0	488,0

Table 3: Meteorological data obtained during week 1 and week 4

A distinction can be made between the beginning of the campaign (week 1) and its end (week 4). The analysis of our results will therefore focus on these two weeks.

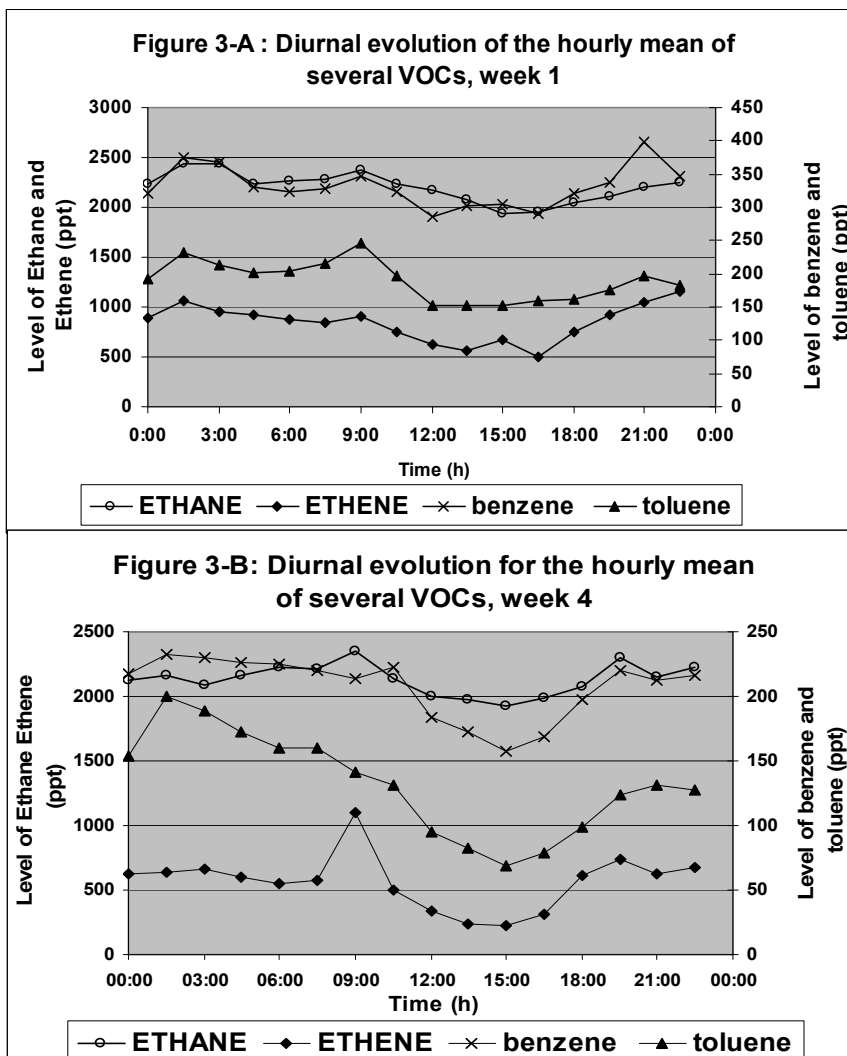
### 3.3. Analysis of diurnal variations

#### 3.3.1 Influence of remote sources, through vertical transfer mechanism

Figures 3-A and 3-B show the mean concentrations observed for selected NMHCs measured through the on-line system, calculated for each daily samples, respectively during weeks 1 and 4. For both weeks, we can observe that the measured compounds show a diurnal evolution generally observed for VOC associated with remote sources (Hakola H. 2003), with lower concentrations during the day and highest level at night. This reveals an evolution linked to the dynamic of the atmospheric boundary layer: highest levels are observed at night, when the boundary layer is close to the ground, which implies a lower dilution of VOCs in the atmosphere. During the day, the boundary layer's height increases, leading to lower levels of compounds. The same kind of evolution can be observed for most of the NMHCs measured.

#### 3.3.2 Influence of a local anthropic source

During week 1, some compounds display an early peak around 9:00, visible for all compounds presented figure 3-A. It can be associated to the presence of local emissions sources. During week 4, if this peak is still observable for some compounds (Ethane and Ethene, figure 3-B), others, like benzene and toluene, no more display this early phenomenon. This leads us to conclude to the existence of at least 2 different local anthropic sources.



The improvement of meteorological conditions between week 1 and week 4 can probably explain the differences observed for the diurnal evolution of Benzene and Toluene during these two weeks. Actually, both are known products of combustion processes; they can then be emitted by the use of domestic heating. A decrease of this local anthropic source, related to the improving of meteorological conditions during week 4 could then explain the different behaviour for those compounds. Complementary studies

would be needed to confirm this hypothesis, and precisely identify the different anthropic sources.

### 3.3.3 Local biogenic influences:

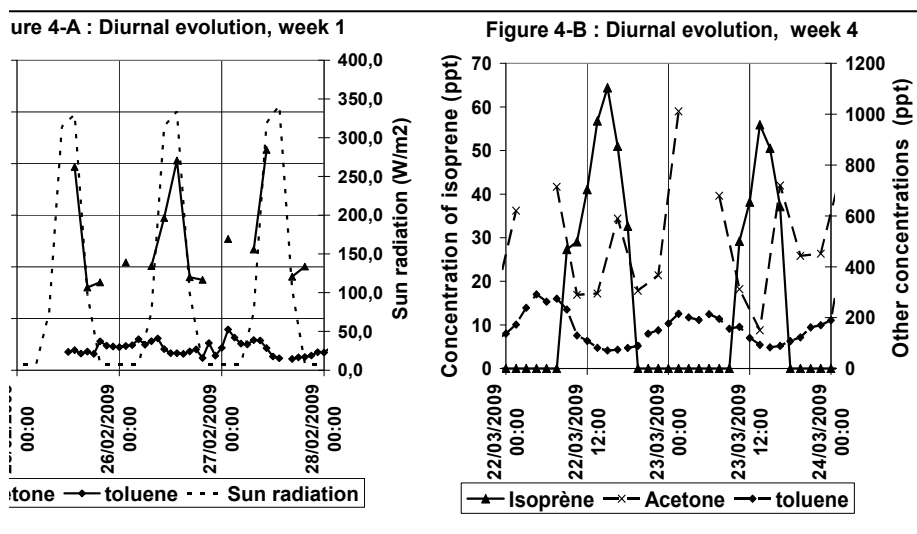
During week 4, a peak of isoprene is observed (cf. figure 4-B), whereas this compound hasn't be detected during week 1. Actually, isoprene, being a biogenic compound, is usually not produced in winter. During week 4, with the better weather conditions, vegetal begins to grow up, and isoprene is emitted. The diurnal evolution displayed by this compound is characteristic of biogenic emission, with a highest level at 12:00 each day, during the maximum of sun radiation, and no emission at night (cf. figure 4-B).

### 3.3.4 Secondary compounds emissions:

Carbonyl compounds display a diurnal evolution strongly related to meteorological conditions. During week 1, we observed important levels of carbonyl compounds during the day and lower concentrations during the night. A relatively important diurnal peak (level superior ro 2ppb for acetone), observed between 12:00 and 15: 00, coincides with the maximum of solar irradiation (figure 4-A). This differs from the observation previously made for primary compounds and linked to the dynamic of the boundary layer (cf. evolution of toluene, figure 4-A), and indicates the apparition of new sources, strongly related to solar irradiation. This phenomenon could be related to secondary sources (result of photochemical processes occurring on an air mass with an initial high VOC conentr tion), or, as acetone is known to be emitted directly by plants, to the existence of a local biogenic source.

During week 4, we observed lowest level during the day and highest concentrations during the night; however, those concentrations are not significantly different from the levels observed at night, during week 1. A quite similar diurnal variation can be observed for primary compounds, such as toluene (figure 4-B). This kind of evolution can be linked to the dynamic of the boundary layer. Nevertheless, a small peak can be observed for acetone between 15:00 and 18:00. It doesn't coincide with the maximum of sun radiation anymore, but occurs slightly afterwards.

We can then imagine that this peak is related with the arrival on the site of an air mass that has undergone photochemical reactivity while transported, and is mixed with local emissions.



### 3.3.5 Long chain alkanes, long chain carbonyl compounds and monoterpenes:

Very low levels have been observed for those compounds throughout the campaign, which is coherent for biogenic and secondary compounds. As the analysis of all the samples collected during the campaign is not over, we can not yet comment the diurnal evolution of these compounds.

### Conclusion

This work has permitted to underline various emission sources that influence the measurement site by analysing the diurnal variation of the majoritary compounds encountered.

This winter campaign will be followed by a summer campaign, from June the 15<sup>th</sup> to July the 16<sup>th</sup>, which will allow us to complete our data set. The results collected during both campaign will then be analysed with source apportionment modelling (e.g. PMF modelling) in order to further evaluate the importance of each kind of source underlined in this article, and especially the importance

of primary source against secondary sources, during winter and summer.

## **Acknowledgments**

We are grateful to Mr. Thierry Leonardis, Ms. Laurence Depelchin and Ms. Isabelle Fronval for their precious help during the whole campaign, during the analysis of the collected samples, and even after. A special thank to the technical team of ORAMIP, for their support and their help during our installation at Peyrusse-Vieille.

## **Bibliography**

Badol C. et al. (2004). "An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis." Analytical and Bioanalytical Chemistry **378**.

Carqueira M.A. et al. (2003). "Volatile organic compounds in rural atmospheres of central Portugal." the Science of the Total Environment **313**

Hakola H. et al. (2003). "Seasonal variation of VOC concentrations above a boreal coniferous forest " Atmos. Env. **37**.

Kleindienst T.E. et al. (2007). "Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southern US location." Atmospheric Environment **41**

Lewis C.W. et al. (2004). "Radiocarbon measurement of the biogenic contribution to summertime PM-2,5 ambient aerosol in Nashville, TN." Atmospheric Environment **38**

Malm W.C. et al. (2004). "Spatial and monthly trends in speciated fine particle concentration in the United States." Journal of Geophysical Research **109**.

Morris R.E. et al. Tesche T.W., Tonnesen G., Boylan J., Brewer P. (2006). "Model sensitivity evaluation for organic carbon using two multi pollutant air quality models that simulate regional haze in the southern United States." Atmospheric Environment **40**

Pun B.K. et al. (2002). "Contribution of Biogenic Emissions to the Formation of Ozone and Particulate Matter in the Eastern United States." Environ. Sci. Technol. **36**(16): 3586-3596.

Samet J.M. et al. (2000). "Fine Particulate Air Pollution and Mortality in 20 U.S. Cities, 1987–1994." The New England journal of Medicine **343**: 1742-1749.

Sauvage S. et al. (2009). "Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas " Atmospheric Environment **43**

Wu C.H. et al. (2003). "Measurement of toxic volatile organic compounds in indoor air of semi-conductors foundries using multisorbent adsorption/thermal desorption coupled with GC/MS." Journal of chromatography A **996**

Yassaa N. et al. Meklati B.Y., Brancaleoni E., Frattoni M., Ciccioli P. (2001). "Polar and non-polar volatile organic compounds (VOCs) in urban algerians and saharian sites of Algeria." Atmospheric Environment **35**