N° d'ordre : 41073

MINES DOUAI **UNIVERSITE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

THESE

présentée en vue
d'obtenir le grade de

DOCTEUR

En Chimie

Spécialité : Optique et Laser, Physicochimie, Atmosphère

par

Vincent CRENN

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

Caractérisation physico-chimique de la matière organique présente dans les particules fines d'une zone urbaine sous influence industrielle

Soutenue le 7 mars 2013 devant le jury d'examen :

Rapporteur	Jean-Luc BESOMBES, Pr, LCME, Université de Savoie
Rapporteur	Jean SCIARE, CR HdR, LSCE, Institut Pierre Simon Laplace
Président	Gilles BERGAMETTI, Pr, LISA, Université Paris Est Créteil
Directeur de thèse	Denis PETITPREZ, Pr, PC2A, Université de Lille
Co-directrice de thèse	Véronique RIFFAULT, MA HdR, Mines Douai

Laboratoire(s) d'accueil : Département Chimie et Environnement des Mines Douai

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

Remerciements

La rédaction des remerciements est très particulière car les scientifiques survolent très rapidement cette partie tandis que d'autres personnes commencent par ces quelques lignes et enfin d'autres ne vont pas plus loin. Aussi, j'espère ne froisser personne par un oubli ou une tournure de phrase sous peine de quelques remontrances !

Tout d'abord, je souhaite remercier Jean-Claude Galloo, chef du département Chimie et Environnement de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai, et Patrice Coddeville, son successeur, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire pour réaliser ces travaux dans de bonnes conditions de travail et de m'avoir permis de m'impliquer dans la vie du laboratoire par l'encadrement de travaux pratiques et ma participation au CHS.

Je remercie vivement Denis Petitprez du PC2A de l'Université de Lille 1 d'avoir dirigé ces 3 années de recherche, de l'intérêt porté à mon travail et de m'avoir permis un temps de délaisser les campagnes de terrain pour les études de laboratoire. Merci pour tes conseils et ta gentillesse.

Mes plus forts remerciements vont à Véronique Riffault, encadrante de thèse, sans qui ce travail n'aurait peut-être pas abouti aussi rapidement. Je t'exprime toute ma reconnaissance pour ton expertise scientifique, le temps passé à mes côtés sur le terrain ou lors de congrés mais surtout le temps libre pris pour la relecture du manuscrit. Il faut dormir un peu ! Ce fut un véritable plaisir de travailler avec toi et de te côtoyer au quotidien pendant ces 3 années. Je retiendrai ta gentillesse, ta disponibilité, ton écoute, c'était très agréable de trouver un bureau ouvert ! Merci énormément.

J'adresse ma profonde gratitude à Jean Sciare et à Jean-Luc Besombes de m'avoir fait l'honneur de rapporter ce travail et pour leurs regards critiques. Je tiens également à remercier Gilles Bergametti d'avoir présidé mon jury de thèse et pour le temps pris à examiner ce travail.

Je tiens à remercier également Giovanni Mirivel qui a joué temporairement le rôle d'encadrant à mes débuts et qui m'a permis de mener à bien mes analyses par l'important travail de développement réalisé lors de sa thèse.

Merci à l'ensemble du département Chimie et Environnement pour le soutien, la disponibilité et la gentillesse à mon égard. J'exprime ma reconnaissance à Stéphane Sauvage et à Ari Setyan pour l'aide apportée sur le source apportionment et à aux permanents du département pour les conseils dispatchés tout au long de ma thèse. Merci à Magali et Véronique pour vos sourires et l'aide fournie pour régler les démarches administratives. Pour le soutien technique, je remercie grandement Isabelle Fronval pour son aide précieuse et efficace dans l'analyse des filtres. Je remercie également Benoît Herbin d'avoir partagé son expertise sur les préleveurs. Un grand merci à Thierry Léonardis, Bruno Malet, Emmanuel Tison et Vincent Gaudion pour l'installation du matériel sur le terrain notamment lors des campagnes hivernales de mesures mais surtout de m'avoir soutenu moralement lors des moments de solitude sur le terrain, rien de tel qu'une bonne pizza et une bière locale. Merci à Daniel Lardillier pour ses conseils précieux pour la prise en main des travaux pratiques de Chimie et pour le café. La pause café, une institution qui donne un bon aperçu de l'atmosphère conviviale régnant au département.

Merci du fond du cœur à tous ceux et celles avec lesquels j'ai partagé des moments et souvenirs ailleurs qu'au labo, trop nombreux à répertorier: à Aude et François, Marie et Marius, Warda, Kévin, Tristan, Zaher, Julien et bien entendu à Florent.

Et merci aux autres thésards : Saliou, Siva, Nabil, Stéphanie, Frédéric, Nourreddine, Guillaume, Mohktar, Anaïs, Elodie, Trin, Joêlle, Olivier, Hichem, Nadine, Thérèse, Malak et Shouwen ainsi qu'aux grands frères : Frédéric, Paul et Nathalie.

Une pensée également à Maxence et à Hélène, thésards extérieurs au labo avec qui j'ai travaillé ou passé de bons moments en congrés.

Je terminerai par remercier les personnes extérieures qui m'ont accompagné pendant ces trois années. Merci infiniment à Marie et à sa famille d'avoir partagé cette aventure avec moi et de m'avoir soutenu et motivé au quotidien. Et bien évidemment, pour leur soutien sans faille, merci à ma famille et à mes amis.

Résumé

La composition chimique de particules fines collectées sur un site urbano-industriel à Grande-Synthe et un site urbain de fond de Douai a été étudiée à partir d'observations de terrain menées sur deux saisons contrastées (été et hiver). A partir de prélèvements par filtration, la spéciation chimique des particules fines a été réalisée et a permis l'identification et la quantification de plusieurs familles chimiques ciblées (hydrocarbures aromatiques polycycliques, acides dicarboxyliques) et de la fraction carbonée (carbone organique et élémentaire) des aérosols. La composition chimique des aérosols submicroniques non-réfractaires a également été suivie en temps réel par un spectromètre de masse haute résolution à temps de vol (HR-ToF-AMS) tandis que les concentrations en carbone suie ont été déterminées par un aéthalomètre. Les différentes méthodes analytiques ont ensuite pu être comparées pour certains paramètres. Les résultats obtenus lors des campagnes de mesures ont mis en évidence des variations saisonnières et inter-sites. Le lien entre observations et météorologie a également été réalisé par l'étude des roses de pollution et l'analyse de rétro-trajectoires afin d'identifier respectivement les sources d'émissions locales et le transport longue distance à partir des profils chimiques des polluants associés à l'origine des masses d'air. Enfin, l'analyse par factorisation en matrices positives (PMF) appliquée aux données AMS a permis de séparer la fraction organique des aérosols en facteurs caractéristiques de sources d'émissions dont les contributions par rapport à la masse totale, l'état d'oxydation et le degré de fonctionnalisation ont été estimés.

Abstract

The chemical composition of fine particles sampled at an industrialized coastal site in Grande-Synthe and an urban background site in Douai was investigated from field measurements during two contrasted seasons (summer and winter). The chemical speciation of fine particles was performed using filter collection and allowed the identification and quantification of some targeted species (polycyclic aromatic hydrocarbons, dicarboxylic acids) and of the carbonaceous fraction (organic and elemental carbon) of aerosols. The real-time measurements of the chemical composition of non-refractory submicron aerosols were also monitored by a high resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer (HR-ToF-AMS) whereas the concentrations of black carbon were determined by an aethalometer. The analytical methods were then compared for some parameters. The results obtained highlighted the variations between seasons and sites. The relationship between observations and meteorology was also carried out with pollution roses and back trajectory analyses in order to identify the local emission sources and the long-range transport from the chemical profiles associated with the origin of air masses, respectively. Finally, positive matrix factorization analysis was applied to AMS datasets to separate organic aerosols into factors characteristic of emission sources, whose contributions to the total mass, oxidation state and degree of functionalization were estimated.

Table des matières :

INTRODUCTION GENERALE 19

CONTEXTE ATMOSPHERIQUE 27
1. L'aérosol atmosphérique 29
1.1. Origines et sources d'émissions des aérosols 30
1.1.1. Sources naturelles 30
1.1.2. Sources anthropiques 31
1.2. Structure et composition de l'aérosol 34
1.2.1. Description générale 34
1.2.2. Mécanismes de formation et distribution des particules par taille 36
1.2.3. Familles chimiques étudiées 38
1.3. Rôle et incidence et enjeux des aérosols sur le climat et la santé 43
1.3.1. Effets des particules sur le climat 43
1.3.2. Effets des particules sur la santé 45
2. Zones d'étude 50
2.1. Dunkerque : zone urbaine sous influence industrielle 51
2.1.1. Conditions météorologiques 52
2.1.2. Sources d'émissions d'aérosols 53
2.1.3. Choix du site récepteur 58
2.1.4. Travaux antérieurs réalisés sur Dunkerque 58
2.2. Douai : site de fond urbain 63
2.2.1. Conditions météorologiques 64
2.2.2. Sources d'émissions des aérosols 64
2.2.3. Choix du site récepteur 64
2.2.4. Travaux antérieurs réalisés sur Douai 65
2.3. Comparaison des zones d'étude 66
3. Objectifs et démarche scientifique 70

MATERIELS ET METHODES 74
1. Méthodes d'analyses différées 76
1.1. Prélèvement par filtration 76
1.2. Traitement de l'échantillon 77
1.2.1. Extraction par le dispositif ASE (*Accelerated Solvent Extraction*) 77
1.2.2. Concentration 78
1.3. Analyse différée 78
1.3.1. Analyse des HAP par HPLC-Fluorimétrie 79
1.3.2. Analyse des acides carboxyliques par UPLC/ESI/ToF-MS 80
1.3.3. Analyse EC/OC (*Elementary Carbon/Organic Carbon*) 81
2. Méthodes d'analyses en temps réel 83
2.1. Dispositif de prélèvement en temps réel 84
2.2. Analyse en temps réel 87
2.2.1. Analyse de BC par aéthalomètre 87
2.2.2. Description du HR-ToF-AMS 90
3. L'approche statistique « multivariée » 103
3.1. Description de l'approche Positive Matrix Factorization (PMF) 104
3.2. Application du PMF aux données AMS 107

4. Description des campagnes de mesures 111
4.1. Caractéristiques des campagnes 112
4.2. Conditions météorologiques 115
4.3. Données ATMO Nord–Pas de Calais 116

VARIATIONS TEMPORELLES 118
1. Variations saisonnières 120
Article 1: "Seasonal variations and characterization of $PM_{2.5}$ particles sampled at an urban background site and an industrialized coastal site (Northern France)" 121
2. Variabilités saisonnières 153
2.1. Profils temporels de concentrations 153
2.1.1. Spéciation chimique des $PM_{2,5}$ collectées par filtration 153
2.1.2. Mesures en temps réel en relation avec les données gaz et particules 163
2.2. Profils granulométriques 172
2.2.1. Profil granulométrique de l'aérosol total 172
2.2.2. Profils granulométriques par espèces 173
3. Variabilités hebdomadaires 175
4. Variabilités journalières 177

COMPARAISON DES RESULTATS 184
Article 2: "Comparison of aerosols sampled on filters and by online HR-ToF-AMS and Aethalometer: focus on OC, EC, BC and PAH measurements"... 187

IDENTIFICATION DES SOURCES D'EMISSIONS 214
1. Liens entre observations et concentrations 216
1.1. A l'échelle locale 216
1.2. A longue distance 221
2. Résultats de l'analyse PMF pour l'identification des sources d'émissions des aérosols organiques 225
2.1. Détermination du nombre de facteurs 225
2.2. Identification des facteurs et interprétation générale des résultats PMF 230
2.2.1. Campagnes hivernales 230
2.2.2. Campagnes estivales 245
2.3. Vue d'ensemble de la composition chimique moyenne des aérosols submicroniques collectés et comparaison avec la littérature 253
2.3.1. Comparaison entre spectres de masses des facteurs identifiés par l'analyse PMF et ceux de la littérature 253
2.3.2. Relation entre fragments, analyse élémentaire et état d'oxydation des aérosols collectés et comparaison avec la littérature 255
2.3.3. Comparaison de la composition chimique moyenne des aérosols collectés avec la littérature 260

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 266

ANNEXES……. 274

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 339

Liste des Figures :

Figure 1 : Responsabilité de chaque polluant dans les « alertes pollution » dans quelques villes de la région Nord – Pas-de-Calais en 2007 (ATMO, 2007) 23

Figure 2 : Emissions de $PM_{2,5}$ dans l'air en France en fonction du secteur d'activité en 2000 (tonnes) 32

Figure 3 : Concentrations moyennes annuelles en $PM_{2,5}$ (µg m^{-3}) et composition chimique des particules associées sur différents sites européens (Putaud et al., 2004) 35

Figure 4 : Représentation schématique des trois modes de répartition en taille des particules atmosphériques (d'après Whitby, 1977) 36

Figure 5 : Partition gaz/particules de quelques HAP dans l'atmosphère de Turquie (Tasdemir & Esen, 2007) 42

Figure 6 : Evolution du forçage radiatif (FR) global moyen sur le système climatique entre l'époque préindustrielle de 1750 et l'an 2005, en W m^{-2} (IPCC, 2007) 43

Figure 7 : Diminution de l'espérance de vie en Europe imputable à la pollution de l'air par les particules fines ($PM_{2.5}$), situation en 2000 (CAFE, 2005) 46

Figure 8 : Zones de dépôt des particules dans l'appareil respiratoire humain et pourcentage associé en fonction de la taille des particules (Elder et al., 2009) 48

Figure 9 : Comparaison des émissions des particules totales en suspension (TSP), PM_{10} et $PM_{2,5}$ dans les départements du Nord et du Pas-de-Calais (d'après CITEPA, 2005) 50

Figure 10 : Carte présentant les zones d'étude de Dunkerque (1) et Douai (2) 51

Figure 11 : Schéma synthétique de la formation d'une brise de mer le jour et d'une brise de terre la nuit (Troussier, 2006) 53

Figure 12 : Emissions atmosphériques industrielles de particules en suspension (tonnes) cumulées par commune en 2005 (Source : DRIRE Nord–Pas de Calais, traitement : ORS, 2007b) 53

Figure 13 : Répartition des émissions de poussières par secteur industriel en région Nord–Pas de Calais en 2007 (d'après DRIRE, 2007) 54

Figure 14 : Localisation des établissements industriels implantés dans la zone dunkerquoise, des stations ATMO Nord–Pas de Calais (★) et de la commune de Grande-Synthe où est située le site récepteur (☐) 55

Figure 15 : Nombre de composés de chaque famille chimique identifiés à Dunkerque (Roukos et al., 2009a) 60

Figure 16 : Exemple de distribution granulométrique de particules collectées à Dunkerque (Garçon et al., 2006) 63

Figure 17 : Localisation du site récepteur situé au département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai (A), de la station Douai-Theuriet (ATMO Nord–Pas de Calais) (B) 65

Figure 18 : Evolution mensuelle des concentrations en (a) $PM_{2,5}$ et (b) PM_{10} relevées par les stations ATMO Nord–Pas de Calais de Douai Theuriet, Cappelle-La-Grande, Malo-Les-Bains, Saint-Pol-sur-Mer, Mardyck et Grande-Synthe pour l'année 2011 66

Figure 19 : Corrélations des concentrations moyennes journalières en $PM_{2,5}$ relevées par la station 67

Figure 20 : Corrélations des concentrations moyennes journalières en PM_{10} relevées par la station ATMO Nord–Pas de Calais de Grande-Synthe avec celles de (a) Saint-Pol-sur-Mer, (b) Mardyck, (c) Malo-Les-Bains pour l'année 2011 et (d) Douai Theuriet du 1er janvier au 10 juin 2011 68

Figure 21 : Corrélations des concentrations moyennes horaires en $PM_{2,5}$ relevées par la station 68

Figure 22 : Corrélations des concentrations moyennes horaires en PM_{10} relevées par la station ATMO Nord–Pas de Calais de Grande-Synthe avec celles de (a) Saint-Pol-sur-Mer, (b) Mardyck, (c) Malo-Les-Bains pour l'année 2011 et (d) Douai Theuriet du 1er janvier au 10 juin 2011 69

Figure 23 : Schéma de principe de la chaîne HPLC-UV-Fluorimétrie 79

Figure 24 : Schéma de l'analyseur EC/OC 82

Figure 25 : Schéma du dispositif de prélèvement des $PM_{2,5}$ en temps réel 84

Figure 26 : Représentation de l'efficacité d'échantillonnage calculée avec le logiciel Particle Loss Calculator selon la granulométrie des aérosols collectés sur le site de Douai 86

Figure 27 : Schéma de principe du spectromètre de masse haute résolution temps de vol (HR-ToF-AMS) pour l'analyse d'aérosols (Duncianu, 2012 d'après Drewnick et al., 2005) 90

Figure 28 : Schéma du système de vaporisation et d'ionisation des particules 92

Figure 29 : Calibration du débit d'échantillonnage en fonction de la pression dans le système de lentilles aérodynamiques de l'AMS pendant la campagne hivernale de mesures à Douai 95

Figure 30 : Calibration représentant l'évolution de l'efficacité d'ionisation (IE) au cours de la campagne estivale de mesures à Grande-Synthe 96

Figure 31 : Représentation (a) de l'intensité du signal du détecteur en fonction de la granulométrie des aérosols générés permettant de relier (b) la vitesse des particules en fonction du diamètre aérodynamique dans le vide (D_{va}) pour la campagne estivale à Douai 98

Figure 32 : Schéma d'enregistrement des données AMS pendant les campagnes de mesures 99

Figure 33 : Déconvolution d'un spectre de masse moyen obtenu en mode Haute Résolution 102

Figure 34 : Schéma de déconvolution d'une matrice organique en deux facteurs à partir de spectres de masses d'un aérosol organique (Zhang et al., 2011) 106

Figure 35 : Analyse PMF obtenue à partir de spectres de masses HR AMS sur deux campagnes de mesures menées à Riverside et à Mexico City présentant 4 profils types d'aérosol organique 109

Figure 36 : Concentrations totales (en µg m^{-3}) et compositions chimiques moyennes d'aérosols submicroniques non réfractaires mesurées par AMS sur des sites de l'Hémisphère Nord. Evolution du ratio O/C pour les différents facteurs identifiés dans la fraction organique de l'aérosol (OA) (Jimenez et al., 2009) 111

Figure 37 : Evolution temporelle des (a) concentrations et (b) contributions des HAP en phase particulaire dans les aérosols collectés pendant la campagne hivernale de Douai 154

Figure 38 : Evolution temporelle des (a) concentrations et (b) contributions des HAP en phase particulaire dans les aérosols collectés pendant la campagne estivale de Douai 154

Figure 39 : Evolution temporelle des (a) concentrations et (b) contributions des HAP en phase particulaire dans les aérosols collectés pendant la campagne hivernale de Grande-Synthe 155

Figure 40 : Evolution temporelle des (a) concentrations et (b) contributions des HAP en phase particulaire dans les aérosols collectés pendant la campagne estivale de Grande-Synthe 156

Figure 41 : Evolution temporelle des (a) concentrations et (b) contributions des DCA en phase particulaire dans les aérosols collectés pendant la campagne hivernale de Douai 157

Figure 42 : Evolution temporelle des (a) concentrations et (b) contributions des DCA en phase particulaire dans les aérosols collectés pendant la campagne estivale de Douai 157

Figure 43 : Evolution temporelle des (a) concentrations et (b) contributions des DCA en phase particulaire dans les aérosols collectés pendant la campagne hivernale de Grande-Synthe 158

Figure 44 : Evolution temporelle des (a) concentrations et (b) contributions des DCA en phase particulaire dans les aérosols collectés pendant la campagne estivale de Grande-Synthe 159

Figure 45 : Evolution temporelle des (a) concentrations en OC et EC et des (b) rapports des fractions carbonées des aérosols collectés pendant la campagne hivernale de Douai 160

Figure 46 : Evolution temporelle des (a) concentrations en OC et EC et des (b) rapports des fractions carbonées des aérosols collectés pendant la campagne estivale de Douai 161

Figure 47 : Evolution temporelle des (a) concentrations en OC et EC et des (b) rapports des fractions carbonées des aérosols collectés sur le site atelier de Grande-Synthe pendant la campagne hivernale 162

Figure 48 : Evolution temporelle des (a) concentrations en OC et EC et des (b) rapports des fractions carbonées des aérosols collectés sur le site atelier de Grande-Synthe pendant la campagne estivale 162

Figure 49 : Comparaison des concentrations horaires moyennes en PM_{10} et $PM_{2,5}$ relevées par la station ATMO Nord – Pas-de-Calais implantée à Douai Theuriet par rapport aux concentrations en (a) PM_{10}, (b) $PM_{2,5}$ et PM_1 mesurées à Douai Dorignies pendant la campagne hivernale 163

Figure 50 : Evolution temporelle de (a) la température et de l'humidité relative, (b) la contribution des espèces majeures (organiques, nitrates, sulfates, ammoniums, chlorures) des aérosols submicroniques non-réfractaires par rapport à la masse totale (en %) ainsi que des concentrations en µg m^{-3} (c) de ces espèces, (d) des $PM_{2,5}$, PM_{10}, et O_3 et (e) des oxydes d'azote NO et NO_2 pendant la campagne hivernale de Douai 165

Figure 51 : Evolution temporelle de (a) la température et de l'humidité relative, (b) la contribution des espèces majeures (organiques, nitrates, sulfates, ammoniums, chlorures) des aérosols submicroniques non-réfractaires par rapport à la masse totale (en %) ainsi que des concentrations en µg m^{-3} (c) de ces espèces, (d) des $PM_{2,5}$, PM_{10}, et O_3 et (e) des oxydes d'azote NO et NO_2 pendant la campagne estivale de Douai 167

Figure 52 : Evolution temporelle de (a) la température et de l'humidité relative, (b) la contribution des espèces majeures (organiques, nitrates, sulfates, ammoniums, chlorures) des aérosols submicroniques non-réfractaires par rapport à la masse totale (en %) ainsi que des concentrations en µg m^{-3} (c) de ces espèces et du BC, (d) des $PM_{2,5}$ et PM_{10}, (e) de SO_2 et CO (en mg m^{-3}) et (f) des oxydes d'azote NO et NO_2 pendant la campagne hivernale de Grande-Synthe 169

Figure 53 : Evolution temporelle de (a) la température et de l'humidité relative, (b) la contribution des espèces majeures (organiques, nitrates, sulfates, ammoniums, chlorures) des aérosols submicroniques non-réfractaires par rapport à la masse totale (en %) ainsi que des concentrations en µg m^{-3} (c) de ces espèces et du BC, (d) des $PM_{2,5}$ et PM_{10}, (e) de SO_2 et CO (en mg m^{-3}) et (f) des oxydes d'azote NO et NO_2 pendant la campagne estivale de Grande-Synthe 171

Figure 54 : Evolution temporelle du diamètre aérodynamique des aérosols collectés pendant la campagne hivernale de (a) Douai et (b) Grande-Synthe et concentrations totales associées 173

Figure 55 : Evolution temporelle du diamètre moyen et de la concentration des (a) organiques, (b) nitrates, (c) sulfates, (d) ammoniums et (e) chlorures à Grande-Synthe en hiver 174

Figure 56 : Profils hebdomadaires moyens des concentrations en polluants gazeux (NO, NO_2, O_3, SO_2 et CO) et particulaires (PM_1, $PM_{2,5}$, PM_{10}) mesurées par les stations ATMO Nord – Pas-de-Calais, en BC (mesurées par l'Aéthalomètre dans les $PM_{2,5}$) et des espèces majeures (Org, NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, Chl et HAP) mesurées dans les aérosols submicroniques non-réfractaires collectés pendant la campagne hivernale de mesures de Grande-Synthe 176

Figure 57 : Profils journaliers moyens des paramètres météorologiques (T et HR) et des concentrations en polluants gazeux (NO, NO_2, O_3, SO_2 et CO) et particulaires (PM_1, $PM_{2,5}$, PM_{10}) mesurées par les stations ATMO Nord – Pas-de-Calais, en BC (mesurées par l'Aéthalomètre dans les $PM_{2,5}$ et des espèces majeures (Org, NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, Chl et HAP) mesurées dans les aérosols submicroniques non-réfractaires collectés pendant la campagne hivernale de mesures de Douai 179

Figure 58 : Roses de pollution pour la campagne hivernale de Grande-Synthe (concentrations exprimées en µg m^{-3} et directions de vents en degrés (°)) 217

Figure 59 : Roses de pollution pour la campagne estivale de Grande-Synthe (concentrations exprimées en µg m^{-3} et directions de vents en degrés (°)) 218

Figure 60 : Roses de pollution pour la campagne estivale de Douai (concentrations exprimées en µg m^{-3} et directions de vents en degrés (°)) 220

Figure 61 : Carte représentant les faisceaux de rétro-trajectoires obtenues avec le modèle BADC (toutes les 6 h avec 24 heures de remontée pour des masses d'air arrivant à 500 m d'altitude sur le site récepteur) associés à chaque cluster (trait épais : direction moyenne ; rouge : cluster 1 (E); vert : cluster 2 (SSO) ; bleu : cluster 3 (N)). 222

Figure 62 : Concentrations hivernales en (a) polluants gazeux (NO, NO_2) et particulaires (PM_{10}, $PM_{2,5}$, PM_1 et NR-PM_1), (b) espèces majeures des aérosols submicroniques non réfractaires ainsi que certains traceurs de sources d'émissions, et (c) comparaison des ratios élémentaires mesurés par l'AMS (OM/OC, O/C et H/C). 224

Figure 63 : Récapitulatif des séries temporelles (gauche) et des spectres de masses moyens (milieu) de chaque facteur identifié par l'approche PMF à la masse des aérosols organiques en hiver à Grande-Synthe pour des solutions comprises entre 2 et 5 facteurs (a à d). Les corrélations (R : coefficient de Pearson) entre les spectres de masse (profiles) et les séries temporelles (tseries) de chaque paire de facteurs sont également présentées (droite). Les solutions ont été obtenues pour des valeurs de F_{PEAK} correspondant à un ratio Q/Q_{exp} minimum. Pour faciliter la lecture, seules les masses inférieures à 100 sont représentées graphiquement. 229

Figure 64 : Profils des spectres de masses des facteurs OOA, HOA et BBOA identifiés par l'analyse PMF appliquée aux données hivernales AMS BR de (a) Douai et (b) Grande-Synthe 231

Figure 65 : Profils des spectres de masses des facteurs OOA, HOA et BBOA identifiés par l'analyse PMF appliquée aux données hivernales AMS HR de (a) Douai et (b) Grande-Synthe 231

Figure 66 : Profils journaliers des facteurs OOA, HOA et BBOA identifiés par l'analyse PMF pour la campagne hivernale de (a) Grande-Synthe et (b) Douai 233

Figure 67 : Profils temporels des facteurs OOA, HOA et BBOA identifiés par l'analyse PMF et des données externes (espèces gazeuses, particulaires et fragments organiques) corrélées à chaque facteur ainsi que les contributions respectives de ces facteurs et de la part non expliquée du modèle (résidus) pour la campagne hivernale de Grande-Synthe. 234

Figure 68 : Profils temporels des facteurs OOA, HOA et BBOA identifiés par l'analyse PMF et des données externes (espèces gazeuses, particulaires et fragments organiques) corrélées à chaque facteur ainsi que les contributions respectives de ces facteurs et de la part non expliquée du modèle (résidus) pour la campagne hivernale de Douai. 235

Figure 69 : Rose des pollutions des concentrations (en µg m^{-3}) des 3 facteurs obtenus par l'analyse PMF pour la campagne hivernale de Grande-Synthe. Les directions de vents sont exprimées en degrés (°). 237

Figure 70 : Représentation des (a) spectres de masse et des ratios élémentaires, (b) profils journaliers et (c) profils temporels des facteurs LV-OOA, SV-OOA, HOA et BBOA identifiés par l'analyse PMF HR pour la campagne hivernale de Douai. Les vitesses et directions de vents ont été mesurées par la station Météo France de Cambrai. Les limites inférieures et supérieures encadrant les médianes des profils journaliers représentent respectivement les 25ème et 75ème quantiles. 242

Figure 71 : Représentation des rétro-trajectoires de 6h finissant à Douai provenant du modèle BADC à 500 m relatives aux périodes où les concentrations de SV-OOA et LV-OOA ont différés de manière significative dans le temps. 244

Figure 72 : Profils des spectres de masses des facteurs OOA, HOA et BBOA identifiés par l'analyse PMF appliquée aux données estivales AMS de a) Douai et b) Grande-Synthe 245

Figure 73 : Profils journaliers des facteurs OOA, HOA et COA identifiés par l'analyse PMF pour la campagne estivale de (a) Grande-Synthe et (b) Douai 246

Figure 74 : Profils temporels des facteurs OOA, HOA et COA identifiés par l'analyse PMF et des données externes (espèces gazeuses, particulaires et fragments organiques) corrélées à chaque facteur ainsi que les contributions respectives de ces facteurs et de la part non expliquée du modèle (résidus) pour la campagne estivale de Grande-Synthe. 248

Figure 75 : Profils temporels des facteurs OOA, HOA et COA identifiés par l'analyse PMF et des données externes (espèces gazeuses, particulaires et fragments organiques) corrélées à chaque facteur ainsi que les contributions respectives de ces facteurs et de la part non expliquée du modèle (résidus) pour la campagne estivale de Douai. 249

Figure 76 : Rose des pollutions des 3 facteurs obtenus par l'analyse PMF pour la campagne estivale de (a) Grande-Synthe et (b) Douai. Les directions de vents sont exprimées en degrés (°). 250

Figure 77 : Relation entre f44 et f43 pour les facteurs identifiés par l'analyse PMF à Douai et à Grande-Synthe et comparaison avec les facteurs et composés standards de la littérature. Le triangle en trait pointillés représente le domaine de présence des aérosols organiques oxygénés en conditions environnementales. Les équations des droites sont données dans l'étude de Ng et al. (2010). 256

Figure 78 : Représentation (a) du ratio H/C en fonction de f43 et (b) du ratio O/C en fonction de f44 pour le facteur OOA identifié par l'analyse PMF. Pour les campagnes estivales, les ratios H/C et O/C ont été calculés à l'aide de la paramétrisation donc les points (symboles vides) s'alignent parfaitement sur les courbes. 257

Figure 79 : Diagramme de Van Krevelen représentant les mesures des ratios H/C en fonction des ratios O/C des facteurs identifiés par l'analyse PMF à partir des données AMS hivernales obtenues à Douai et Grande-Synthe et comparaison avec les facteurs identifiés dans la littérature (analyse PMF à partir des données HR) avec leur état d'oxydation respectif 258

Figure 80 : Composition chimique moyenne et concentration totale moyenne en µg m^{-3} des aérosols submicroniques non-réfractaires collectés sur les sites de Douai et de Grande-Synthe et à travers le monde. Les valeurs du ratio élémentaire O/C pour l'ensemble des facteurs identifiés sont également précisées (adapté de Jimenez et al., 2009) 262

Liste des Tableaux :

Tableau 1 : Estimation des émissions naturelles de particules (de rayon inférieur à 100 µm) dans l'atmosphère en Mt/an à l'échelle globale (CITEPA, 2001) 31

Tableau 2 : Sources d'émissions anthropiques de HAP et activités associées (d'après Ravindra et al., 2008a) 41

Tableau 3 : Etablissements implantés dans la zone dunkerquoise classés par secteurs d'activité (adapté rapport IRE DRIRE, 2007) 56

Tableau 4 : Concentrations mesurées en HAP dans des $PM_{2.5}$ prélevées à Dunkerque 62

Tableau 5 : Concentrations moyennes des familles chimiques identifiées à Douai (d'après Mirivel et al., 2009) 66

Tableau 6 : Gradient d'élution pour la séparation des HAP par HPLC 79

Tableau 7 : Conditions d'analyse des acides dicarboxyliques 81

Tableau 8 : Récapitulatif des instruments connectés sur la tête de prélèvement $PM_{2,5}$ selon la campagne, et paramètres de débits associés 85

Tableau 9 : Fragments utilisés pour identifier les espèces chimiques majeures analysées par l'AMS en mode Basse Résolution (Canagaratna et al., 2007) 101

Tableau 10 : Récapitulatif du nombre de filtres analysés pour chaque campagne de mesures 112

Tableau 11 : Bilan de l'instrumentation déployée pendant les campagnes de mesures 114

Tableau 12 : Récapitulatif des données météorologiques des campagnes de mesures 115

Tableau 13 : Concentrations moyennes des polluants gazeux et particulaires (en µg m^{-3}, excepté CO en mg m^{-3}) mesurées par les stations ATMO Nord – Pas de Calais 116

Tableau 14 : Récapitulatif des contributions moyennes de chaque facteur identifié par l'approche PMF à la masse des aérosols organiques en hiver à Grande-Synthe pour des solutions comprises entre 2 et 5 facteurs ainsi que des corrélations obtenues entre les séries temporelles des facteurs et des données externes mesurées pendant la campagne. 239

Tableau 15 : Récapitulatif des contributions moyennes de chaque facteur identifié par l'approche PMF à la masse des aérosols organiques en hiver à Douai pour des solutions comprises entre 2 et 5 facteurs ainsi que des corrélations obtenues entre les séries temporelles des facteurs et des données externes mesurées pendant la campagne. 240

Tableau 16 : Récapitulatif des contributions moyennes de chaque facteur identifié par l'approche PMF à la masse des aérosols organiques en été à Grande-Synthe pour des solutions comprises entre 2 et 5 facteurs ainsi que des corrélations obtenues entre les séries temporelles des facteurs et des données externes mesurées pendant la campagne. 251

Tableau 17 : Récapitulatif des contributions moyennes de chaque facteur identifié par l'approche PMF à la masse des aérosols organiques en été à Douai pour des solutions comprises entre 2 et 5 facteurs ainsi que des corrélations obtenues entre les séries temporelles des facteurs et des données externes mesurées pendant la campagne. 252

Liste des Annexes :

Annexe 1 : Structures des 16 HAP répertoriés comme polluants prioritaires par l'US-EPA (United States Environmental Protection Agency) 276

Annexe 2 : Emissions globales de poussières totales en suspension dans la région Nord–Pas de Calais en 2004 en tonnes/km²/an (http://www.atmo-npdc.fr/home.htm) puis secteur par secteur 277

Annexe 3 : Emissions globales de poussières totales en suspension dans l'arrondissement de Dunkerque en 2004 en tonnes/km²/an (Source ATMO Nord–Pas de Calais) puis secteur par secteur 280

Annexe 4 : Emissions globales de poussières totales en suspension dans l'arrondissement de Douai en 2004 en tonnes/km²/an (Source ATMO Nord–Pas de Calais) puis secteur par secteur 283

Annexe 5 : Profils de la phase particulaire en HAP sur le site de fond urbain de Douai en 2008-2009 et de ses dérivés nitrés (N-HAP) et oxygénés (O-HAP) en 2004 (Mirivel, 2009) 286

Annexe 6 : Profils de la phase particulaire en acides monocarboxyliques (MCA) et en acides dicarboxyliques (DCA) 287

Annexe 7 : Représentation de l'efficacité de collecte calculée avec le logiciel Particle Loss Calculator selon la granulométrie des aérosols collectés par le dispositif de prélèvement mis en place pour la campagne hivernale de mesures menée sur le site de fond urbain de Douai 288

Annexe 8 : Périodes d'échantillonnage par filtration 291

Annexe 9 : Supplementary material Aticle 1 292

Annexe 10 : Corrélations des concentrations en (a) HAP totaux et (b) des HAP regroupés en fonction du nombre d'atomes de carbone dans les aérosols collectés sur le toit et le parking sur le site récepteur pendant la campagne estivale de Douai 297

Annexe 11 : Corrélations des concentrations en (a) DCA totaux et (b) des DCA individuels représentés en fonction du nombre d'atomes de carbone croissant dans les aérosols collectés sur le toit et le parking sur le site récepteur pendant la campagne estivale de Douai 298

Annexe 12 : Evolution temporelle des (a) concentrations en OC et EC et des (b) rapports des fractions carbonées des aérosols collectés pendant la campagne estivale de Douai sur le toit et le parking du site récepteur 300

Annexe 13 : Evolution temporelle des concentrations en OC et EC mesurées à Douai et Grande-Synthe pendant les campagnes de mesures et de manière ponctuelle sur le site urbain de fond 302

Annexe 14 : Profils hebdomadaires moyens des concentrations en polluants gazeux (NO, NO_2, O_3, SO_2 et CO) et particulaires (PM_1, $PM_{2,5}$, PM_{10}) mesurées par les stations ATMO Nord – Pas-de-Calais, en BC (mesurées par l'Aéthalomètre dans les $PM_{2,5}$) et des espèces majeures (Org, NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, Chl et HAP) mesurées dans les aérosols submicroniques non-réfractaires collectés pendant les campagnes de mesures de Douai (a) hiver et (b) été et de (c) Grande-Synthe été 303

Annexe 15 : Profils journaliers moyens des paramètres météorologiques (T, HR) et des concentrations en polluants gazeux (NO, NO_2, O_3, SO_2 et CO) et particulaires (PM_1, $PM_{2,5}$, PM_{10}) mesurées par les stations ATMO Nord – Pas-de-Calais, en BC (mesurées par l'Aéthalomètre dans les $PM_{2,5}$) et des espèces majeures (Org, NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, Chl et HAP) mesurées dans les aérosols submicroniques non-réfractaires collectés pendant les campagnes de mesures de (a) Douai été et de Grande-Synthe (b) hiver et (c) été 306

Annexe 16 : Supplementary material Article 2 309

Annexe 17 : Définition de la classification hiérarchique et étude de l'influence de différents paramètres agissant sur les modèles pour la détermination des paramètres les plus adaptés à notre base de données. 312

Annexe 18 : Récapitulatif des séries temporelles (gauche) et des spectres de masses moyens (milieu) de chaque facteur identifié par l'approche PMF à la masse des aérosols organiques en hiver à Douai pour des solutions comprises entre 2 et 5 facteurs (a à d). Les corrélations (R : coefficient de Pearson) entre les spectres de masse (profiles) et les séries temporelles (tseries) de chaque paire de facteurs sont également présentées (droite). Les solutions ont été obtenues pour des valeurs de F_{PEAK} correspondant à un ratio Q/Q_{exp} minimum. Pour faciliter la lecture, seules les masses inférieures à 100 sont représentées graphiquement. 317

Annexe 19 : Comparaison des solutions entre 2 et 6 facteurs obtenues par le modèle PMF2 US-EPA et le module PET (utilisant également l'algorithme PMF2, Ulbrich et al., 2009) par le calcul des coefficients de détermination des (a) profils des spectres de masse et (b) des profils temporels des facteurs obtenus par les deux modèles à partir des données hivernales de Grande-Synthe. 323

Annexe 20 : Liste des fragments utilisés pour l'analyse PMF HR des campagnes hivernales de Douai et de Grande-Synthe 324

Annexe 21 : Récapitulatif des contributions moyennes de chaque facteur identifié par l'approche PMF à la masse des aérosols organiques en hiver à Douai pour des solutions comprises entre 2 et 5 facteurs ainsi que des corrélations obtenues entre les spectres de masses de ces facteurs et les spectres de masses de référence. 325

Annexe 22 : Récapitulatif des concentrations moyennes dans les aérosols submicroniques dans l'atmosphère associées à la Figure 80 (adapté de Jimenez et al., 2009) 333

Annexe 23 : Valorisation des travaux de thèse 335

INTRODUCTION GENERALE

Parmi les trois biotopes terrestres, l'atmosphère constitue un milieu très complexe, en changement perpétuel et en interaction permanente avec les milieux océanique et terrestre. Ce compartiment, situé à l'interface entre l'espace et la surface du globe, est formé de gaz et de matière solide et liquide. L'atmosphère joue un rôle essentiel pour notre écosystème et les espèces qui y vivent : régulation de la température de la surface, effet de serre, formation des précipitations, filtration du rayonnement UV du soleil, respiration, … Cependant, l'atmosphère est aujourd'hui en danger. De nombreuses études scientifiques ont démontré les effets néfastes de l'activité humaine sur l'atmosphère entraînant des phénomènes inquiétants tels que le réchauffement climatique et ont permis d'alerter les autorités sur l'urgence des décisions à prendre en terme de politique environnementale pour lutter contre des phénomènes qui pourraient rapidement devenir irréversibles.

L'attribution en 2007 du Prix Nobel de la Paix conjointement décerné à Al Gore, ex-candidat à la présidence des Etats-Unis, et aux membres du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) pour leurs travaux sur le réchauffement climatique a mis en avant le lien existant entre instance politique et communauté scientifique à propos d'une problématique environnementale. Cependant, le sommet de Copenhague de 2009 avait été le théâtre des incohérences et des égoïsmes des Etats en matière de coopération internationale et de politique climatique, montrant l'incapacité des pays dits développés à se mettre d'accord sur un consensus à la hauteur du problème tant les enjeux économiques se révèlent aujourd'hui prioritaires, et ce malgré une forte mobilisation populaire et une médiatisation importante. Le sommet de Doha qui vient de s'achever a difficilement permis la prolongation du Protocole de Kyoto jusqu'en 2020 (seul outil légal sur le climat négocié en 1997 et ratifié par 175 pays) soulignant l'avancée modeste mais essentielle de certains pays sur les questions environnementales mais montrant également le long chemin qu'il reste encore à parcourir en ce qui concerne une politique commune environnementale. Au final, les pays engagés ne représentent que 15% des émissions des gaz à effet de serre (GES) et aucune aide financière ne sera versée aux pays en développement pour leur permettre de lutter contre le réchauffement climatique.

Si l'impact des GES sur le climat est aujourd'hui assez bien connu, un autre type de pollution atmosphérique fait l'objet d'une attention particulière de la part de la communauté scientifique : les aérosols. En effet, l'estimation de l'implication des particules atmosphériques ou aérosols dans les changements climatiques et la qualité de l'air est à

l'heure actuelle incertaine. Si les aérosols sont naturellement présents dans l'atmosphère et font partie des constituants troposphériques mineurs en masse, ils n'en sont pas moins primordiaux de par leurs effets. Déjà, au 12ème siècle, Edward II ordonna de « punir de torture la personne prise en train de souiller l'air avec des fumées de charbon » (Wilson & Spengler, 1996) suite aux fumées produites par la combustion du charbon et du bois devenues insupportables dans la ville de Londres. Par la suite, l'essor du charbon entraîna une dégradation de la qualité de l'air, décrite au 17ème siècle par John Evelyn, dans son traité Fumifugium (Evelyn, 1661). Du début de l'ère industrielle jusqu'à la fin du 19ème siècle, les concentrations en aérosols ont fortement augmenté en raison de l'accroissement démographique et de l'essor économique exponentiel des secteurs industriel et agricole. Le développement des moyens de transport a également largement contribué à cette augmentation. Une conséquence a été l'apparition de phénomènes de pollution particulaire visibles tels que les smogs [à l'origine, le mot smog a été utilisé pour caractériser à la fois le brouillard (*fog*) et la fumée (*smoke*)), phénomène entraînant une élévation importante des concentrations en particules dans l'atmosphère pouvant atteindre les 3000 $\mu g\ m^{-3}$ lors d'épisodes intenses comme ce fut le cas lors du « *Big smoke* » survenu à Londres en 1952 (Davis *et al*., 2002)]. Des milliers de décès furent attribués aux épisodes de pollution du début du siècle à Londres (Logan, 1953) mais en réalité, toutes les villes industrielles étaient alors affectées par des teneurs extrêmement élevées en SO_2 et en particules. Ces nombreux épisodes de « smog », observés périodiquement depuis des dizaines d'années, ont mis en évidence la responsabilité des aérosols dans les périodes intenses de pollution atmosphérique, notamment au niveau des zones urbaines (Finlayson-Pitts & Pitts Jr., 2000). Au cours des années 1980, le terme de pollution atmosphérique prend un aspect plus généraliste lorsque le grand public découvre les pluies acides, l'effet de serre, la déforestation, la catastrophe de Tchernobyl et le trou dans la couche d'ozone. A l'heure actuelle, le terme pollution est souvent synonyme de concentration trop élevée d'un ou plusieurs polluants atmosphériques. A titre d'exemple, l'ozone et les poussières en suspension ont été les deux principaux polluants responsables des alertes « pollution » sur la région Nord – Pas-de-Calais en 2007 (Figure 1).

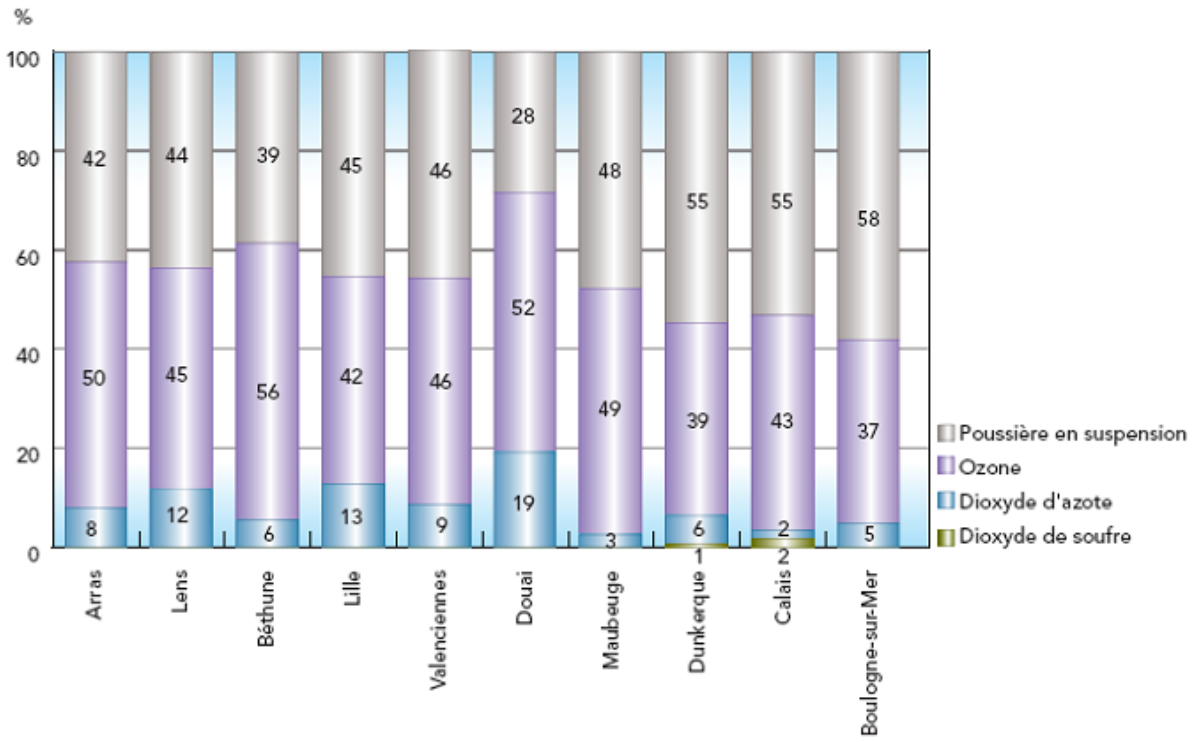


Figure 1 : Responsabilité de chaque polluant dans les « alertes pollution » dans quelques villes de la région Nord – Pas-de-Calais en 2007 (ATMO, 2007)

En diffusant ou absorbant le rayonnement solaire, les particules modifient le forçage radiatif terrestre (IPCC, 2001, 2007) et affectent directement le climat. Ces particules peuvent agir comme noyaux de condensation et interviennent dans la formation des nuages. Elles peuvent être également formées et modifiées par des processus chimiques atmosphériques, conduisant à la formation de particules appelées Aérosols Organiques Secondaires (AOS). De plus, elles sont aussi impliquées dans des processus de chimie multiphasique et peuvent jouer le rôle de sources ou de puits pour de nombreuses espèces gazeuses.

Enfin l'impact sanitaire de ces particules n'est plus à démontrer car les plus fines d'entre elles peuvent être inhalées par le système respiratoire et provoquer des maladies respiratoires (Dockery *et al*., 1993). Dans la continuité du vaste chantier du projet CAFE *Clean Air For Europe*) visant à réviser la politique européenne d'amélioration de la qualité de l'air, le récent rapport de l'Agence Européenne pour l'Environnement (AEE, 2012) a estimé que 16 à 30% de la population urbaine européenne est exposée à des concentrations dangereuses en $PM_{2,5}$ selon les régulations annuelles européennes (20 µg m^{-3}). Ce chiffre croît jusqu'à 95% si on considère les seuils de recommandations plus stricts de l'OMS (10 µg m^{-3}). Ces chiffres alarmants soulignent l'urgence de mettre en place une nouvelle législation sur l'impact des aérosols sur la qualité de l'air.

La matière organique particulaire (MOP) est composée de nombreuses familles de composés qui peuvent présenter une toxicité potentiellement forte. La fraction organique de l'aérosol, représentant de 10 à 90% de la masse des particules (Saxena & Hildemann, 1996 ; Kanakidou *et al*., 2005) reste en effet mal connue à cause de la complexité de sa composition chimique (agrégats de centaines voire de milliers de composés), des très faibles concentrations atmosphériques et des propriétés chimiques et thermodynamiques variables d'un composé à l'autre (Alves *et al*., 1999, 2001 ; Fraser *et al*., 2002 ; Pio *et al*., 2001a, 2001b ; Zheng *et al*., 2000). Aussi, la détermination de leur composition chimique est à l'heure actuelle l'un des enjeux majeurs pour une meilleure compréhension de leurs origines, des mécanismes de leur formation et des processus susceptibles de se dérouler à leur interface.

C'est dans ce contexte que cette thèse aura pour objectif d'améliorer la caractérisation physico-chimique de la matière organique particulaire présente dans des particules fines d'une zone urbaine sous influence industrielle. Le projet s'inscrit dans la continuité des travaux menés par l'Institut de Recherche ENvironnement Industriel (IRENI) dans le cadre du Contrat de projet Plan Etat-Région 2007-2013. Il fait partie de l'Axe 1 « Qualité de l'Air » - Action 2 « Aérosols » de l'IRENI.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à l'exposé de notions générales concernant l'aérosol atmosphérique, de ses origines et sources d'émissions aux principaux impacts engendrés sur le climat et la santé en passant par la description de sa structure et de sa composition. Il s'attache également à présenter et comparer les zones études choisies où des campagnes de mesures ont été menées avant de récapituler de manière détaillée dans un dernier paragraphe la problématique de l'étude, les objectifs fixés et la démarche scientifique mise en place lors de cette thèse.

Le second chapitre s'attarde sur les matériels déployés sur le terrain lors des campagnes intensives de mesures et des méthodes de prélèvement et d'analyses utilisées. Une description complète des campagnes de mesures estivales et hivernales menées sur chacun des sites étudiés sera effectuée après avoir détaillé l'approche statistique multivariée qui sera appliquée à nos jeux de données pour identifier les sources d'émissions des aérosols organiques.

Les chapitres suivants seront consacrés à la présentation des résultats ; deux de ces chapitres sont constitués en tout ou partie d'un article soumis dans des revues scientifiques internationales à comité de lecture.

Le troisième chapitre traite des variations temporelles des concentrations mesurées à une échelle saisonnière mais aussi journalière et horaire. La première partie des résultats est

présentée sous la forme de l'article : « *Seasonal variation and characterization of $PM_{2.5}$ particles sampled at an urban background site and an industrialized coastal site (Northern France)* » soumis à *Atmospheric Chemistry and Physics* (ACP, n°acp-2012-959).

Le quatrième chapitre tend à mettre en évidence la complémentarité des méthodes d'analyses employées lors de cette thèse par la comparaison des concentrations mesurées lors des campagnes de mesures. C'est pourquoi, le corps de ce chapitre est constitué d'un second article également soumis à *ACP* (n°acp-2012-991) intitulé : « *Comparison of aerosols sampled on filters and by online HR-ToF-AMS and Aethalometer: focus on OC, EC, BC and PAH measurements* ».

Le cinquième chapitre se décompose en deux parties. Un premier volet s'attèle à faire le lien entre observations et météorologie à l'échelle locale et à longue distance. L'identification des sources d'émissions de la fraction organique des aérosols submicroniques non-réfractaires réalisée par l'approche statistique multivariée de type PMF est présentée dans le second volet.

Enfin, une conclusion générale sera dressée récapitulant l'ensemble des résultats obtenus et proposant des perspectives de travail pour compléter et ouvrir le sujet de recherche.

CONTEXTE ATMOSPHERIQUE

Ce premier chapitre dresse un bilan des connaissances concernant l'aérosol troposphérique et la matière organique particulaire qui le compose et pose les bases des actions qui vont être menées sur deux zones d'études de la région Nord–Pas de Calais. La première partie sera consacrée à l'aérosol atmosphérique : après un rappel des origines et des sources d'émissions de l'aérosol dans l'atmosphère, la structure et la composition chimique des particules ainsi que leurs interactions avec le climat et la santé humaine seront détaillées. Dans une seconde partie, nous présenterons les zones d'étude où des campagnes de terrain ont été menées et les différents travaux déjà réalisés sur ces zones. Enfin, les objectifs de cette étude et la démarche scientifique mise en place seront décrits.

1. L'aérosol atmosphérique

L'aérosol atmosphérique est un système en suspension dans la phase gazeuse, constitué de matière sous forme solide ou liquide (Rudich et al., 2007). Cette matière condensée, dont le flux annuel dans l'atmosphère est estimé entre 3 et 10 milliards de tonnes (Seinfeld & Pandis, 1998 ; Raes et al., 2000), se retrouve sous forme de fines particules appelées communément aérosols. Par abus de langage, nous utiliserons indifféremment les termes « aérosol » et « particule » pour désigner un aérosol atmosphérique dans ce manuscrit. Cependant, des termes tels que « poussières » (*dust* en anglais) ou « fumées noires » (*black smoke*) peuvent être employés dans certains cas pour décrire des types particuliers d'aérosols (Seinfeld & Pandis, 1998). Les aérosols présentent une large gamme de tailles qui varie généralement de quelques nanomètres à quelques centaines de micromètres (cf. §1.2.2). Dans la littérature, différentes terminologies sont également utilisées pour désigner les particules par rapport à leur taille. Le terme TSP (*Total Suspended Particles*) correspond aux particules totales en suspension, quelle que soit leur taille. Les termes PM_{10}, $PM_{2,5}$ et $PM_{1,0}$ (PM pour *Particulate Matter*) représentent les particules ayant un diamètre aérodynamique respectivement inférieur ou égal à 10 µm, 2,5 µm et 1 µm. Le diamètre aérodynamique d'une particule (D_a) est défini comme étant le diamètre d'une sphère de masse volumique égale à 1 g cm^{-3} et dont la vitesse de chute est égale à celle de la particule complexe considérée, en absence de vent et de turbulences. Les particules entre 2,5 et 10 µm sont appelées « particules grossières » ou « grosses particules » (*coarse particles*), celles inférieures à 2,5 µm et de l'ordre de quelques dizaines à centaines de nanomètres sont respectivement appelées « particules fines » (*fine particles*) et « particules ultrafines » (*ultrafine particles*). Selon les

propriétés de l'aérosol et les conditions météorologiques, le temps de résidence d'une particule dans l'atmosphère peut varier de quelques heures à plusieurs semaines (Raes et al., 2000 ; Williams et al., 2002). Les concentrations massiques des particules en suspension varient fortement en fonction des sites et des sources d'émissions. Par exemple, les concentrations peuvent varier entre quelques µg m^{-3} ou moins pour les sites de fond loin de toute source d'émission, une dizaine de µg m^{-3} sur les sites ruraux aux latitudes moyennes, et quelques dizaines (et pouvant dépasser 100 µg m^{-3}) sur des sites urbains ou lors d'épisodes de vents de sable.

1.1. Origines et sources d'émissions des aérosols

Les particules peuvent être « primaires » ou « secondaires ». Les aérosols « primaires » sont directement émis dans l'atmosphère en tant que particules à l'endroit de l'émission. Les particules dites « secondaires » ne sont pas émises directement dans l'atmosphère mais sont formées à la suite de processus physico-chimiques à partir de substances gazeuses environnantes (SO_2, NO_x, NH_3, Composés Organiques Volatils (COV)). Une autre classification consiste à séparer les sources d'émissions naturelles des sources d'émissions anthropiques.

1.1.1. Sources naturelles

Les principales sources naturelles de particules sont terrigènes (érosion éolienne des sols), marines (sels marins), biogéniques (débris de plantes, pollens, spores…), liées à des combustions naturelles (poussières issues d'éruptions volcaniques ou de feux de forêt) ou extraterrestres. Le vent peut mettre en suspension des particules de sol ou de roches et transporter les plus fines sur de très longues distances, les plus grosses retombant rapidement selon des mécanismes de dépôt décrits dans le §1.2.2. Ainsi, il n'est pas rare de retrouver des poussières sahariennes sur le continent européen ou au-dessus de l'Atlantique par exemple (Rodriguez et al., 2004 ; Salvador et al., 2004). Les particules d'origine naturelle peuvent également être formées par oxydation de composés émis en phase gazeuse et par nucléation ou adsorption sur des particules préexistantes. Le Tableau 1 récapitule les différentes sources d'émissions naturelles en précisant les quantités émises au niveau global pour chacune des sources d'émissions citées.

Tableau 1 : Estimation des émissions naturelles de particules (de rayon inférieur à 100 µm) dans l'atmosphère en Mt/an à l'échelle globale (CITEPA, 2001)

Types de particules	Emissions (Mt/an)
Particules extraterrestres	10 – 18
Sels marins	1 000 – 10 000
Particules désertiques	500 – 2 000
Particules biologiques, biogéniques	80
Conversion gaz-particules (sulfates, organiques, nitrates)	345 – 1 100
Débris volcaniques	25 – 250
TOTAL	**1 960 – 13 448**

A l'échelle mondiale, la masse totale des émissions naturelles de particules est nettement plus importante (90%) que celle provenant des émissions anthropiques (Seinfeld & Pandis, 1998). Cependant, cette domination est largement attribuable au mode « grossier » de l'aérosol. Ainsi, les émissions anthropiques peuvent prédominer à l'échelle locale dans les grandes agglomérations et les zones industrielles.

1.1.2. Sources anthropiques

Les sources anthropiques sont principalement les combustions de biomasse et de pétrole ou de produits dérivés, qui engendrent des particules majoritairement très fines et constituées de carbone, même si l'activité humaine génère également d'autres particules plus grossières qui ne sont pas formées par combustion. Les sources anthropiques peuvent être regroupées en cinq principaux secteurs : l'agriculture-sylviculture (engrais, pesticides, labours), l'industrie manufacturière (chimie, construction, agro-alimentaire, métallurgie, cimenteries, cokeries, traitement de déchets), le résidentiel et tertiaire (combustion du bois, charbon et fioul, utilisation de peintures et de solvants, équipement de réfrigération et de climatisation, les transports (automobile, ferroviaire, fluvial, maritime et aérien) et enfin la transformation d'énergie (production d'électricité, raffinage du pétrole). Ces émissions anthropiques d'aérosols présentent des variations spatiales et une contribution variable des différents secteurs comme le montre la Figure 2 pour les $PM_{2,5}$.

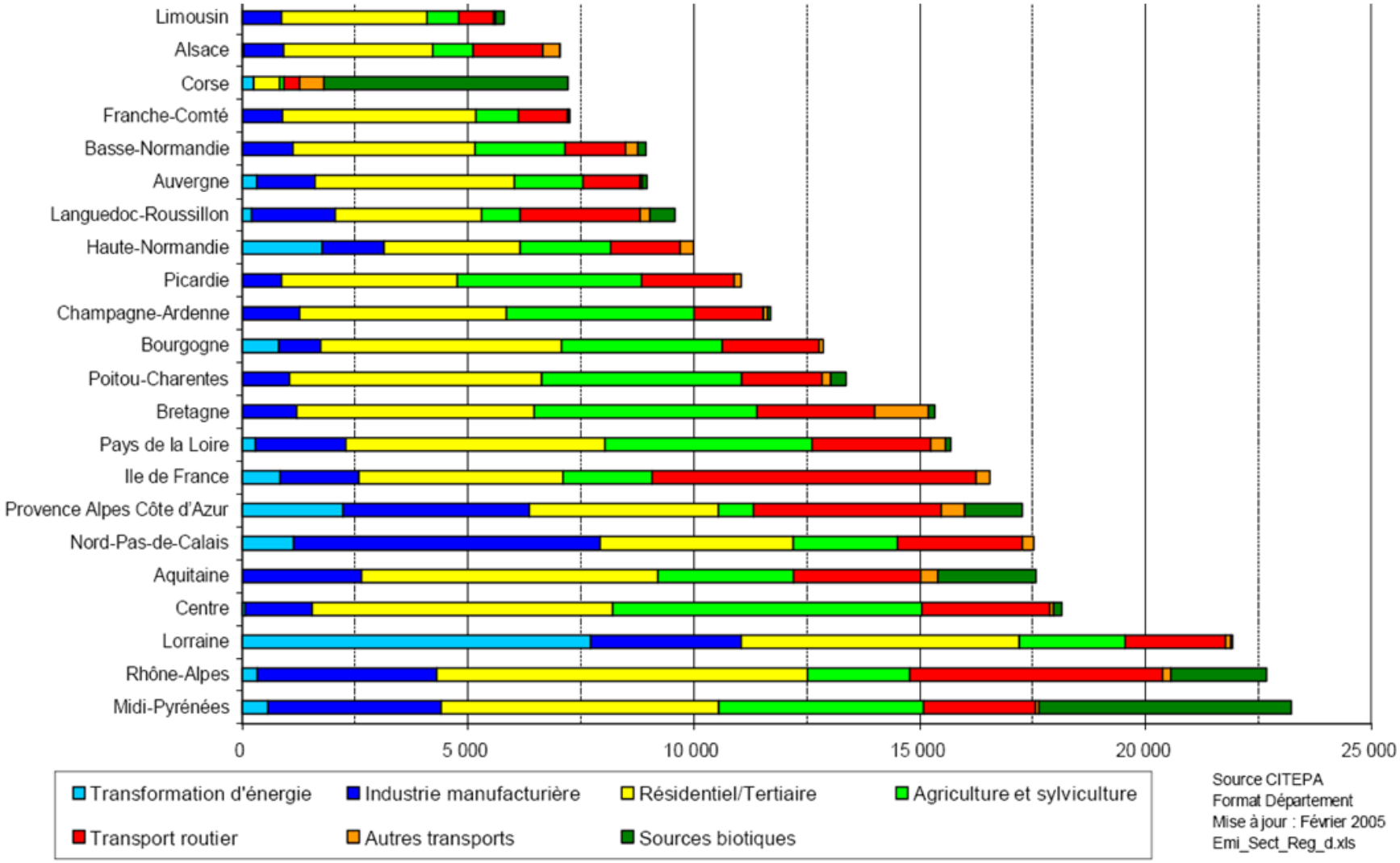


Figure 2 : Emissions de $PM_{2,5}$ dans l'air en France en fonction du secteur d'activité en 2000 (tonnes)

(CITEPA, 2001 ; données mises à jour en 2005)

Ainsi, la région Nord–Pas de Calais occupe la 6ème place dans les émissions totales de $PM_{2,5}$ régionales (17 522 tonnes) mais se place en 1ère position si on considère uniquement le secteur de l'industrie manufacturière avec une contribution d'environ 39% en 2005 (6 793 tonnes). La diversité des secteurs d'émissions soulève plusieurs questions pour lesquelles nous apporterons une réponse dans les paragraphes suivants. Quelle est la structure et la composition des particules émises ? Ces paramètres diffèrent-ils selon la typologie du site de prélèvement ? Quel est le mécanisme de formation de ces particules dans l'atmosphère ?

1.2. Structure et composition de l'aérosol

1.2.1. Description générale

Tout au long de son séjour dans l'atmosphère, l'aérosol présente une variabilité considérable en termes de concentration et composition. De plus, les particules peuvent vieillir chimiquement par des réactions hétérogènes rendant la composition chimique encore plus complexe. De manière générale, les particules sont constituées d'une fraction inorganique principalement composée d'ions sulfates (SO_4^{2-}, généralement 20 % à 30 % de la masse des particules), ammoniums (NH_4^+, 10 % à 20 % de la masse des particules), nitrates (NO_3^-, jusqu'à 10 % de la masse des particules) et d'éléments terrigènes, métalliques et traces (Putaud et al., 2004). La fraction carbonée est elle-même subdivisée en carbone organique (OC) et en carbone élémentaire (EC). L'EC est aussi appelé couramment « *Black carbon* » (BC) ou « *light-absorbing carbon* » (LAC) car il absorbe fortement les radiations appartenant au visible et au proche infrarouge, ou encore carbone réfractaire en raison de sa résistance aux hautes températures (température de fusion supérieure à 800°C). Dans la littérature, les termes EC et BC sont différenciés par la méthode analytique utilisée ; EC fera référence aux méthodes thermo-optiques et BC aux méthodes optiques. Plus récemment, le terme de « *brown carbon* » est apparu dans la littérature (Andreae & Gelencśer, 2006). Il représente la part significative de particules carbonées dont les propriétés optiques se situent entre la forte absorbance des suies et le carbone organique qui n'absorbe pas (Yang et al., 2008). L'EC présente une structure qui s'apparente à du graphite impur constitué de plusieurs dizaines de sphérules de diamètres compris entre 20 et 50 nm (Albinet, 2006). Chaque sphérule est elle-même constituée de nombreuses cristallites formées de couches de carbone (Finlayson-Pitts & Pitts Jr, 1986). De plus, l'EC est émis directement dans l'atmosphère au cours des processus de combustion et est considéré comme entièrement non volatil et inerte chimiquement. Le

carbone organique (OC) décrit pour sa part l'ensemble de tous les composés organiques fonctionnalisés de l'aérosol. Cependant, la matière organique particulaire (MOP), qui peut représenter de 10 à 90% de la masse des particules (Saxena & Hildemann, 1996 ; Kanakidou et al., 2005 ; Andreae et al., 2008), ne correspond pas uniquement à l'OC puisqu'elle prend également en compte la masse de l'ensemble des atomes autres que le carbone (O, N, halogénés,…) constituant les molécules organiques. Par conséquent, un facteur correctif dont la valeur varie selon les auteurs (et généralement compris entre 1,2 et 1,8) doit être appliqué pour estimer correctement la masse des composés organiques collectés (Seinfeld & Pandis, 1998 ; Lim & Turpin, 2001). Piot (2011) a recensé à partir de récentes études de la littérature les différentes valeurs de ratios OM/OC en fonction des sources d'émissions ; les valeurs sont comprises entre 1,20 et 1,29 pour la combustion fossile, entre 1,56 et 2,0 pour les feux de biomasse et s'échelonnent entre 1,32 et 1,36 pour des types de sources variées tels que la combustion du plastique ou du papier.

De nombreuses études ont cherché à déterminer la composition moyenne globale des particules (Putaud et al., 2004 ; Andreae et al., 2008). La Figure 3 présente les concentrations en $PM_{2,5}$ prélevés sur des sites européens de typologies différentes et montre des différences significatives dans la contribution des éléments constitutifs de l'aérosol.

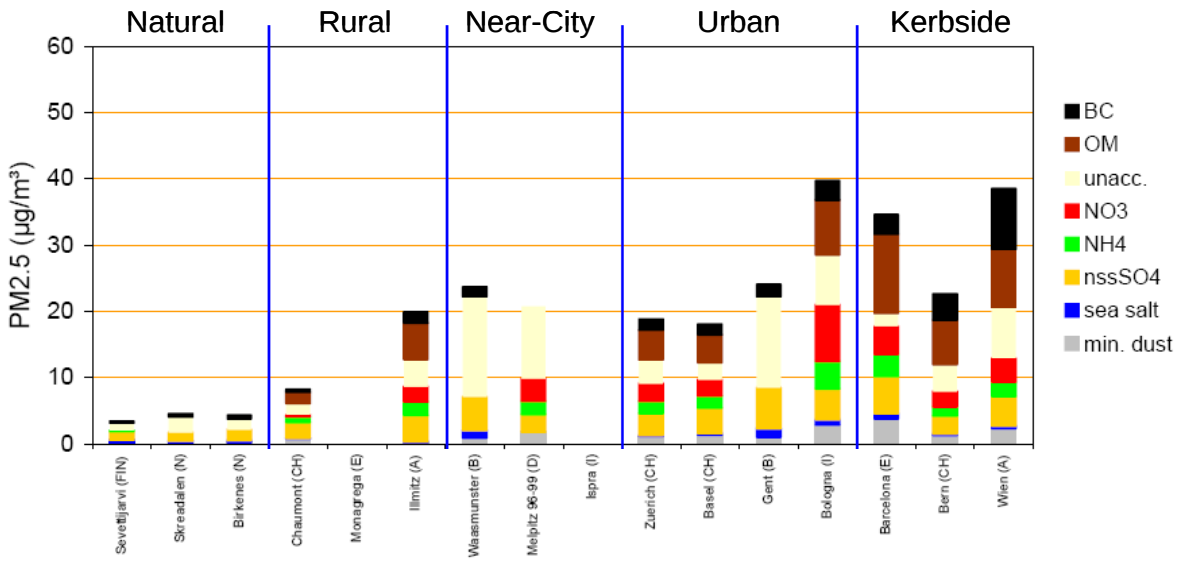


Figure 3 : Concentrations moyennes annuelles en $PM_{2,5}$ (µg m^{-3}) et composition chimique des particules associées sur différents sites européens (Putaud *et al.*, 2004)

« *min. dust* » (*mineral dust*) : ensemble des composants non solubles dans l'eau ou non carbonés (silicates, carbonates, calcium, éléments traces) ; « *sea salt* » : sels marins ; « nssSO4 » (pour *non-sea-salt* SO_4) : sulfates non marins ; BC (*Black Carbon*) : carbone élémentaire ; OM (*Organic Matter*) : matière organique ; « *unacc.* » (*unaccounted*) : fraction non résolue.

En effet, la matière organique (OM) représente une part plus importante dans les milieux urbains ou des sites associés au trafic comme ceux de Bologne et Barcelone que dans les milieux ruraux et naturels où les espèces inorganiques sont généralement prépondérantes. Jimenez et al. (2009) ont montré que la matière organique pouvait représenter une fraction importante de la masse totale des particules mais une fraction demeure non résolue due au faible pourcentage de composés organiques particulaires identifiés à ce jour et ce malgré les nombreuses études menées à ce sujet (Oros & Simoneit, 2000, 2001a, 2001b ; Fine et al., 2001, 2002 ; Pio et al., 2001b ; Schauer et al., 2001, 2002a, 2002b ; Tan et al., 2002 ; Simoneit et al., 2004 ; Yang et al., 2005 ; He et al., 2006 ; Oros et al., 2006 ; Ladji et al., 2009).

1.2.2. Mécanismes de formation et distribution des particules par taille

Les aérosols sont générés par une combinaison de processus physiques, chimiques et biologiques dans l'atmosphère et à la surface de la Terre (végétation, océan, sols, activités anthropiques). Ces mécanismes de formation sont récapitulés par la Figure 4 et font intervenir trois grands modes de répartition en taille des particules, décrits ci-après.

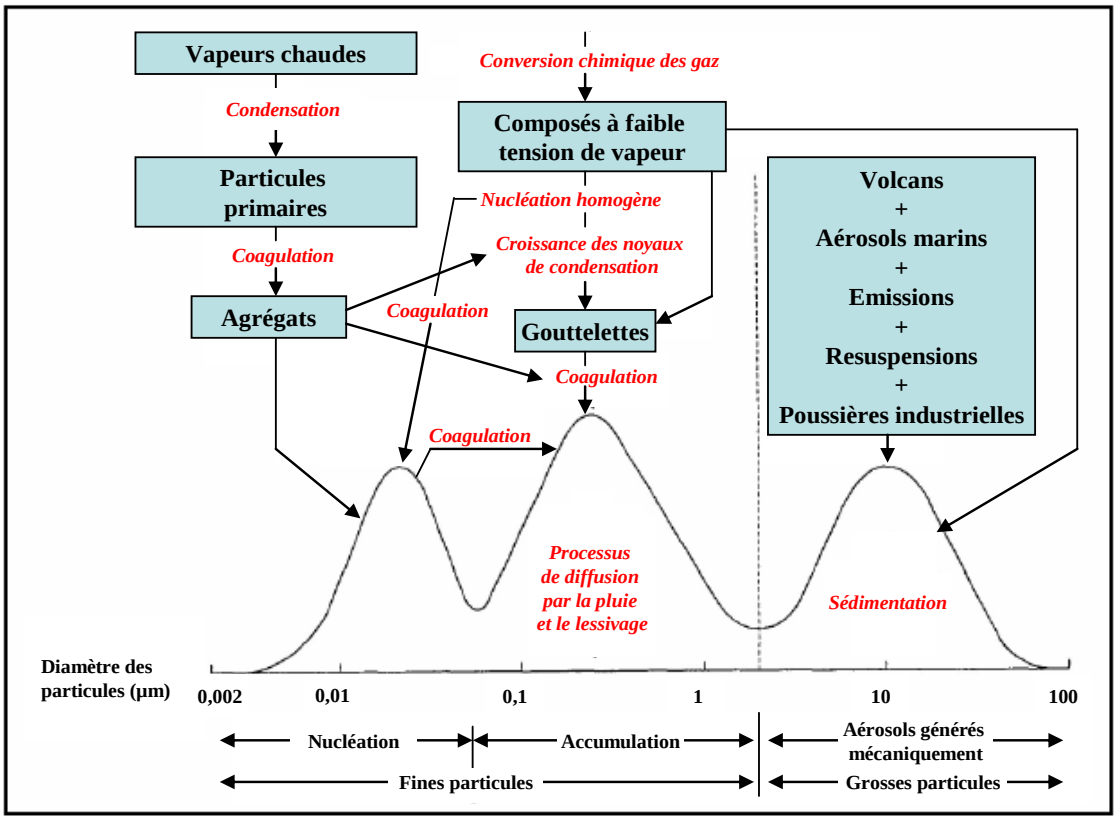


Figure 4 : Représentation schématique des trois modes de répartition en taille des particules atmosphériques (d'après Whitby, 1977)

- Le premier mode correspond aux particules ultrafines dites de nucléation. Elles sont également connues sous le nom de noyaux d'Aitken et ont un diamètre inférieur à 80 nm. Elles sont formées par condensation d'espèces gazeuses de faible pression de vapeur saturante, soit dans les processus de combustion à très hautes températures lors du refroidissement, soit par nucléation homogène à partir de l'oxydation de certains composés organiques volatils (COV).
- La deuxième classe de particules correspond aux particules fines (taille comprise entre 80 nm et 2,5 µm) dites d'accumulation et sont issues d'une conversion gaz-particule. En effet, des vapeurs condensables présentes dans l'atmosphère peuvent donner des particules par nucléation homogène puis s'agréger entre elles, ou bien s'agglomérer aux particules existantes et ainsi augmenter en taille.
- Le dernier type concerne les particules appartenant au mode « grossier » de l'aérosol (domaine de taille supérieur à 2,5 µm) et émises directement à partir de matériaux liquides ou solides (particules primaires), telles que les particules minérales émises à partir de la croûte terrestre, les sels marins émis à la surface des océans ou encore les émissions biogéniques. Le mécanisme de formation de telles particules se décompose en deux étapes : le matériau brut est d'abord divisé en fractions plus petites par des processus physiques, chimiques ou biologiques avant que les particules soient injectées dans l'atmosphère par voie mécanique.

Finalement, les particules sont éliminées du compartiment atmosphérique soit par incorporation dans les gouttelettes d'un nuage suivie de précipitations (dépôt humide) soit par sédimentation à la surface terrestre (dépôt sec). La vitesse d'élimination dépend principalement des propriétés physiques des particules (taille, forme, densité), de la surface (réactivité chimique et biologique, caractéristique du terrain) et des conditions météorologiques (température, humidité relative, vitesse du vent, …) (Zufall & Davidson, 1998). Plus la taille des particules est élevée, plus le mécanisme d'élimination est aisé.

La granulométrie des aérosols collectés reflète leur nature et leurs sources d'émissions. Ainsi, le mode grossier de l'aérosol est majoritairement constitué d'éléments terrigènes (calcium, aluminium, silicium, magnésium), de sels marins (chlorure de sodium), de pollens, de spores ou de cendres tandis que la matière organique est préférentiellement associée au mode fin de l'aérosol (particules submicroniques) de même que les sulfates, ammoniums ou certains métaux (Pb, Fe, Cu, Ni) (Piot, 2011).

1.2.3. Familles chimiques étudiées

La matière organique particulaire (MOP) de l'aérosol troposphérique est composée de milliers de composés organiques présentant des propriétés physico-chimiques bien distinctes en termes d'état d'oxydation, de volatilité ou encore d'hygroscopicité (Seinfeld & Pankow, 2003 ; Kanakidou et al., 2005 ; Goldstein & Galbally, 2007). Parmi les principales familles chimiques de composés organiques répertoriées dans l'étude de Pöschl et al. (2005), certaines identifiées comme importantes en termes de concentrations ont largement été étudiées au cours de ces dernières années ; c'est le cas des acides monocarboxyliques (Kawamura et al., 2000, 2001 ; Yassaa et al., 2001 ; Mirivel et al., 2009) et dicarboxyliques (Mirivel et al., 2011 ; Bao et al., 2012 ; Hyder et al., 2012) ou encore des hydrocarbures aliphatiques (Pindado et al., 2009). D'autres composés apparaissent particulièrement intéressants à quantifier de par leur capacité à tracer des sources spécifiques d'émissions comme le levoglucosan appartenant à la famille des sucres qui permet d'identifier la combustion de la biomasse (Zhang et al., 2008 ; Kumagai et al., 2010 ; Wang et al., 2011). Enfin, certains composés tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP ; par exemple, Ravindra et al., 2008 ; Mirivel et al., *article en préparation*) et leurs dérivés nitrés (N-HAP) et oxygénés (O-HAP) (Albinet, 2006 ; Mirivel et al., 2010) sont aussi régulièrement quantifiés et font l'objet d'une attention particulière du fait de leur toxicité avérée.

La difficulté principale est que chaque famille de composés organiques requiert généralement un développement analytique bien spécifique, et que les procédures sont longues, parfois coûteuses en temps et sujettes à de potentiels artéfacts plus ou moins importants. Seuls les acides carboxyliques et les HAP étudiés dans le cadre de ce travail seront décrits de manière détaillée ci-après.

Les acides (mono- et di-)carboxyliques (pour les aliphatiques, appartenant à la famille des acides gras) représentent un groupe important de composés organiques identifiés dans la matière organique particulaire présente dans l'atmosphère (He et al., 2006 ; Ho et al., 2006, 2007 ; Pól et al., 2006 ; Hsieh et al., 2007, 2008 ; Aggarwal et al., 2008 ; Miyazaki et al., 2009 ; Kumagai et al., 2010 ; Kundu et al., 2010 ; Pavuluri et al., 2010 ; Bao et al., 2012). Les acides carboxyliques présents en phase particulaire possèdent généralement un nombre d'atomes de carbone compris entre 6 et 34 pour les monocarboxyliques (MCA) (Li and Yu, 2005) et entre 2 et 12 pour les dicarboxyliques (DCA) (Ho et al., 2006 ; Pavuluri et al., 2010). Ils sont émis dans l'atmosphère par de nombreuses sources incluant les émissions primaires

anthropiques et biogéniques, et les émissions secondaires que sont l'oxydation photochimique homogène induite par des polluants organiques d'origines anthropique et biogénique, et la formation hétérogène (Chebbi & Carlier, 1996).

Les principales sources d'émissions identifiées sont la combustion de la biomasse ou de produits fossiles, les gaz d'échappement de véhicules, la fumée de cigarette, la cuisson de viande (Simoneit, 1986 ; Schauer et al., 2001, 2002a ; Wang et al., 2002) ou encore le plancton via les sels marins (Mochida et al., 2002, 2007). Ce sont des composés ubiquistes, généralement non spécifiques d'une source, même si on peut *a contrario* définir des sources émettrices de tel ou tel acide. Par exemple, l'acide malonique (DCA-C_3) est émis par la combustion de bois de pin tandis que l'acide succinique (DCA-C_4) l'est à partir de la combustion de bois de chêne (Rogge et al., 1998).

Les hydrocarbures et leurs dérivés sont les principaux précurseurs des acides carboxyliques dans l'atmosphère en phase gazeuse formés par oxydation homogène (Chebbi & Carlier, 1996 ; Limbeck & Puxbaum, 1999 ; Yao et al., 2004). Ainsi, l'acide azélaïque (DCA-C_9) provient probablement d'acides alcénoïques à plus longue chaîne, puisque les doubles liaisons de ces derniers sont facilement attaquables par des oxydants atmosphériques tels que l'ozone pour former des acides oxo- et dicarboxyliques (Matsunaga et al., 1999). De même, l'acide cis-9-octadécénoïque (acide oléique), après émission dans l'atmosphère à travers les opérations de cuisson domestique, est partiellement oxydé en DCA-C_9 en présence d'oxydants atmosphériques. L'acide sébacique (DCA-C_{10}) peut quant à lui résulter de l'ozonolyse de cycloalcènes. Les émissions anthropiques sont les principales sources de ces composés dans les milieux urbains et industrialisés. La production d'acides carboxyliques est importante en milieu urbain du fait de la conversion gaz/particules des composés organiques volatils et des réactions hétérogènes à la surface des aérosols.

Les nuages pourraient être aussi à l'origine de la formation d'acides carboxyliques dans la phase particulaire (Blando & Turpin, 2000 ; Yao et al., 2002) suite à l'incorporation de composés organiques volatils gazeux hydrosolubles qui s'oxyderaient en composés oxygénés moins volatils tels les acides carboxyliques. Ceux-ci pourraient subsister en phase condensée après évaporation de la gouttelette. Bao et al. (2012) ont montré que la partition gaz/particules des diacides ne dépend pas seulement des concentrations dans la phase gazeuse liées à l'oxydation photochimique mais aussi des caractéristiques propres à l'atmosphère (par exemple, température, intensité lumineuse ou humidité relative) et aux aérosols (par exemple, acidité, composition alcaline ou teneur en eau).

Les acides dicarboxyliques peuvent présenter une large gamme de concentrations avec des teneurs pouvant varier de quelques ng m^{-3} à quelques centaines de ng m^{-3} (Ho et al., 2007) selon le nombre de composés considérés, avec des variations journalières significatives ; les teneurs étant plus importantes le jour que la nuit (Kundu et al., 2010). Les diacides les plus abondants sont généralement ceux à plus faible poids moléculaire comme l'acide oxalique dont les concentrations ont pu atteindre 948 ng m^{-3} pour le site fortement urbanisé de Guangzhou en Chine (Ho et al., 2007). Des teneurs de 1356 ng m^{-3} ont même été mesurées lors d'épisodes de feux de biomasse au Brésil (Kundu et al., 2010). Les acides malonique, succinique et glutarique présentent également des teneurs relativement importantes quelle que soit la typologie du site, excepté pour les aérosols prélevés en plein océan où les teneurs mesurées de la somme des diacides de C_2 à C_5 ne dépassent pas quelques ng m^{-3} (Semperé & Kawamura, 2003).

L'étude de la distribution granulométrique des DCAs réalisée par Kawamura et al. (2007) a montré que les concentrations maximales mesurées étaient centrées sur un mode d'accumulation compris entre 240 et 800 nm, mettant en évidence l'appartenance des diacides au mode fin de l'aérosol pour un site de type reculé polaire.

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont constitués de deux ou plusieurs noyaux aromatiques fusionnés, contenant uniquement des atomes de carbone et d'hydrogène. Ces composés organiques, présents dans tous les compartiments, ont particulièrement attiré l'attention du fait de leurs propriétés cancérigènes et mutagènes. De nombreuses études ont été réalisées consistant à identifier et quantifier ces composés et notamment les 16 HAP définis comme prioritaires par l'US-EPA (*United States Environmental Protection Agency*), présentés en Annexe 1, dont les effets nocifs sont mieux connus ou qui sont retrouvés le plus souvent dans les situations de pollution (Goriaux et al., 2006 ; Ravindra et al., 2006, 2008b ; Valavanidis et al., 2006 ; Borras & Tortajada-Genaro, 2007).

Les HAP proviennent essentiellement des processus de pyrolyse, notamment lors de la combustion incomplète de matière organique. Les émissions d'origine anthropique (émissions industrielles, domestiques, automobiles, incendies forestiers, vidanges et déversement de produits pétroliers dans l'océan) sont considérées comme majoritaires (Caricchia et al., 1999 ; Kavouras et al., 1999 ; Hailwood et al., 2001 ; Abas et al., 2004 ; Rehwagen et al., 2005 ; Fang et al., 2006 ; Omar et al., 2006 ; Sharma et al., 2007) bien que les HAP sont également émis lors de nombreux processus naturels tels que les éruptions volcaniques, les feux de forêts

(Freeman & Cattell, 1990), ou les fuites ou suintements de réservoirs naturels de pétrole. Les principales sources d'émissions anthropiques sont répertoriées dans le Tableau 2. L'ensemble des sources en HAP (naturelles ou anthropiques) a été décrit par Ravindra et al. (2008a). Les sources d'émissions industrielles de HAP sont très nombreuses (Hailwood et al., 2001). Cependant, à l'échelle locale, les tendances peuvent différer fortement. Ainsi, la fumée de cigarette peut représenter la source principale de HAP en atmosphère intérieure (Mitra & Ray, 1995). De même, en milieux urbain et péri-urbain, les principales sources de HAP peuvent provenir des émissions véhiculaires et du chauffage domestique, source dont la contribution augmente significativement l'hiver (Carrichia et al., 1999 ; Lim et al., 2005 ; Panther et al., 1999 ; Schnelle-Kreis et al., 2001). Toutefois, l'utilisation de pots catalytiques permet de réduire l'émission de HAP notamment pour les véhicules essence. Des études ont ainsi montré une réduction entre 80 et 90% (94% pour le benzo[a]pyrène) des HAP étudiés (Hailwood et al., 2001).

Tableau 2 : Sources d'émissions anthropiques de HAP et activités associées (d'après Ravindra et al., 2008a)

Types de Sources	Activités associées
Industrielles	Production d'aluminium, de coke, de ciment, d'énergie et de chaleur, incinération des déchets, pétrochimie, emploi de bitume et d'asphalte, fabrication de pneus
Domestiques	Chauffage domestique, cuisine
Liées au transport	Véhicules à moteur à combustion (automobiles, aériens, ferroviaires et par voie d'eau), usure des pneus, des revêtements routiers et des freins
Agricoles	Ecobuage, brûlis et défrichement par le feu

De plus, les HAP se différencient des autres composés organiques par leur capacité à se partager entre la phase particulaire et la phase gazeuse environnante. Aussi, de nombreux travaux ont étudié la partition gaz/particules des HAP pour différents systèmes d'échantillonnage (Coutant et al., 1988 ; Baek et al., 1991a ; Lane & Gundel, 1996 ; Tsapakis & Stephanou, 2003 ; Volckens & Leith, 2003a, 2003b ; Poor et al., 2004 ; Fang et al., 2006 ; Tasdemir & Esen, 2007). Certains HAP comme le naphtalène (2 cycles aromatiques) se retrouvent exclusivement en phase gazeuse alors que les HAP plus lourds (5-6 cycles comme le benzo[a]pyrène) sont quasi exclusivement associés à la matière particulaire. Les composés constitués de 3 à 4 cycles tels que l'anthracène ou le pyrène sont semi-volatils et se partagent donc entre les phases gazeuse et particulaire (Godoi et al., 2004 ; Kahan et al., 2006 ; Liu et al., 2006 ; Possanzini et al., 2006). La Figure 5 illustre la relation existant entre la pression de

vapeur saturante et la partition gaz/particule pour quelques HAP mesurés dans l'atmosphère de Turquie (Tasdemir & Esen, 2007). Des études ont montré que le partage des HAP entre les deux phases dépend de la pression de vapeur saturante des molécules, de la température (les HAP auront tendance à être préférentiellement en phase gazeuse à température élevée), de l'humidité relative du milieu ambiant, et plus récemment, de la quantité de matière organique adsorbée sur la particule ainsi que du diamètre aérodynamique équivalent des particules (Offenberg & Baker, 2002). Dans l'atmosphère, les variations atmosphériques, les variations météorologiques et saisonnières sont donc susceptibles d'influencer cette répartition.

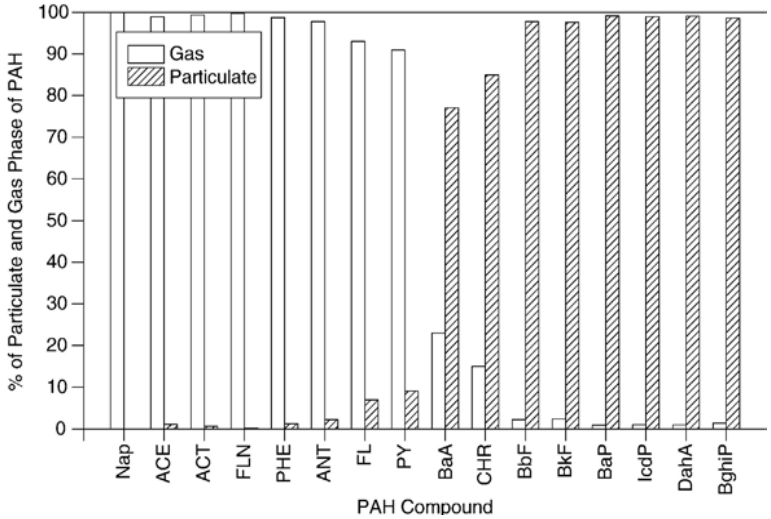


Figure 5 : Partition gaz/particules de quelques HAP dans l'atmosphère de Turquie (Tasdemir & Esen, 2007)

Nap : naphtalène ; ACE : acénaphtène ; ACT : acénaphtylène ; FLN : fluoranthène ; PHE : phénanthrène ; ANT : anthracène ; FL : fluorène ; PY : pyrène ; BaA : benzo[a]anthracène ; CHR : chrysène ; BbF : benzo[b]fluoranthène ; BkF : benzo[k]fluoranthène ; BaP : benzo[a]pyrène ; IcdP : indéno[1,2,3-cd]pyrène ; DahA : dibenzo[ah]anthracène ; BghiP : benzo[ghi]pérylène

Les nombreuses études de distribution granulométrique des HAP atmosphériques confirment la tendance de ces composés à s'associer préférentiellement aux $PM_{2,5}$. En effet, les HAP sont majoritairement (80 à 90% en masse) associés aux particules de diamètre inférieur à 2,5 µm, avec une forte proportion associée aux particules de diamètre inférieur à 0,3 µm (Baek et al., 1991b ; Allen et al., 1996, 1998 ; Kiss et al., 1998 ; Kaup & McLachlan, 1999 ; Offenberg & Baker, 1999, 2002 ; Venkataraman et al., 1999 ; Alves et al., 2000 ; Garivait et al., 2001 ; Schnelle-Kreis et al., 2001).

1.3. Rôle et incidence et enjeux des aérosols sur le climat et la santé

1.3.1. Effets des particules sur le climat

Les particules jouent un rôle important sur notre environnement car elles peuvent avoir un impact sur la modification des régimes de précipitations, l'acidité des pluies, la pollution du sol, des eaux et de la végétation, la réduction de la visibilité, la dégradation des bâtiments mais également sur le climat. En effet, le rôle des aérosols dans la problématique générale du changement climatique est désormais reconnu (IPCC, 2001, 2007). Néanmoins, de grandes incertitudes subsistent quant à leurs impacts réels et la façon de modéliser leurs effets. Le niveau de compréhension des interactions climat/particules est encore très faible (Figure 6).

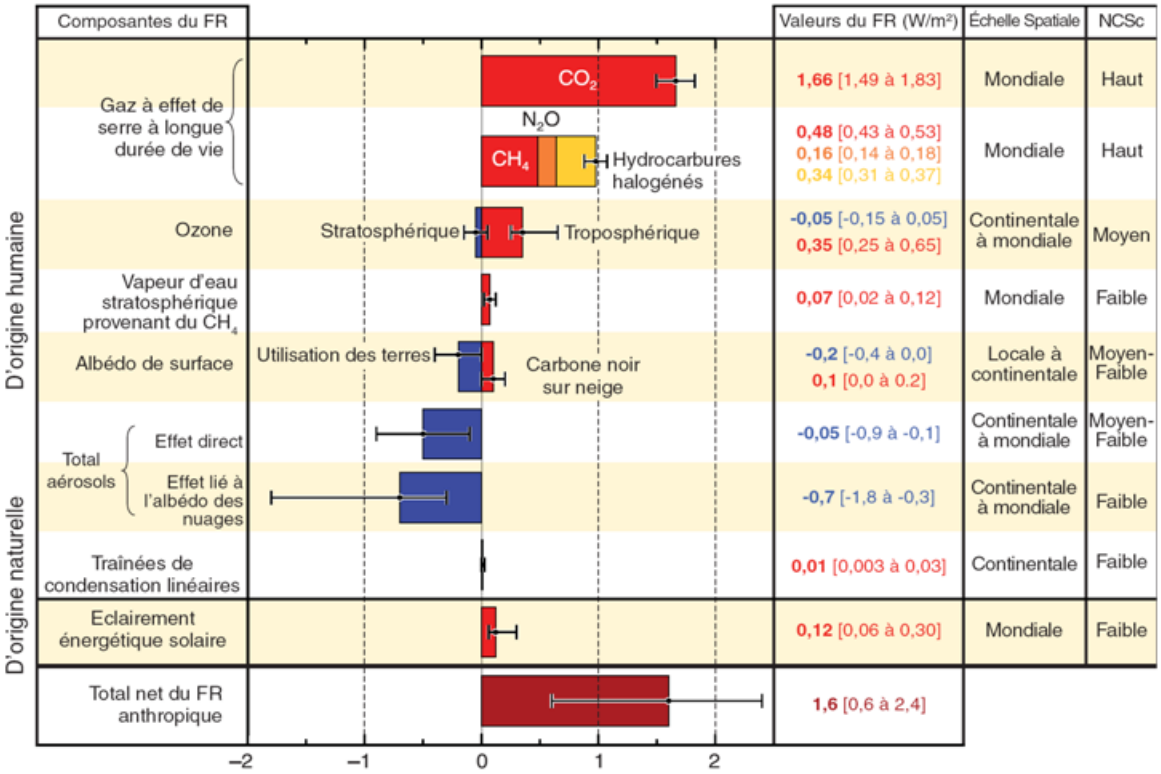


Figure 6 : Evolution du forçage radiatif (FR) global moyen sur le système climatique entre l'époque préindustrielle de 1750 et l'an 2005, en W m^{-2} (IPCC, 2007)

NCSc : Niveau de Connaissance Scientifique

Les aérosols affectent significativement le bilan radiatif terrestre par deux types d'effets (Brignon, 2003) :

- Les effets directs liés à la capacité des aérosols à réfléchir, absorber et diffuser le rayonnement solaire incident (Kaufman et al., 2002) et celui réémis par la surface terrestre. La

présence d'aérosols dans les basses couches de l'atmosphère peut abaisser localement la température atmosphérique (forçage négatif) du fait d'aérosols essentiellement diffusants (sulfates et carbone organique), ou bien l'augmenter localement (forçage positif) du fait d'aérosols absorbants (du type carbone suie ou poussières minérales) (Haywood & Shine, 1995 ; Penner et al., 2001). Cet impact reste globalement négatif (Albrecht, 1989 ; Ackermann et al., 1989, 2004 ; Lelieveld et al., 2002 ; Kaufman et al., 2005 ; Penner et al., 2006) et est estimé entre -0,1 et -0,9 W m^{-2} (IPCC, 2007). Les aérosols contribuent donc à un refroidissement de l'atmosphère terrestre. Les aérosols qui ont principalement une taille inférieure à 4 µm vont diffuser des radiations de longueur d'onde voisine de leur taille. Les longueurs d'ondes des radiations du spectre solaire (flux incident) sont inférieures à 4 µm tandis que celles des radiations thermiques (flux réémis ou réfléchi par la surface terrestre) sont comprises entre 4 et 20 µm. Ainsi, les phénomènes diffusifs engendrés par les aérosols atmosphériques auront lieu préférentiellement dans le spectre solaire. L'importance de ce forçage négatif est en relation directe avec le nombre de particules.

- Les effets indirects consistent en une modification de la microphysique et probablement de la durée de vie et de la quantité des nuages (Penner et al., 2001 ; Ghan & Schwartz, 2007). Ces effets indirects engendrent une modification de l'albédo planétaire et donc du flux lumineux incident à la surface terrestre. L'impact de cet effet indirect sur le bilan radiatif planétaire est considéré comme globalement négatif. Les différents processus gouvernant les effets indirects des aérosols sont excessivement complexes mais vont dépendre en premier lieu de la capacité des aérosols à se comporter comme des noyaux de condensation des nuages (ou CCN, *Cloud Condensation Nuclei*) (Schwartz & Slingo, 1996 ; Penner et al., 2001). Cette capacité sera fonction principalement de la taille des particules mais également de leur composition en surface, liée à leur hygroscopicité ou à leur solubilité. De très fortes incertitudes demeurent quant aux estimations de l'impact radiatif indirect des aérosols, elles sont principalement dues au manque de connaissances sur la composition chimique de la matière organique impliquée. En effet, certaines études ont montré que les composés organiques inhibaient la formation de gouttelettes (Jacobson et al., 2000) alors qu'au contraire Novakov & Penner (1993) ont mis en évidence que les aérosols organiques pouvaient contribuer significativement à la masse totale des CCN. Par exemple, les acides carboxyliques, présents en phase particulaire, ont le potentiel de modifier les propriétés hygroscopiques des particules atmosphériques ainsi que leur taille et influenceraient les cycles

nuageux d'évaporation/condensation (Saxena et al., 1995 ; Jacobson et al., 2000 ; Kerminen, 2001) du fait de leur faible pression de vapeur et de leur grande solubilité dans l'eau.

Au final, l'impact des aérosols sur le bilan radiatif terrestre est globalement négatif et tend à compenser le forçage radiatif positif des gaz à effet de serre (CO_2, CH_4, N_2O,…) contrebalançant ainsi le réchauffement climatique global (Andreae et al., 2005 ; Bellouin et al., 2005 ; Pio et al., 2007). Cependant, les incertitudes sur l'impact radiatif des aérosols, plus importantes que celles qui concernent les gaz à effets de serre, constituent l'une des sources d'erreur principales pour la prévision des changements climatiques (IPCC, 2007).

1.3.2. Effets des particules sur la santé

L'impact sanitaire de la pollution atmosphérique par les particules est largement établi depuis plusieurs décennies. Un grand nombre d'études montre une corrélation et une causalité entre le taux de mortalité et la concentration en particules dans l'atmosphère (Dockery et al., 1993 ; Pope, 1996 ; Dab et al., 2001). La toxicité induite par les aérosols ne se concrétise pas uniquement par le développement d'une mortalité accrue mais aussi par la réduction des capacités pulmonaires (souffle court, asthme), l'augmentation des hospitalisations pour des maladies respiratoires (Dominici et al., 2006 ; Fung et al., 2006 ; Zanobetti et al., 2006 ; Bell et al., 2008, 2009), une activité restreinte (Pope et al., 1995) et l'apparition de bronchites chroniques et de maladies cardiovasculaires (Dockery et al., 1993 ; USEPA, 1997 ; Kunzli et al., 2000 ; Samet et al., 2000 ; Brunekreef & Holgate, 2002) pouvant aller jusqu'à des cancers des poumons et des maladies cardio-vasculaires. De nombreuses études épidémiologiques récentes (Nawrot et al., 2006 ; Valavanidis et al., 2006a ; Nawrot & Nemery, 2007) ont confirmé et affiné les relations existantes entre les maladies respiratoires et les concentrations totales en particules (Abbey et al., 1999), les émissions particulaires des véhicules Diesels (Salvi et al., 1999) ou le nombre de particules appartenant au mode fin de l'aérosol (Peters et al., 1997) soulignant ainsi l'impact négatif des aérosols sur la santé humaine (Ma & Ma, 2002 ; Vinitketkumnuen et al., 2002 ; Li et al., 2003 ; Harri et al., 2005 ; Schober et al., 2006 ; Billet et al., 2007 ; Oliveira et al., 2007). Les particules sont également susceptibles d'irriter les voies respiratoires (Wilson & Spengler, 1996) favorisant par là même les échanges entre les polluants gazeux et particulaires et les réseaux lymphatiques ou sanguins. On peut

schématiquement classer les effets biologiques des particules en trois catégories : (1) réactions inflammatoires aiguës, (2) effets cancérigènes, (3) effets immunotoxiques et allergiques.

Bien que les premières études épidémiologiques et toxicologiques aient principalement utilisées les PM_{10} comme mesures d'exposition, les $PM_{2,5}$ sont devenues au cours du temps plus réglementées et font désormais l'objet d'une plus grande préoccupation. La littérature a ainsi montré que les particules fines présentaient une toxicité plus importante que les particules de tailles supérieures (Schwartz et al., 1996 ; Cifuentes et al., 2000) et mis en relation $PM_{2,5}$ et mortalité (Borja-Aburto et al., 1998 ; Wichmann et al., 2000 ; Ostro et al., 2006 ; Zanobetti & Schwartz, 2006 ; Franklin et al., 2007 ; Anderson, 2009).

Les répercussions de ces effets sur la santé se traduisent par des chiffres alarmants. D'après le programme Clean Air For Europe (CAFE, 2005), les concentrations actuelles en particules fines $PM_{2,5}$ seraient responsables d'une diminution de l'espérance de vie de 9,6 mois en moyenne pour l'ensemble des pays européens, de 9,3 mois en France et pourraient atteindre 15,4 mois pour la Belgique (Figure 7).

Figure 7 : Diminution de l'espérance de vie en Europe imputable à la pollution de l'air par les particules fines ($PM_{2.5}$), situation en 2000 (CAFE, 2005)

Le constat dressé par ce programme attribue 348 000 morts anticipées chaque année aux particules fines respirées par les citoyens de l'Union Européenne. L'impact de la qualité de l'air en milieu urbain sur le risque de décès en relation avec les particules fines $PM_{2.5}$ a été estimé lors d'une étude engagée en 2003 par l'AFSSE (Agence Française de Sécurité Sanitaire Environnementale) (AFSSET, 2005). Pour une diminution du niveau des

concentrations ambiantes de $PM_{2.5}$ de 12 µg m^{-3} à 4,5 µg m^{-3}, les gains en terme de nombre moyen de jours de vie gagnés se chiffrent à 170, à 136 jours pour une diminution à 6 µg m^{-3} et de l'ordre de 68 jours pour une diminution à 9 µg m^{-3}. Selon le récent rapport de l'Agence Européenne pour l'Environnement (AEE, 2012), 16 à 30% de la population urbaine européenne est exposée à des concentrations dangereuses en $PM_{2,5}$ selon les régulations annuelles européennes (20 µg m^{-3}). Ce chiffre grimpe jusqu'à 95% si on considère les seuils de recommandations de l'OMS (10 µg m^{-3}).

Cependant, les particules inhalées peuvent provoquer, pour des mêmes niveaux de concentrations, des impacts différents entre individus. Ainsi, il a été montré que les populations sensibles ou à risque sont les jeunes enfants (ORS, 2007a), les personnes souffrant de maladies respiratoires (asthme, insuffisance respiratoire) ou cardio-vasculaires, les diabétiques (Zanobetti & Schwartz, 2002 ; Bateson & Schwartz, 2004 ; O'Neill et al., 2005), les personnes âgées et dans une moindre mesure les sportifs (Zmirou et al., 2000).

Les effets néfastes des aérosols sur la santé sont fonction de leur degré de pénétration dans l'appareil respiratoire humain. Le dépôt des particules en suspension dans le système respiratoire dépend des propriétés physico-chimiques de l'aérosol (granulométrie, forme, surface, caractère hygroscopique et hydrosoluble, et composition chimique) mais aussi de l'anatomie de l'appareil respiratoire (Morawska et al., 2004). Cinq mécanismes de dépôts sont répertoriés (AFSSET, 2006 ; ORS, 2007a) :

- la sédimentation, liée à la gravité agissant sur les particules ;
- l'impaction inertielle, qui caractérise le comportement des particules massives ;
- l'interception, qui se produit lorsqu'une particule entre en contact avec une surface ;
- la diffusion, liée au mouvement aléatoire des particules très fines ;
- l'attraction électrostatique, lorsque les particules sont chargées.

Le pourcentage de dépôt dans les voies respiratoires est fonction de la taille des particules inhalées (Figure 8). De façon schématique, plus les particules sont fines, plus elles pénètrent profondément dans l'appareil respiratoire (Berico et al., 1997) :

- les particules de plus de 10 µm sont retenues dans les voies respiratoires supérieures (nez et pharynx) et rapidement rejetées. Toutefois elles peuvent être absorbées par voie digestive et avoir des effets extra-pulmonaires.
- les particules de diamètre compris entre 2,5 et 10 µm, qualifiées de fraction thoracique, ainsi qu'une fraction des particules de diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 µm sont piégées efficacement au niveau des poumons. Elles peuvent se déposer au niveau de l'arbre

respiratoire trachéo-bronchique où elles sont généralement évacuées par des mécanismes naturels comme la toux ou la déglutition ;

- les particules de diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 µm, appelées fraction alvéolaire, représentent le risque le plus important pour la santé car elles pénètrent plus profondément dans l'appareil respiratoire. Elles franchissent les voies supérieures (nez et larynx) et atteignent la structure pulmonaire constituée de bronchioles et d'alvéoles où elles s'accumulent (Pope et al., 1995 ; Berico et al., 1997). Les particules de très petites tailles (< 0,1 µm) peuvent passer directement dans le sang et ainsi être véhiculées vers des organes cibles tels que les reins, le foie ou le cerveau : on parle de translocation (Foster, 1999).

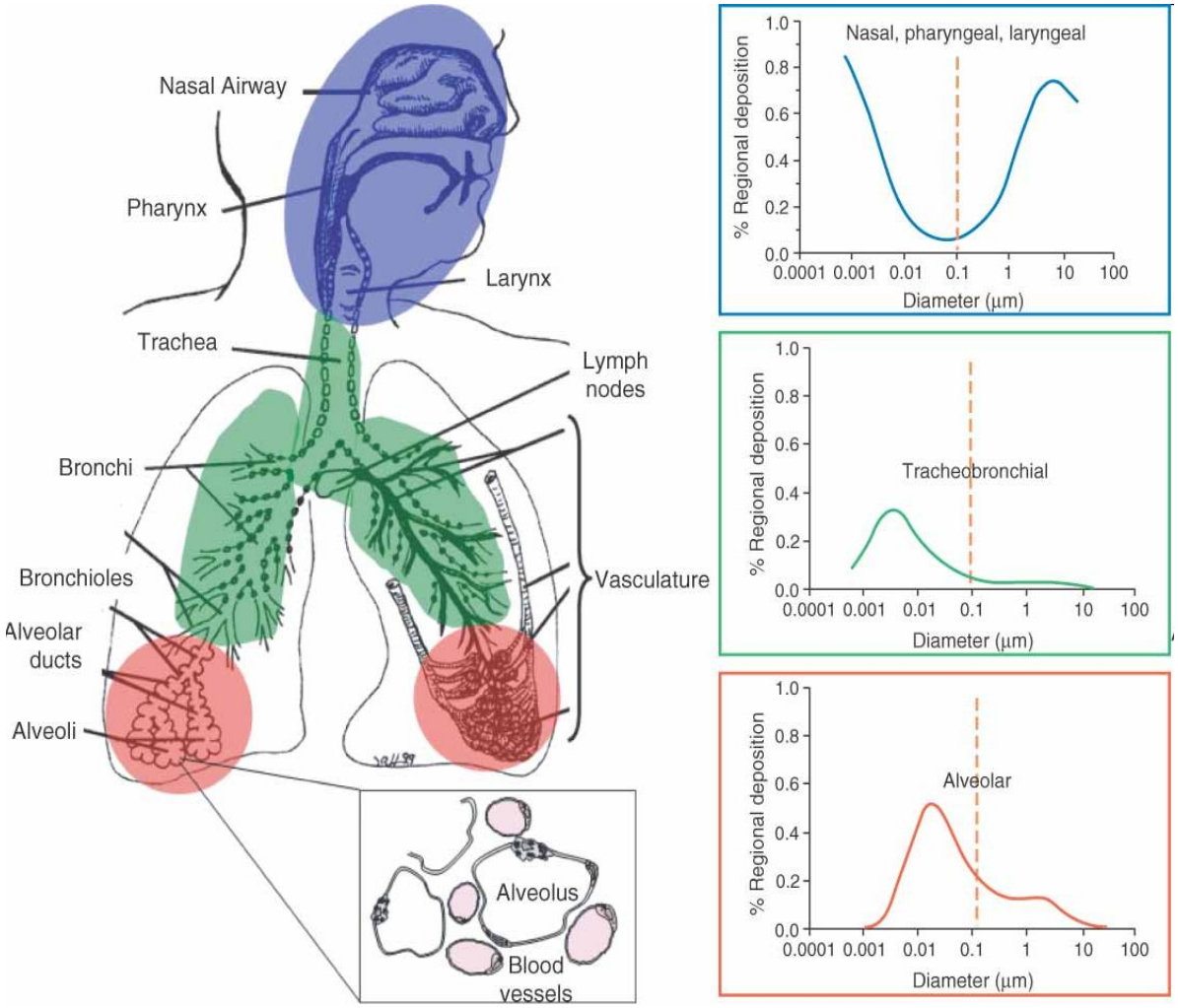


Figure 8 : Zones de dépôt des particules dans l'appareil respiratoire humain et pourcentage associé en fonction de la taille des particules (Elder et al., 2009)

La fraction alvéolaire, en grande partie constituée de matière organique (Seinfeld & Pandis, 1998 ; Finalyson-Pitts et al., 2000 ; Lelieveld et al., 2002) est d'autant plus toxique qu'elle en contient une plus grande proportion que les grosses particules (Putaud et al., 2004).

De très nombreuses études ont mis en évidence la présence et la complexité de la phase organique associée aux particules atmosphériques qui contient entre autres : des HAP, leurs dérivés nitrés et oxygénés (Allen et al., 1996 ; Allen et al., 1997 ; Finlayson-Pitts & Pitts Jr, 1997 ; Cecinato et al., 1999), des pesticides (Park et al., 2001), des métaux (Allen et al., 2001), des dioxines (Pennise & Kamens, 1996), des composés oxygénés (Nel et al., 2001). Aussi, ces particules permettent la pénétration dans les voies respiratoires de composés toxiques possédant des propriétés mutagènes et cancérogènes même à faibles concentrations. Par exemple, certaines études ont montré que la fraction polaire de la phase organique associée aux particules, contenant les dérivés nitrés et oxygénés des HAP, est bien plus toxique que la fraction aromatique contenant les HAP parents (Marr et al., 2006). En effet, certains nitro- et oxy-HAP ont été identifiés comme des mutagènes directs (Durant et al., 1996, 1998 ; Enya et al., 1997 ; Hannigan et al., 1998) ce qui les rend plus toxiques que les HAP qui sont mutagènes par activation enzymatique.

La composition des particules doit donc être prise en compte dans la détermination de la toxicité des particules et de l'étude de leur impact sur la santé (Harrison & Yin, 2000 ; Nel et al., 2001). C'est pourquoi il est important d'avoir une meilleure connaissance de la structure et de la composition chimique des aérosols dans les zones d'exposition des populations, notamment à forte densité comme c'est le cas en région Nord–Pas de Calais.

2. Zones d'étude

La grande variété des sources d'émissions contribue à l'hétérogénéité des concentrations et de la composition chimique des aérosols à l'échelle globale et selon les saisons (Jimenez et al., 2009). Cependant, les profils de sources peuvent être considérés comme relativement similaires à l'échelle régionale notamment en ce qui concerne les émissions véhiculaires ou le chauffage résidentiel. Aussi, nous avons donc focalisé notre attention dans un premier temps sur les émissions de particules à l'échelle régionale. Les émissions, toutes sources confondues, des particules totales en suspension de la région Nord–Pas de Calais, issues des inventaires d'émissions, sont présentées en Annexe 2 (www.atmo-npdc.fr). On peut remarquer des disparités géographiques importantes dans la distribution des émissions. Les zones fortement urbanisées et industrialisées telles que Dunkerque et Lille présentent les valeurs d'émissions en tonnes les plus élevées. La Figure 9 reflète des émissions plus importantes pour le département du Nord comparativement au Pas-de-Calais, ce qui peut s'expliquer par une plus forte activité économique et une densité de population plus élevée.

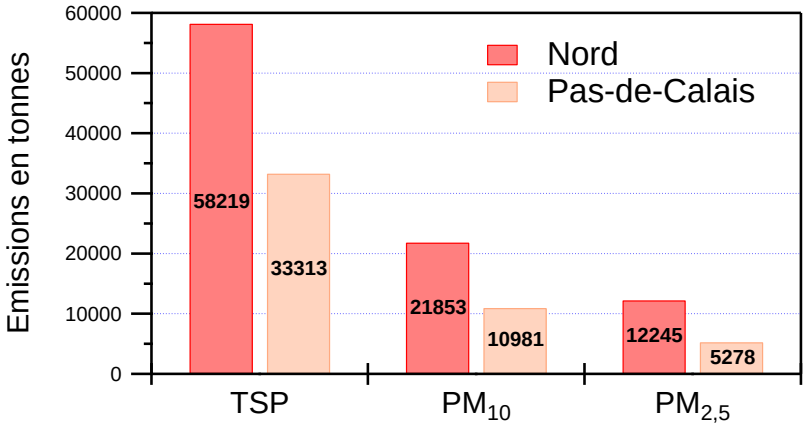


Figure 9 : Comparaison des émissions des particules totales en suspension (TSP), PM_{10} et $PM_{2,5}$ dans les départements du Nord et du Pas-de-Calais (d'après CITEPA, 2005)

Ainsi, le département du Nord présente des émissions en aérosols en moyenne deux fois plus importantes que le département du Pas-de-Calais que ce soit pour les particules totales en suspension, les PM_{10} et les particules de granulométries plus fines telles que les $PM_{2,5}$. La valeur du rapport $PM_{2,5}/PM_{10}$ calculé, supérieure dans le département du Nord à celle du Pas de Calais (respectivement 0,56 et 0,43) nous permet de conclure que la fraction fine est plus importante dans le département du Nord. Au vu de ces résultats et des critères définis précédemment, les zones d'études se sont situées dans ce département :

l'agglomération urbaine de Douai et celle de Dunkerque (Figure 10) soumise à des influences industrielles se prêtent parfaitement à cette problématique, comme nous allons le montrer dans les paragraphes suivants.

Figure 10 : Carte présentant les zones d'étude de Dunkerque (1) et Douai (2) (Source : www.geoportail.com)

2.1. Dunkerque : zone urbaine sous influence industrielle

Dans le cadre du Contrat de projets Etat-Région (CPER) Nord–Pas de Calais et des travaux engagés au sein de l'Institut de Recherche en Environnement Industriel (IRENI), groupement d'intérêt scientifique dont le Département Chimie & Environnement est membre depuis sa création, l'aire d'étude choisie est l'agglomération de Dunkerque. Cette partie présentera l'aire d'étude et son contexte météorologique de façon précise. Le site récepteur, lieu d'implantation des instruments déployés lors des campagnes de mesure, sera également décrit.

Dunkerque, situé sur la façade maritime du département du Nord, est le 3ème port français (trafic global de 57,7 MT en 2008) derrière Marseille et Le Havre. La zone dunkerquoise constitue le 1er pôle énergétique européen. Elle regroupe la plus puissante centrale nucléaire d'Europe (35,46 milliards de KWh en 2000), un terminal gazier (Dunkerque Terminal DA) qui voit transiter depuis la Norvège l'équivalent du tiers de la consommation française en gaz naturel (15 milliards de m^3/an), la plus importante unité de production de gaz industriels en France. Dunkerque occupe par ailleurs une position géographique privilégiée avec 5 capitales à moins de 300 km. Au niveau des infrastructures,

la ville dispose de nombreuses liaisons ferroviaires permettant de relier Lille (30 min), Bruxelles (1h15), Paris par le TGV (1h30) et Londres par l'Eurostar (2h) via le tunnel sous la Manche. Dunkerque est également la plus importante gare de triage portuaire de France avec un trafic estimé en 2000 à 14,6 MT. L'agglomération s'étend de la frontière belge au pas de Calais sur le littoral de la Côte d'Opale (Mer du Nord). Elle regroupe 18 communes et compte 266 642 habitants (INSEE, 2006) sur un territoire de 25 478 hectares (www.dunkerquegrandlittoral.org). Les zones industrielles occupent une grande partie du littoral et s'étendent vers le sud en englobant les zones urbaines. La population se concentre dans les villes qui se sont développées à proximité immédiate des zones d'activités, surtout à l'est et au sud du port. Le réseau routier est dense au sud de l'agglomération, avec l'A16 qui mène en Belgique à l'est et au tunnel sous la Manche à l'ouest, et la N225 prolongement de l'A25 au sud-est qui permet de relier Dunkerque à Lille. Ainsi, l'intérêt d'une telle aire d'étude réside dans la double origine des polluants : industrielle et urbaine, sans négliger l'apport potentiel des masses d'air marines.

2.1.1. Conditions météorologiques

Le département du Nord se caractérise par un climat océanique tempéré : faibles amplitudes thermiques et ensoleillement réduit (1900 h/an à Dunkerque). Les précipitations annuelles à Dunkerque sont assez faibles de l'ordre de 676 mm mais réparties sur un nombre relativement élevé de jours de pluie (120 jours/an). L'ensoleillement, quant à lui, est assez réduit, limitant ainsi les épisodes de pollution photochimique, mais les brouillards fréquents favorisent la formation de divers aérosols. Les vents, majoritairement du sud-sud-ouest, sont propices à la dispersion des polluants atmosphériques, transportés vers la mer du Nord. Ils sont assez fréquents, environ un jour sur trois, et peuvent atteindre des vitesses élevées, jusqu'à 10 m s^{-1} (35 jours en 2007). En revanche, les vents de nord-nord-est restent peu fréquents. Du fait de sa situation littorale, l'agglomération de Dunkerque est sujette aux phénomènes de brises de mer et de terre qui influencent beaucoup la dispersion des polluants de l'air. Tandis que les brises de terre et vents du sud-ouest favorisent la dispersion vers la mer du Nord, les brises de mer et vents de nord-est entraînent des épisodes de pollution à l'intérieur des terres, dans les zones résidentielles (Figure 11). Selon Talbot et al. (2007a), le phénomène de brise de mer rabat les polluants industriels tels que le SO_2 vers les zones urbaines (Dunkerque) qui s'additionnent aux émissions locales, ce qui a pour conséquence d'augmenter les niveaux de concentrations.

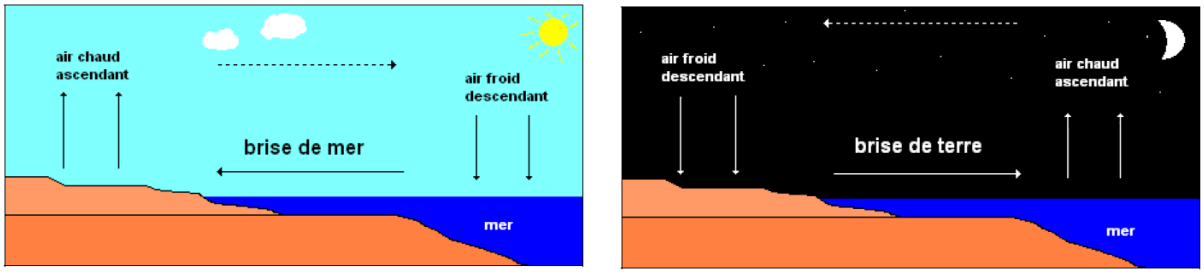


Figure 11 : Schéma synthétique de la formation d'une brise de mer le jour et d'une brise de terre la nuit (Troussier, 2006)

2.1.2. Sources d'émissions d'aérosols

La Figure 12 présente les émissions atmosphériques industrielles de particules en suspension cumulées par commune, en 2005. Les zones de Dunkerque et de l'ancien bassin minier de Lens sont facilement identifiables comme les deux sources majeures d'émissions industrielles de la Région Nord–Pas de Calais, justifiant ainsi le choix de la zone d'étude de la région dunkerquoise.

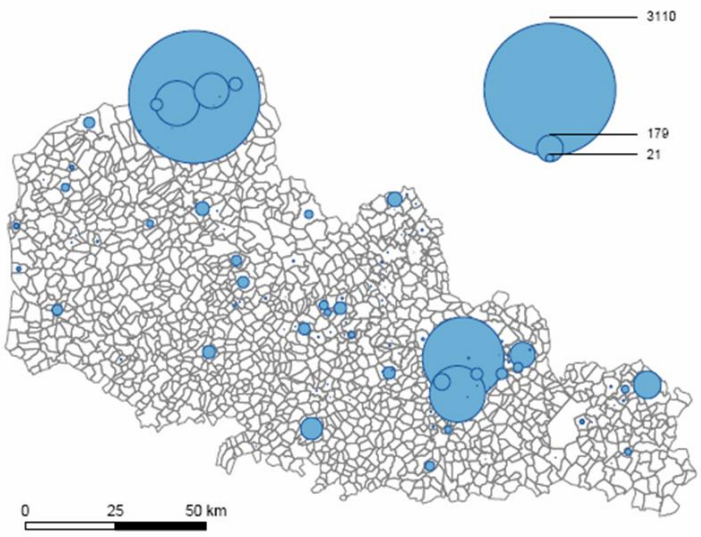


Figure 12 : Emissions atmosphériques industrielles de particules en suspension (tonnes) cumulées par commune en 2005 (Source : DRIRE Nord–Pas de Calais, traitement : ORS, 2007b)

Le port de Dunkerque a depuis longtemps favorisé l'implantation d'une activité industrielle. Cette orientation industrielle a été renforcée dans les années soixante par le mouvement de migration des usines sidérurgiques à proximité des ports, lieu d'arrivée des minerais. Les industries lourdes de Dunkerque englobent donc plusieurs secteurs d'activité : sidérurgie-métallurgie-fonderie, chimie-parachimie-pétrole, traitement de surface, mécanique, énergie et verre-matériaux. Les grands noms de l'industrie ont choisi de s'implanter à Dunkerque et aujourd'hui, la Communauté urbaine compte les pôles industriels majeurs de

groupes d'envergure mondiale (Arcelor Mittal, Centrale Nucléaire EDF…) associés à un tissu de PME de maintenance industrielle très performant.

Les émissions toutes sources confondues des particules totales en suspension de l'arrondissement de Dunkerque sont présentées en Annexe 3. On remarque que les émissions les plus importantes de particules totales en suspension sont localisées à la périphérie proche de Dunkerque en façade maritime ce qui représente le lieu d'implantation des zones fortement industrialisées ou urbanisées. Ces observations sont corroborées avec les rejets de poussières des établissements industriels recensés par la DRIRE qui ont été évalués à 6 146 tonnes en 2007. Ils ont légèrement diminué de 2,3 % par rapport à ceux de 2006. Ils étaient estimés à 10 434 tonnes en 2000 (soit une baisse de 41,1 %). Le secteur sidérurgique et métallurgique est le principal émetteur de poussières (Figure 13), et Arcelor-Mittal à Dunkerque représente à lui seul 44 % des rejets régionaux.

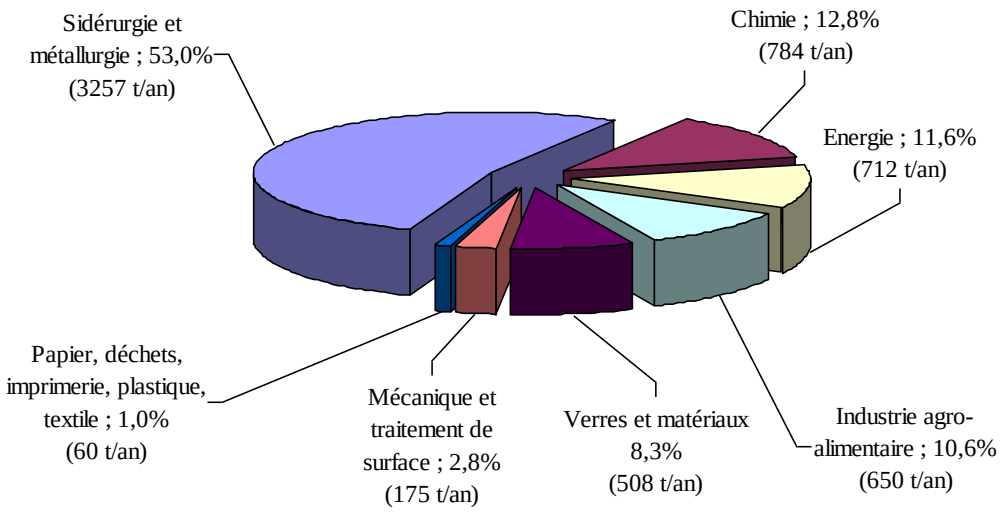


Figure 13 : Répartition des émissions de poussières par secteur industriel en région Nord–Pas de Calais en 2007 (d'après DRIRE, 2007)

Les principales industries émettrices de poussières sont localisées sur la Figure 14 et sont listées dans le Tableau 3 avec la numérotation correspondante. Le fond de carte a été fourni par le port autonome de Dunkerque (www.portdedunkerque.fr).

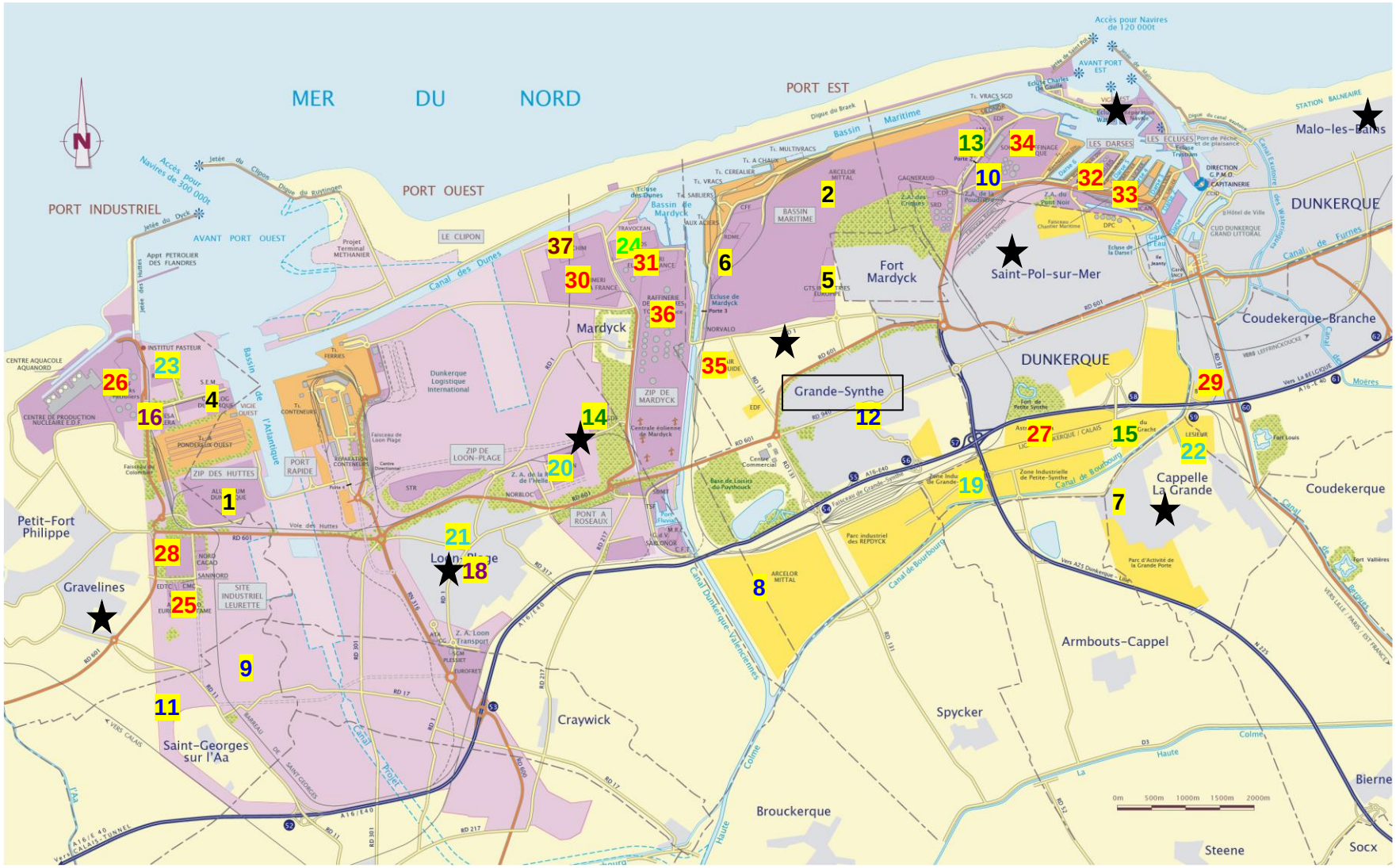


Figure 14 : Localisation des établissements industriels implantés dans la zone dunkerquoise, des stations ATMO Nord–Pas de Calais (★) et de la commune de Grande-Synthe où est située le site récepteur (□)

Tableau 3 : Etablissements implantés dans la zone dunkerquoise classés par secteurs d'activité (adapté rapport IRE DRIRE, 2007)

Etablissement	Commune	Activité	Production	Emissions Ps totales (t/an)
Sidérurgie – métallurgie - fonderie				
Aluminium Dunkerque SA **(1)**	Loon Plage	Production d'aluminium par électrolyse	258 767 T	231,11
Arcelor Mittal Dunkerque **(2)**	Dunkerque	Sidérurgie, métallurgie, coke	6 124 957 T	3 021
Ascométal **(3)***	Leffrinckoucke	Production d'aciers spéciaux	386 375 T	56,85
Comilog (ex DEM) **(4)**	Gravelines	Ferro-alliages, abrasifs	63,6 kT	13,33
GTS industries **(5)**	Grande Synthe	Laminage de tôles fortes	725 000 T	16,14
Glencore Manganese France **(6)**	Grande Synthe	Ferro-alliages, abrasifs	139 533 T	39,20
Vanywaede **(7)**	Cappelle la Grande	Fonderie métaux non ferreux, bronzes	1 500 T	0,08
Traitement de surface				
Arcelor Atlantique et Lorraine Mardyck **(8)**	Grande Synthe	Mécanique, traitement de surface	1 625 581 T	-
Betafence Usine de Bourbourg **(9)**	Bourbourg	Traitement de surface	39 617 T	-
Nord Chrome **(10)**	Grande Synthe	Mécanique, électrique, traitement de surface	-	-
Onectra Environnement **(11)**	Gravelines	Traitement de surface	-	-
Solomat Industrie **(12)**	Grande Synthe	Traitement des déchets industriels	120 690 T	-
Energie				
Dk6 **(13)**	Dunkerque	Production d'électricité	2 860 GWh	98,88
Dunkerque Terminal **(14)**	Loon Plage	Détente et comptage de gaz naturel	14,8 mbar	-
Energie Grand Littoral – Chaufferie de l'île Jeanty **(15)**	Dunkerque	Production de chaleur	28 452 MWh	1,46
Traitement des déchets				
Bus Valera **(16)**	Gravelines	Ferro-alliages, abrasifs	71 062 T	12, 50
Opale Environnement CET **(17)***	Ste Marie Kercque	Décharge d'ordures ménagères	63 803 T	0,26
Teris **(18)**	Loon Plage	Traitement et incinération de déchets industriels spéciaux	22 216 T	0,27

Industrie agro-alimentaire				
Daudruy Van Cauwenberghe et Fils **(19)**	Dunkerque	Huiles et graisses animales ou végétales	68 245 T	-
Distillerie Ryssen **(20)**	Loon Plage	Distillerie d'alcool	1 214 806 hl	-
Gaston Ringo **(21)**	Loon Plage	Sécherie de chicorée	15 284 T	-
Lesieur **(22)**	Coudekerque Branche	Huiles et graisses animales ou végétales	263 617 T	-
Rexam Beverage Can (ex Nacanco) **(23)**	Gravelines	Production d'emballages mécaniques pour boissons	866 millions	-
Verre - matériaux				
Kerneos **(24)**	Dunkerque	Fabrication d'Aluminates de calcium	-	4,78
Chimie – parachimie - pétrole				
Ajinomoto Euro-Aspartame **(25)**	Gravelines	Production d'Aspartame	-	0,94
APF **(26)**	Gravelines	Dépôts de pétrole	-	-
Astra Zeneca Dunkerque **(27)**	Dunkerque	Industrie pharmaceutique	-	-
BASF Agri-Production **(28)**	Gravelines	Phytosanitaires, pesticides	17 197 949 L	-
Borax Français **(29)**	Coudekerque Branche	Chimie minérale inorganique	13 667 T	-
Polimeri Europa France Dunes **(30)**	Loon Plage	Pétrochimie	353 890 T	64,61
Polimeri Europa France Fortelet **(31)**	Loon Plage	Pétrochimie	-	-
Rubis Terminal Môle v **(32)**	Dunkerque	Dépôts de pétrole, produits dérivés ou gaz naturel	-	-
Rubis Terminal Unican **(33)**	Dunkerque	Dépôts de pétrole, produits dérivés ou gaz naturel	-	-
Société de raffinerie de Dunkerque **(34)**	Dunkerque	Raffinages de pétrole, carburants et lubrifiants	1 014 445 T	244,60
Sogif Groupe Air Liquide **(35)**	Grande Synthe	Production des gaz de l'air	-	-
Total France – Raffinerie des Flandres **(36)**	Mardyck	Raffinages de pétrole, carburants et lubrifiants	-	174,00
Plastique				
Polychim Industrie **(37)**	Loon Plage	Fabrication de matières plastiques de base	-	-

* : Les industries **(3)** et **(17)** ne sont pas représentées sur la carte

Les secteurs liés au traitement des déchets (mauve), à la fabrication de verres et de matériaux (vert vif), au traitement des surfaces (bleu foncé) et de l'industrie agro-alimentaire (bleu clair) ont une influence minime dans les émissions de poussières sur la zone d'étude. L'implantation des stations du réseau de surveillance de la qualité de l'air à Dunkerque, ATMO Nord–Pas de Calais, est également représentée sur la Figure 14. Ainsi, des concentrations en PM_{10} sont enregistrées par les stations de Gravelines, Grande-Synthe, Mardyck, Malo-les-Bains, Saint-Pol-sur-Mer ainsi que des mesures en $PM_{2,5}$ par les stations de Cappelle-la-Grande et de Malo-les-Bains.

2.1.3. Choix du site récepteur

Le choix d'un site récepteur adapté aux mesures en temps réel des aérosols sur la zone d'étude est primordial. Pour connaître les critères et les raisons détaillées qui ont justifié le choix du groupe scolaire Victor Hugo et Jacques Prévert (comprenant une école primaire, une école maternelle, une école de musique et un gymnase), situé sur la commune de Grande-Synthe, comme site récepteur, le lecteur est renvoyé à l'étude réalisée par Badol (2005). Grande-Synthe est localisée dans la Communauté Urbaine de Dunkerque (CUD) depuis 1968. Cette commune de 23560 habitants, située au Sud de la zone industrielle reçoit globalement du nord et de l'ouest les émissions industrielles et du sud et de l'est les émissions urbaines.

Ce site (installé dans un local sous le préau de l'école) est commun à plusieurs équipes de recherche de la région Nord–Pas de Calais et a été régulièrement utilisé par le Département Chimie & Environnement pour réaliser des mesures in situ de composés gazeux (COV) (Badol, 2008a ; Roukos, 2010 ; Xiang, 2012) et de composés particulaires (Lamaison, 2006 ; Rimetz-Planchon, 2006). Il est implanté au sein d'une zone résidentielle, avec l'A16 à 1 km au sud et la N1 à 750 m au nord. De plus, les industries sont situées autour du site à environ 2,5 et 4,5 km allant du nord-ouest au nord-est. Le site peut donc être à la fois sous l'influence des émissions industrielles, des sources urbaines et du trafic. Il représente un endroit propice pour étudier les sources des aérosols sur la zone d'étude.

2.1.4. Travaux antérieurs réalisés sur Dunkerque

A l'heure actuelle, la majeure partie des travaux recensée sur la zone urbano-industrielle de Dunkerque portant sur la qualité de l'air fait référence à l'identification et la quantification des COV qui peuvent jouer le rôle de précurseurs des aérosols (Badol et al., 2008a, 2008b ; Roukos et al., 2009a; 2009b ; Xiang et al., 2012). A partir de mesures

réalisées sur le site récepteur de Grande-Synthe, Badol et al. (2008a) a ainsi identifié 53 COV (22 alcanes, 16 alcènes, 1 alcyne, 12 composés aromatiques et 2 composés chlorés) dont 31 ont été définis comme précurseurs de la formation d'ozone. Les prélèvements, effectués sur une année complète (de septembre 2002 à août 2003), ont permis de disposer d'un jeu conséquent de données (6300 prélèvements) permettant l'étude des variations temporelles de concentrations en COV. Les résultats obtenus ont mis en évidence l'influence des émissions industrielles, des gaz d'échappement notamment aux heures de pointe, des fuites de gaz naturels et du chauffage domestique en hiver. De plus, des profils de sources ont pu être établis par le modèle *Chemical Mass Balance* (CMB) à partir des observations (Badol et al. 2008b). Ainsi, six profils de sources urbaines (chauffage domestique, utilisation de solvant, fuite de gaz naturel, émissions biogéniques, évaporation d'essence et gaz d'échappement) et sept de sources industrielles (métallurgie, craquage d'hydrocarbures, raffinerie de pétrole, stockage d'hydrocarbures, raffinerie de lubrifiants, stockage de lubrifiants et traitement de surface) ont été répertoriés. La contribution des émissions dues aux gaz d'échappement a varié entre 40 et 55 % pour le secteur urbain. Des variations saisonnières (été/hiver) des différentes contributions de chaque source ont également été observées en fonction des directions de vents. Par exemple, la contribution du trafic automobile a varié de 55 % en hiver à 30 % en été, tandis que la contribution relative du stockage d'hydrocarbures atteint 20 % l'été, ce qui peut s'expliquer par la hausse des températures entraînant une évaporation plus importante de la fraction légère des hydrocarbures. La variation saisonnière des concentrations en polluant qui a été observée nous a incités à mener deux campagnes de terrain, une en été et une en hiver. De plus, ces études ont conclu que la contribution des sources industrielles de COV était inférieure à 20 % alors que la contribution des gaz d'échappement véhiculaires était supérieure à 40 %. Toutefois, dans le secteur le plus industrialisé, la contribution des sources industrielles a atteint 80%. L'identification des sources d'émissions des COV dans la zone urbano-industrelle a été récemment complétée par l'approche *Positive Matrix Factorization* (PMF) qui a été appliquée aux concentrations de 25 COV (C_6 à C_{10}) mesurées en été 2009 à la station du réseau de surveillance « Port-Est » située à proximité de la zone industrielle (Xiang et al., 2012). Cette étude a montré que la répartition des contributions des 8 sources d'émissions identifiées dans la zone d'étude est guidée par certains paramètres météorologiques tels que les turbulences atmosphériques. De plus, il a également été prouvé que l'impact de la turbulence verticale sur la dispersion des polluants est affecté par la distance source-récepteur.

Des campagnes de terrain (été/hiver) menées par Roukos (Roukos et al., 2009a) (mesures simultanées sur plusieurs sites de prélèvements dont les emplacements ont été déterminés de manière stratégique selon un système de grille adapté pour couvrir la zone d'étude en tenant compte de la densité de population, des routes principales et de la distribution industrielle) ont permis de quantifier 174 Composés Organiques Volatils appartenant à différentes familles chimiques (Figure 15). En termes d'abondance, les hydrocarbures aromatiques représentaient plus de 50% des espèces identifiées.

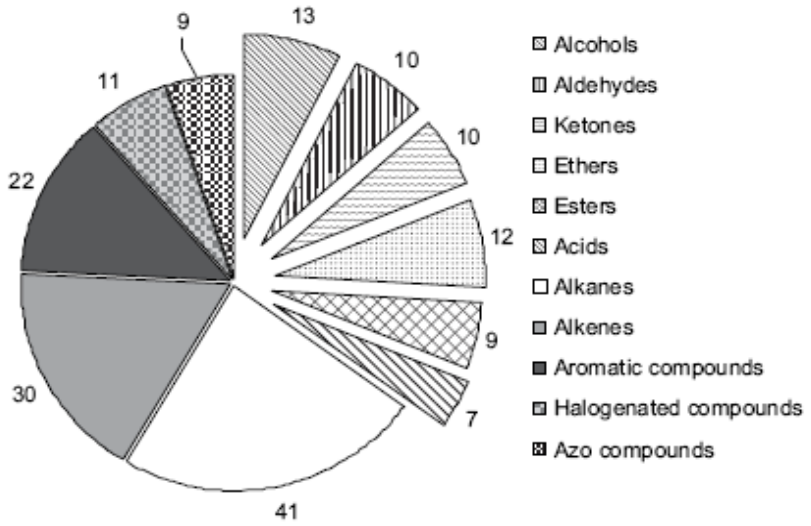


Figure 15 : Nombre de composés de chaque famille chimique identifiés à Dunkerque (Roukos et al., 2009a)

La présence de ces composés peut naturellement laisser envisager une contribution significative de composés semi-volatils ou de leurs produits d'oxydation à la MOP dans le cadre de notre étude. Cependant, cette extrapolation doit être vérifiée par des campagnes de mesures. De plus, au-delà de la position géographique du site d'échantillonnage, la connaissance des conditions météorologiques, et en particulier du paramètre « direction de vent », a été essentielle dans l'identification des différentes sources d'émissions de polluants.

Les études réalisées sur des particules prélevées dans la région dunkerquoise ont majoritairement porté sur la quantification de métaux et d'éléments traces présents dans les TSP (Ledoux et al., 2006) et plus récemment dans les PM_{10} (Flament et al., 2008 ; Saint-Georges et al., 2008 ; Alleman et al., 2010 ; Marris et al., 2012) ainsi que la caractérisation de la matière particulaire inorganique de l'aérosol (Ledoux, 2003, Ledoux et al., 2006 ; Lamaison, 2006 ; Rimetz-Planchon, 2006 ; Rimetz-Planchon et al., 2008 ; Alleman et al., 2010). Les études menées par Rimetz-Planchon ont également conduit à une première caractérisation physico-chimique de la matière organique particulaire avec des mesures de carbone organique et carbone élémentaire. Les analyses menées sur des échantillons de $PM_{2,5}$

et PM_{10} prélevés au cours de deux campagnes (hiver et été) sur deux sites de typologie contrastée : le site-atelier de Grande-Synthe sous influence principalement urbaine ; et le site du Port-Est sous influence principalement marine, ont montré que la proportion de matière carbonée particulaire représentait entre 20 et 30% de la masse des PM_{10}, mais que la fraction fine constituée par les $PM_{2,5}$, composée à plus de 80 % en masse par du carbone organique, contenait pratiquement toute la matière carbonée particulaire. De plus, ces travaux ont démontré que les particules formées ou émises par les activités industrielles s'agglomèrent aux particules d'origine marine, avec la formation d'une fine couche de matière organique à la surface des particules.

La spéciation de composés organiques a également été initiée, principalement sur les teneurs en HAP avec des visées toxicologiques. Ainsi, à partir d'aérosols prélevés à Dunkerque, des études épidémiologiques ont été réalisées afin d'évaluer l'impact sanitaire des particules inhalées par la population locale ; la toxicité des aérosols, en particulier des particules fines $PM_{2,5}$, s'est manifestée par une réponse inflammatoire et l'apparition d'un stress oxydant dans les cellules épithéliales du poumon humain (Garçon et al., 2006). Une génotoxicité potentielle de certains composés présents dans la matière organique particulaire tels que les HAP a ainsi été mise en évidence sur ce même type de cellules (Billet et al., 2008). Le Tableau 4 récapitule les concentrations mesurées en HAP dans des particules prélevées lors de ces deux études ainsi que dans une étude plus récente menée par Cazier et al. (2011). Les valeurs observées en HAP sont sensiblement égales entre les études épidémiologiques, excepté pour le phénanthrène qui présente une valeur plus élevée dans l'étude réalisée par Billet et al. (2008). L'étude de Billet et al. (2008) a également permis une première identification des sources d'émissions d'aérosols en suggérant que les particules recueillies, de par leurs propriétés physico-chimiques, provenaient majoritairement de la circulation automobile intense et des complexes industriels. Cazier et al. (2011) n'ont pas mis en évidence de différences significatives entre les concentrations en HAP mesurées sous influence urbaine et industrielle mis à part pour le naphtalène, HAP le plus volatil, qui a présenté des teneurs deux fois plus élevées sous influence industrielle.

Tableau 4 : Concentrations mesurées en HAP dans des $PM_{2.5}$ prélevées à Dunkerque

Références	Garçon et al., 2006	Billet et al., 2008	Cazier et al., 2011	
Influence du site			urbaine	industrielle
HAP	µg g^{-1}	µg g^{-1}	ng m^{-3}	ng m^{-3}
Naphtalène	-	38,1	0,3716	0,7316
Méthylnaphtalène	-	141,9	-	-
Diméthylnaphtalène	-	90,2	-	-
Acénaphtène	-	11,1	-	-
Acénaphtylène	-	-	0,0009	0,0034
Fluorène	-	6,3	0,0008	0,0009
Phénanthrène	9,94	28,3	0,0128	0,0102
Anthracène	-	47,1	0,0043	0,0019
Fluoranthène	1,45	4,7	0,0250	0,0182
Pyrène	4,03	4,7	0,0206	0,0140
Benzo[a]anthracène	9,54*	4,9*	0,0199	0,0176
Chrysène	-	-	0,0263	0,0221
Benzo[b]fluoranthène	6,55**	6,6**	0,0709	0,0717
Benzo[k]fluoranthène	-	-	0,0148	0,0189
Benzo[a]pyrène	7,90	7,1	0,0299	0,0224
Indéno(1,2,3-cd)pyrène			0,0451	0,0430
Dibenzo[ah]anthracène			0,0077	0,0083
Benzo[ghi]pérylène			0,0391	0,0372

* Benzo[a]anthracène ou chrysène, HAP non identifiés
** somme des benzo[b]fluoranthène et benzo[k]fluoranthène ;

Enfin, l'étude de Garçon et al. (2006) a également permis d'observer la répartition granulométrique de particules prélevées par un impacteur en cascade haut-volume à un débit de 68 m^3 h^{-1} pendant 15 jours de manière répétée entre janvier et septembre sur une zone urbaine située à proximité des industries et du trafic (Figure 16). Chaque domaine de taille est normalisé par rapport au nombre total de particules mesurées. Les histogrammes et les points représentent respectivement les fréquences relatives et cumulées. Le nombre de particules dans chaque domaine de taille a été déterminé par un microscope à balayage électronique. La majeure partie des particules collectées a été détectée dans les domaines de tailles inférieures ou égales à 2,5 µm : 0-0,5 µm (33,63%), 0,5-1,0 µm (30,61%), 1,0-1,5 µm (14,33%), 1,5-2,0 µm (8,69%), 2,0-2,5 µm (4,89%). Cette distribution des particules montre que le mode fin de l'aérosol est prépondérant par rapport aux domaines de taille plus importants.

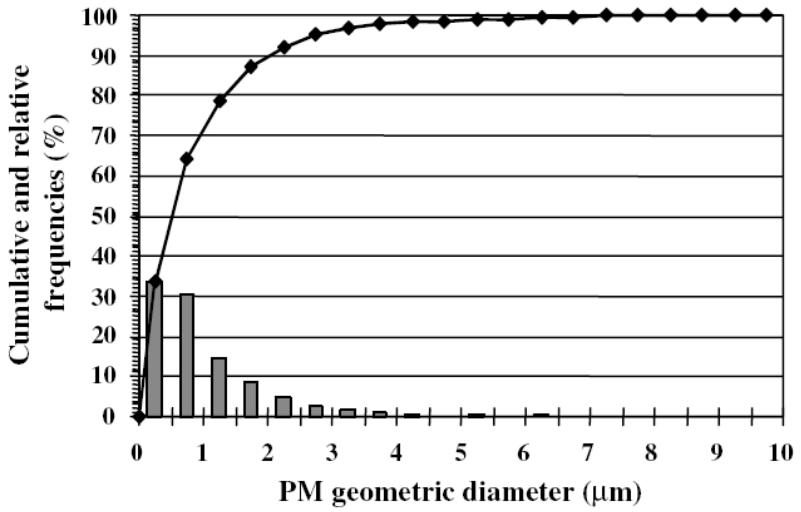


Figure 16 : Exemple de distribution granulométrique de particules collectées à Dunkerque (Garçon *et al.*, 2006)

2.2. Douai : site de fond urbain

La seconde zone d'étude choisie dans le cadre de cette thèse est la zone urbaine de Douai. D'une façon identique à la zone d'étude de Grande-Synthe, les paragraphes suivants auront pour objectifs de décrire la zone d'étude, de présenter le choix du site récepteur où les campagnes de mesures ont été réalisées, et de recenser les précédentes études menées sur ce site.

Douai est une sous-préfecture du département du Nord, située à environ 30 km au sud de Lille. Elle fait partie de la communauté d'agglomération du Douaisis, créée en 2002, qui regroupe 35 communes représentant environ 157 000 habitants. La ville de Douai est une commune entièrement urbanisée, composée quasi-exclusivement de zones résidentielles comptant une population totale de 43 649 habitants au 1er janvier 2011. Les axes de communication sont nombreux et font d'elle une ville carrefour entre les villes de Lille au nord, Valenciennes à l'est, Arras et Lens à l'ouest et Cambrai au sud-est, avec l'A21 à environ 2 km à l'est et l'A1 à 7 km en direction de Paris. La gare occupe également une place importante dans cette organisation. Elle est le lieu d'interconnexion avec le tramway et le réseau de transport urbain. La Scarpe, affluent de l'Escaut, et surtout son canal de dérivation qui permet la navigation, joue aussi un rôle dans les divers transports.

2.2.1. Conditions météorologiques

En termes d'ensoleillement, de pluviométrie, et de caractéristiques du paramètre « vent », la ville de Douai présente très peu de variations avec Dunkerque, ce qui peut s'expliquer par la faible distance orthodromique entre ces deux villes (89 km).

2.2.2. Sources d'émissions des aérosols

Les émissions toutes sources confondues des particules totales en suspension de l'arrondissement de Douai sont présentées en Annexe 2. Il apparaît que les principales sources d'émissions pour l'arrondissement de Douai sont les secteurs résidentiel et tertiaire (dominé par le chauffage domestique en hiver) et transports routiers (trafic automobile principalement) différenciant très nettement les deux zones d'études. Cependant, la répartition des sources d'émissions des particules dans l'atmosphère diffère à l'échelle de Douai. En 2007, le secteur résidentiel et tertiaire demeure le principal secteur d'émissions avec une contribution de 34,3% (477,9 t an^{-1}) des émissions totales en TSP devant le secteur transformation d'énergie avec 27,0% (377,1 t an^{-1}) suivi de l'agriculture avec 21,9 % (305,1 t an^{-1}) (ORS , 2007). Les secteurs transports et industrie manufacturière contribuent respectivement à 9,0% (125,1 t an^{-1}) et 7,6% (109,5 t an^{-1}) des émissions. L'impact des sources biogéniques est négligeable.

2.2.3. Choix du site récepteur

Pour des raisons de simplicité de mise en œuvre dans le déploiement des techniques de prélèvement, le site de l'Ecole des Mines de Douai a été retenu comme zone d'étude. Ainsi, le toit du bâtiment du département Chimie et Environnement a fait office de site récepteur en zone urbaine de fond, à l'écart des axes de circulation. La Figure 17 localise le site récepteur (A) par rapport à la station ATMO Nord–Pas de Calais la plus proche, Douai Theuriet (B), et la station de Douai Dorignies (C), opérée par le Département pour des études métrologiques. La station de Douai Theuriet mesure en continu les polluants gazeux tels que l'ozone, le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote ainsi que les concentrations en $PM_{2,5}$ et PM_{10}. La station de Douai Dorignies est utilisée comme plateforme test d'instruments de mesures des concentrations atmosphériques en particules (compteurs optiques, jauge bêta, …). Aussi, nous avons pu comparer les concentrations en particules mesurées par ces deux stations (B et C) pendant les périodes relatives aux campagnes hivernale et estivale de mesures.

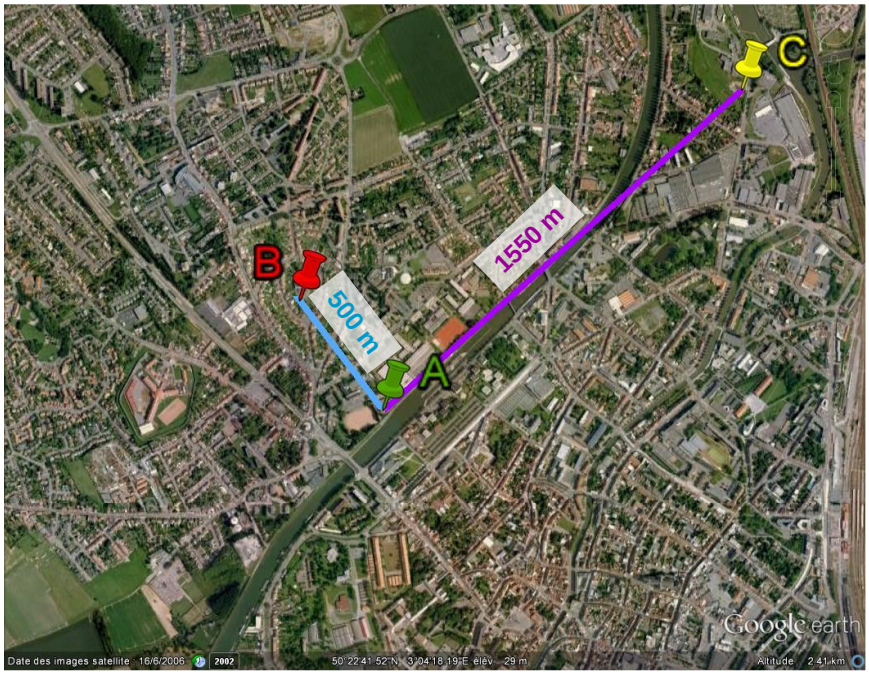


Figure 17 : Localisation du site récepteur situé au département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai (A), de la station Douai-Theuriet (ATMO Nord–Pas de Calais) (B) et de la plateforme test de Douai Dorignies (C)

2.2.4. Travaux antérieurs réalisés sur Douai

Les précédents travaux réalisés au Département sur la matière organique particulaire ont porté sur le développement de méthodes d'analyse de composés organiques présents dans les $PM_{2,5}$ prélevés sur un site de fond urbain à Douai et sur l'étude du vieillissement de ces composés en milieu contrôlé (Mirivel, 2009). Ainsi, des méthodes d'échantillonnage et d'analyse pour la mesure d'espèces organiques contenues dans les phases gazeuse et particulaire de l'atmosphère ont été développées et mises en œuvre spécifiquement à la quantification (i) des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et de leurs dérivés nitrés et oxygénés, issus soit directement des processus de combustion, soit indirectement de l'oxydation atmosphérique de leurs HAP parents ; (ii) des acides mono- ou dicarboxyliques qui représentent une fraction importante de la matière organique particulaire identifiée à ce jour. Les concentrations moyennes saisonnières mesurées des familles citées sont récapitulées Tableau 5. La contribution de chaque composé par rapport à la masse totale des composés de la famille chimique correspondante est répertoriée en Annexe 5 pour les HAP et les dérivés nitrés et oxygénés, et en Annexe 6 pour les acides mono et dicarboxyliques.

Tableau 5 : Concentrations moyennes des familles chimiques identifiées à Douai (d'après Mirivel et al., 2009)

Concentrations	Eté	Hiver
HAP (ng m^{-3})	0,1 – 2,9	3,6 – 67,7
O-HAP (pg m^{-3})	386 (235 – 583)	4532 (1574 – 9591)
N-HAP (pg m^{-3})	66 (42 – 110)	459 (99 – 1131)
MCA (ng m^{-3})	43,5	27,7
DCA (ng m^{-3})	41,8	32,3

2.3. Comparaison des zones d'étude

Les concentrations en particules mesurées par les stations ATMO Nord–Pas de Calais implantées sur les deux zones d'études ont été comparées sur plusieurs niveaux temporels en présentant successivement les résultats obtenus à partir de données mensuelles, journalières et horaires, et pour les PM_{10} et $PM_{2,5}$. Le but de cette comparaison est multiple. Il s'agit dans un premier temps de regarder les informations obtenues pour chaque résolution temporelle pour déterminer dans un second temps la résolution temporelle qui sera adaptée à notre étude. Nous avons retracé l'évolution des concentrations mensuelles en PM_{10} et en $PM_{2,5}$ pour l'année 2011 (Figure 18). La station Douai Theuriet présente des concentrations en $PM_{2,5}$ et en PM_{10} susceptibles d'être rencontrées sur le site récepteur de Douai lors de nos campagnes de mesures. Les villes de Cappelle-la-Grande et de Malo-Les-Bains, situées dans la périphérie proche de Grande-Synthe, seront l'équivalent pour la zone d'étude de Dunkerque pour la mesure des $PM_{2,5}$. Les teneurs en PM_{10} sont mesurées à Grande-Synthe et dans les villes de Mardyck, Saint-Pol-sur-Mer et Malo-Les-Bains situées à un rayon de 10 km autour de Grande-Synthe.

-a- **-b-**

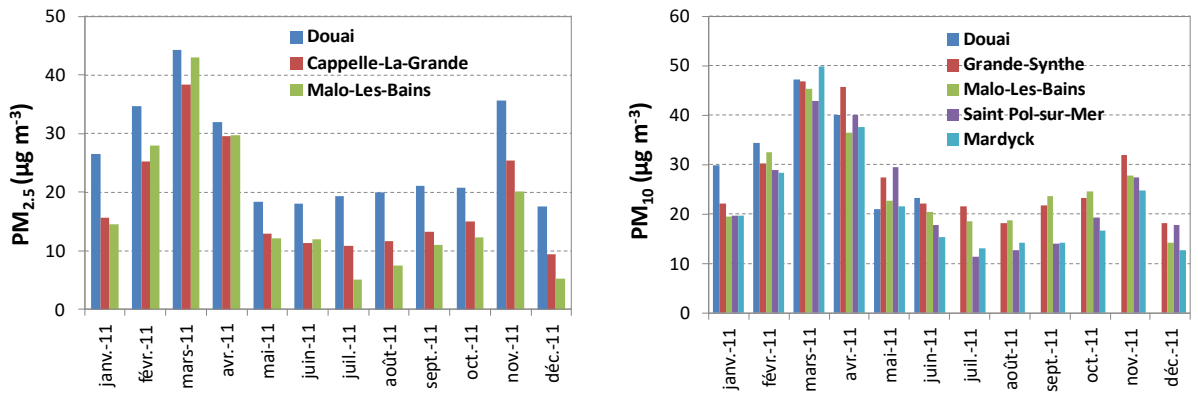


Figure 18 : Evolution mensuelle des concentrations en (a) $PM_{2,5}$ et (b) PM_{10} relevées par les stations ATMO Nord–Pas de Calais de Douai Theuriet, Cappelle-La-Grande, Malo-Les-Bains, Saint-Pol-sur-Mer, Mardyck et Grande-Synthe pour l'année 2011

Les concentrations en $PM_{2,5}$ et PM_{10} suivent des profils temporels quasi similaires pour l'ensemble des stations avec des concentrations minimales mesurées l'été et des teneurs maximales lors des périodes hivernales, excepté pour le mois de décembre où les concentrations ont été anormalement faibles. Il est à noter que les concentrations en $PM_{2,5}$ mesurées à Douai ont montré des valeurs supérieures de quelques µg m^{-3} par rapport aux teneurs de la zone urbano-industrielle de Grande-Synthe pour tous les mois de l'année 2011.

Les concentrations en $PM_{2,5}$ et PM_{10} ont ensuite été comparées sur une échelle journalière. Les résultats sont respectivement présentés Figure 19 et Figure 20. Les concentrations en $PM_{2,5}$ ont montré une meilleure corrélation entre Cappelle-La-Grande et Malo-Les-Bains (r^2 = 0,92) qu'entre Cappelle-La-Grande et Douai (r^2 = 0,77). Il en est de même pour les concentrations en PM_{10} qui ont logiquement montré davantage de dispersion entre Douai et Grande-Synthe (r^2 = 0,63) qu'entre les stations de la zone urbano-industrielle de Dunkerque (r^2 compris entre 0,76 et 0,85). Un arrêt des mesures PM_{10} en juin 2011 à Douai nous a contraints à comparer les teneurs en PM_{10} uniquement sur les 6 premiers mois de l'année 2011. On observe des différences de concentrations entre Grande-Synthe et les stations situées à proximité avec des pentes variant de 0,76 à 0,85 pour les PM_{10} pouvant s'expliquer par les typologies des différentes stations avec la présence de sources d'émissions locales ou des conditions de vent plus favorables à la dispersion. L'ensemble de ces observations pointe la nécessité de disposer de mesures à proximité des sites récepteurs pour limiter l'influence des sources d'émissions locales et de disposer de données relativement résolues dans le temps.

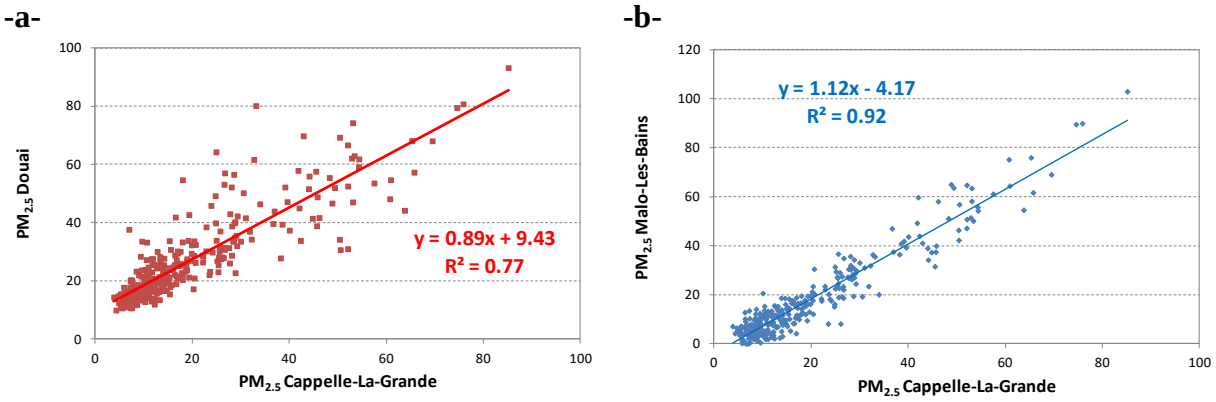


Figure 19 : Corrélations des concentrations moyennes journalières en $PM_{2,5}$ relevées par la station ATMO Nord–Pas de Calais de Cappelle-La-Grande avec celles de (a) Douai Theuriet et (b) Malo-Les-Bains pour l'année 2011

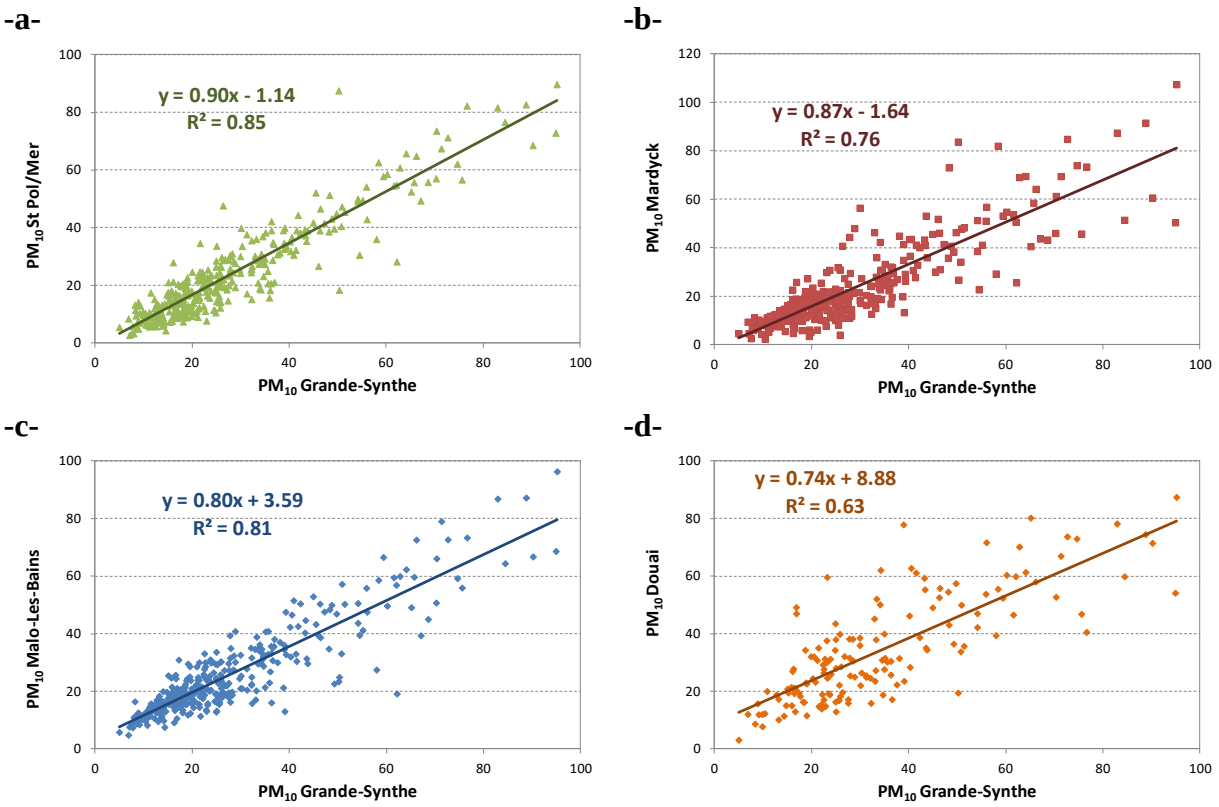


Figure 20 : Corrélations des concentrations moyennes journalières en PM_{10} relevées par la station ATMO Nord–Pas de Calais de Grande-Synthe avec celles de (a) Saint-Pol-sur-Mer, (b) Mardyck, (c) Malo-Les-Bains pour l'année 2011 et (d) Douai Theuriet du 1er janvier au 10 juin 2011

C'est pourquoi dans un dernier temps, une dernière comparaison a consisté à affiner davantage la résolution temporelle en présentant les corrélations des concentrations moyennes horaires en $PM_{2,5}$ (Figure 21) et en PM_{10} (Figure 22) pour l'année 2011 sur ces mêmes sites.

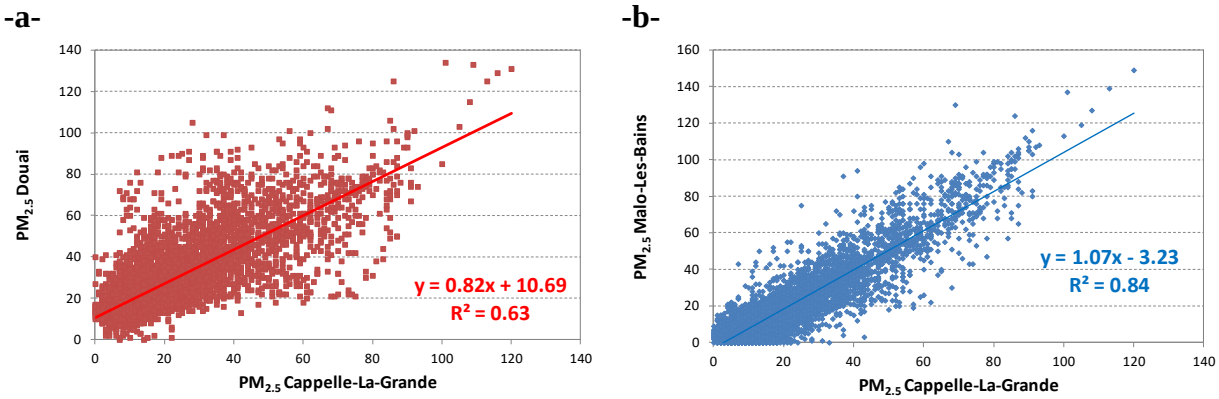


Figure 21 : Corrélations des concentrations moyennes horaires en $PM_{2,5}$ relevées par la station ATMO Nord–Pas de Calais de Cappelle-La-Grande avec celles de (a) Douai Theuriet et (b) Malo-Les-Bains pour l'année 2011

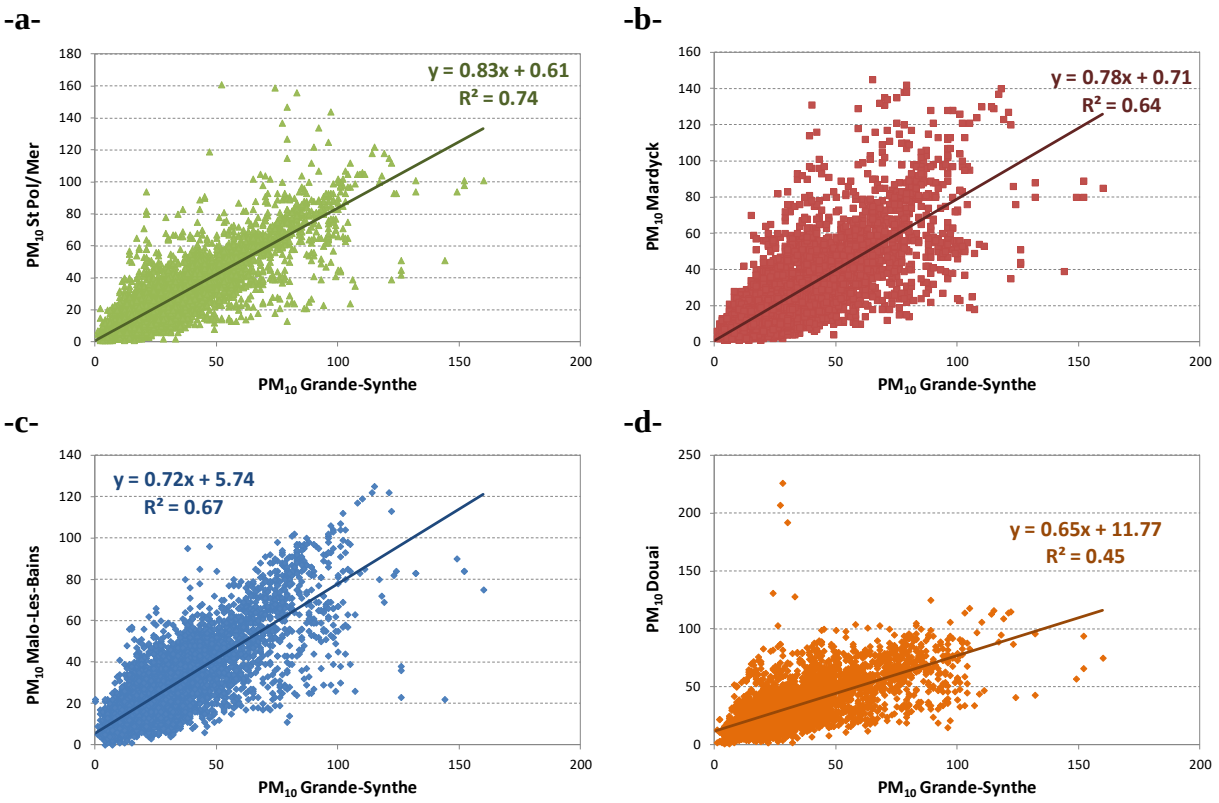


Figure 22 : Corrélations des concentrations moyennes horaires en PM_{10} relevées par la station ATMO Nord–Pas de Calais de Grande-Synthe avec celles de (a) Saint-Pol-sur-Mer, (b) Mardyck, (c) Malo-Les-Bains pour l'année 2011 et (d) Douai Theuriet du 1er janvier au 10 juin 2011

L'étude des différentes équations de corrélations a montré des teneurs ambiantes de particules à Douai inférieures à celles relevées dans la zone urbano-industrielle confirmant l'observation réalisée avec les données journalières. De manière générale, des corrélations significatives ont été observées entre les concentrations horaires mesurées par les stations implantées sur le site de Grande-Synthe pour les deux granulométries de particules avec un coefficient de détermination maximal de 0,84 pour les $PM_{2,5}$ et de 0,74 pour les PM_{10} ce qui suggère une homogénéité des concentrations sur la zone d'étude. A contrario, la comparaison des concentrations en particules entre les deux zones d'étude a montré davantage de variabilité avec des coefficients de détermination de 0,63 et de 0,45 pour les $PM_{2,5}$ et PM_{10}, respectivement. Ceci met en évidence des disparités à l'échelle régionale probablement liées à la présence d'émissions particulaires locales, de phénomènes de dilution atmosphérique et de transport longue distance des polluants qu'il sera nécessaire d'appréhender (cf. chapitre V).

Ces disparités et/ou variations de concentrations n'ont pas été perçues à l'échelle annuelle ou mensuelle. Aussi, il apparaît indispensable de disposer de données à forte résolution temporelle afin d'observer des épisodes ponctuels de pollution particulaire ; phénomènes « lissés » par des méthodes de mesures pas assez résolues dans le temps. De

plus, très peu d'études renseignent sur la composition chimique de la matière organique particulaire. Un des objectifs de cette thèse consistera donc à combler ce manque d'informations en proposant une démarche scientifique adaptée, présentée dans la partie suivante.

3. Objectifs et démarche scientifique

Tout d'abord, il apparaît important dans un premier temps de rappeler le contexte de ce travail, qui s'inscrit dans la continuité des travaux menés au sein de l'Institut de Recherche ENvironnement Industriel (IRENI) dans le cadre du Contrat de Projet Etat-Région 2007-2013. Il fait partie de l'Axe 1 « Qualité de l'Air » - Action 2 « Aérosols » de l'IRENI dont une des thématiques de recherche consiste à améliorer les connaissances actuelles sur la caractérisation physico-chimique de la matière organique particulaire présente dans la zone urbano-industrielle de Dunkerque. Les premiers résultats obtenus sur cette zone ont montré que la fraction organique de la matière particulaire est significative et nécessite une meilleure caractérisation physico-chimique afin de mieux estimer l'impact de la pollution particulaire sur cette zone urbano-industrielle. Les travaux réalisés dans cette thèse s'inscrivent dans ce contexte et ont comme objectif de combler le manque d'informations sur la caractérisation de la fraction organique de l'aérosol. Aussi, comme énoncé en introduction, les principaux objectifs de cette thèse ont consisté à :

- identifier et quantifier les espèces chimiques présentes dans les zones d'étude (Douai et Dunkerquois) en été et en hiver ;
- examiner leur évolution spatiale et temporelle ;
- tenter de mettre en évidence au travers de ces mesures des traceurs spécifiques de la MOP d'origine industrielle ;
- faire le lien entre observations (profils chimiques des aérosols collectés) et météorologie (provenance des masses d'air) ;
- identifier les différentes sources d'émissions de la MOP et leurs contributions relatives dans les zones d'étude.

Pour répondre à l'ensemble des objectifs cités, il a été essentiel de développer une démarche globale adaptée permettant l'échantillonnage et l'analyse des aérosols ainsi que de certains de ces constituants chimiques. Pour cela, nous avons basé notre stratégie scientifique sur la complémentarité des différentes techniques utilisées afin d'améliorer la qualité de l'identification et de la quantification de certaines espèces chimiques et d'établir le lien entre sources d'émission, transport et nature chimique des particules. De manière générale, les méthodes d'analyse de la matière organique particulaire présente dans les aérosols peuvent se diviser en deux grandes catégories : les méthodes de mesures en temps réel et les analyses différées (Hinz & Spengler, 2007). De récentes études ont fait l'état des lieux des différents systèmes analytiques développés à ce jour pour chaque type de méthode (Sullivan & Prather, 2005 ; Laj et al., 2009 ; Aubriet & Carré, 2010 ; Pratt & Prather, 2012). A l'heure actuelle, la détermination de la composition chimique de l'aérosol organique est majoritairement réalisée par des méthodes d'analyse différée dans le temps par rapport au prélèvement. Le principe de ces méthodes d'analyse est basé sur la séparation des différents composés chimiques présents dans les particules collectées. Cette procédure expérimentale nous renseigne sur la composition chimique d'un aérosol à un certain degré de spéciation mais ne permet pas d'accéder à une information structurelle des particules du fait de la solubilité plus ou moins grande des aérosols dans les solvants d'extraction. De plus, des études ont montré que seulement environ 30% de la fraction organique de l'aérosol était accessible en milieu ambiant avec ce type de méthode (Turpin et al., 2000). En conclusion, les méthodes d'analyses différées possèdent un certain nombre de limitations ne donnant accès qu'à une information partielle à propos de la composition chimique de l'aérosol organique. C'est pour cette raison que depuis une dizaine d'années, d'autres méthodes prometteuses sont apparues ; c'est le cas des méthodes de mesures en temps réel qui présente l'avantage de décrire les variations de la composition chimique de l'aérosol avec une grande résolution temporelle ce qui confère à la méthode une application idéale pour les campagnes de mesures *in situ*. Ces méthodes ont donc été associées dans le cadre cette thèse afin d'obtenir une meilleure caractérisation de la fraction organique de l'aérosol, et d'intercomparer les résultats obtenus.

En premier lieu, deux campagnes de terrain ont été menées sur le site urbano-industriel de Dunkerque pour quantifier les teneurs en acides carboxyliques, en HAP et des fractions carbonées de l'aérosol à partir de prélèvements par filtration de $PM_{2,5}$ et des constituants majeurs des PM_1 non réfractaires selon la saison (hiver/été). En second lieu, nous avons comparé les niveaux ambiants de concentrations en espèces mesurées à ceux observés lors de

deux campagnes de mesures supplémentaires en été et en hiver sur le site urbain de Douai se différenciant principalement de Dunkerque par l'absence d'influences industrielle et marine.

La stratégie mise en œuvre pour faire le lien entre observations et météorologie a consisté à l'utilisation de rétro-trajectoires issues de différents modèles (HYSPLIT, BADC) pour identifier l'origine des masses d'air responsables des concentrations mesurées par les deux types de méthodes citées précédemment. Les modèles ont été testés, comparés puis appliqués aux données à notre disposition, à savoir les concentrations en polluants gazeux et particulaires relevés par les stations ATMO Nord–Pas de Calais et les constituants majeurs des PM_1 non réfractaires.

Enfin, nous avons utilisé une approche statistique « multivariée » sources-récepteur (de type PMF) appliquée aux spectres de masse obtenus avec le HR-ToF-AMS (*High Resolution – Time-of-Flight – Aerosol Mass Spectrometer*) pour identifier les différentes sources d'émissions et effectuer une analyse plus fine de la fraction organique des particules prélevées dans les zones d'étude.

MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre présente tout d'abord les méthodes analytiques utilisées, décomposées en deux volets ; le premier s'intéressant aux analyses différées et le second traitant des mesures en temps réel. Puis, la méthode statistique appliquée à nos jeux de données pour l'identification des sources d'émissions sur les zones d'études est décrite avant de récapituler, dans un dernier point, les caractéristiques, les conditions météorologiques et les données disponibles des campagnes estivales et hivernales de mesures pour chacun des sites.

1. Méthodes d'analyses différées

Dans ce paragraphe, les étapes successives des méthodes d'analyses différées allant du prélèvement à l'analyse des particules sont présentées en fonction des familles chimiques ciblées. La première étape de la procédure expérimentale consiste à prélever par filtration les particules atmosphériques.

1.1. Prélèvement par filtration

Les particules atmosphériques $PM_{2,5}$ ont été collectées à l'aide d'un préleveur à bas débit Partisol Speciation 2300 (Rupprecht & Patashnick Co., Inc), disposant de trois bancs d'échantillonnage de quatre cartouches, à un débit de 10 L min^{-1}. Pour disposer de suffisamment de filtres pour les analyses envisagées, le prélèvement a été séquentiel toutes les 15 minutes sur les trois bancs d'échantillonnage, avec une durée d'échantillonnage totale de 72 heures, soit 24 heures réelles sur une voie et un volume d'air prélevé de 14,4 m^3 par filtre. Lors des campagnes de mesures, la période d'échantillonnage initiale a pu être légèrement modifiée afin de prendre en compte les contraintes liées aux campagnes de terrain (éloignement du site de prélèvement, météorologie, coupures de courant intempestives, …) et/ou disposer d'une quantité collectée plus conséquente compte tenu des faibles concentrations atmosphériques de certains composés organiques étudiés.

Une cartouche de spéciation ChemComb (Rupprecht & Patashnick Co., Inc) composée d'un impacteur et d'un filtre de collecte est placée dans chacune des voies de prélèvement ce qui a permis de disposer d'une série de 12 filtres prélevées simultanément. Trois lots de trois filtres ont ainsi été utilisés pour l'analyse des HAP, des acides monocarboxyliques, et des acides dicarboxyliques, respectivement ; un filtre pour le suivi des teneurs en carbone organique (OC) et carbone élémentaire (EC) (triplicat avec un seul filtre) et deux filtres ont

été conservés en cas d'erreurs de manipulation. Toutefois, des problèmes de solubilité des acides monocarboxyliques dans le méthanol nous ont contraints à ne pas valider les données. De plus, le préleveur enregistre en continu (1 mesure moyenne toutes les 30 minutes) les données de température, de pression atmosphérique et de débits de pompage des différentes voies. Un anémomètre (R.M. Young Company, Traverse City, USA), connecté au Partisol Speciation 2300, a permis l'enregistrement des mesures de directions et de vitesses de vents excepté pour la campagne de mesures réalisée à Douai en hiver.

Des étapes pré- et post-prélèvements sont nécessaires au bon déroulement des mesures. Avant la collecte, les filtres vierges (filtres en fibres de quartz de 47 mm de diamètre ; Pallflex TISSUQUARTZ 2500QAT-UP) sont calcinés à 550°C pendant 24 h de façon systématique avant toute utilisation, afin d'éliminer les traces éventuelles de composés organiques issus des processus de fabrication et susceptibles d'être présents sur le filtre (Mkoma et al., 2010). Après collecte, les filtres sont placés dans des boîtes de Petri en plastique, elles-mêmes enveloppées dans du papier d'aluminium et placées dans des sachets Zip®. Ainsi conditionnés, les échantillons sont conservés temporairement sur site dans une glacière, ramenée au laboratoire pour transférer les échantillons au congélateur à -20°C où ils sont stockés jusqu'à leur extraction.

La méthodologie de prélèvement par filtration décrite précédemment a été utilisée pour les tests de conservation puis appliquée lors des campagnes de mesures. Ces tests de conservation ont mis en évidence l'absence de différences significatives de concentrations pour OC et EC avec un écart-type de ± 10% entre les valeurs initiales $C_{t=0}$ (analysée dès la fin du prélèvement, T_0) et les teneurs après 6 mois de conservation ($C_{t=6\ mois}$) pour un même lot de filtres.

1.2. Traitement de l'échantillon

1.2.1. Extraction par le dispositif ASE (*Accelerated Solvent Extraction*)

La matière organique prélevée sur filtre est généralement extraite à l'aide de solvants de polarité adaptée aux espèces visées. Pour cela, le dispositif ASE apparaît comme une méthode rapide et efficace reposant sur l'extraction par liquide pressurisé ; celle-ci consiste à soumettre le solvant d'extraction à des conditions élevées de température (150°C) et de pression (2000 psi) pour augmenter l'efficacité d'extraction. L'augmentation de la

température accélère la cinétique d'extraction tandis que la pression élevée maintient le solvant au-dessous de son point d'ébullition.

Par rapport aux autres méthodes d'extraction existantes (Soxhlet, ultrasons, fluide supercritique, …), le dispositif automatisé ASE présente de nombreux avantages : il permet de réduire la consommation de solvant et le temps d'extraction (Caricchia et al. 1999 ; Kavouras et al. 1999) tout en assurant des conditions de parfaite reproductibilité lors des extractions successives.

Les divers éléments constituant la cellule d'extraction, les procédures de nettoyage et de préparation de la cellule et les étapes successives du processus d'extraction en fonction des familles chimiques à analyser (acides carboxyliques, HAP, …) sont décrits de manière détaillée dans la thèse de Giovanni Mirivel (Mirivel, 2009).

1.2.2. Concentration

Les particules atmosphériques prélevées par filtration présentent généralement des concentrations faibles en composés organiques. De ce fait, une étape de concentration de l'échantillon est généralement nécessaire. Deux appareils ont été utilisés selon la volatilité du solvant utilisé pour l'extraction. La concentration des HAP a fait appel à un évaporateur sous flux d'azote (Zymark TurboVap LV, Caliper Life Sciences, Roissy Charles de Gaulle, France) pouvant accueillir simultanément 24 échantillons permettant de concentrer sous flux d'azote et dans un bain-marie chauffé à 60°C l'extrait obtenu d'un facteur 10 à 50 et atteindre un volume final de l'ordre du millilitre. Les extraits contenant les DCA ont été transférés dans des flacons coniques plongés dans le bain-marie à 90°C d'un évaporateur rotatif (Rotavapor®, R-215 Model, Büchi) avec une vitesse de rotation de 270 tr min^{-1}. Enfin, les extraits ont été placés dans des flacons pour l'analyse à l'aide de seringues équipées d'une membrane filtrante (Nylon, 0,2 µm, Supelco Analytical, USA pour les HAP ; PTFE, 0,2 µm, Phenomenex, USA pour les DCA) avant injection dans les systèmes chromatographiques spécifiques aux composés ciblés et décrits ci-après.

1.3. Analyse différée

Cette partie présente les outils analytiques utilisés pour quantifier les familles de composés organiques visés dans ce travail et pour lesquelles des développements analytiques ont été réalisés antérieurement au laboratoire (Mirivel, 2009 ; Mirivel et al., 2009 ; 2011 ; *en*

préparation). Aussi, les principes de fonctionnement des moyens analytiques présentés dans les deux premiers paragraphes, largement décrits dans la littérature, seront rappelés de manière synthétique. Une attention particulière sera portée sur l'analyseur EC/OC (Carbone Elémentaire/Carbone Organique) dans le dernier volet de la description des méthodes *off-line*.

1.3.1. Analyse des HAP par HPLC-Fluorimétrie

La méthode développée pour l'analyse des HAP présents sous forme particulaire dans l'air ambiant fait appel à la chromatographie liquide haute performance (HPLC) en phase inverse couplée à une détection par fluorescence. La chaîne analytique (Figure 23) est équipée d'une HPLC Alliance 2695 (Waters, Millford, MA, USA) couplée à un détecteur UV à barrette de diodes (Waters 2996) et un fluorimètre à longueurs d'ondes multiples (Waters 2475).

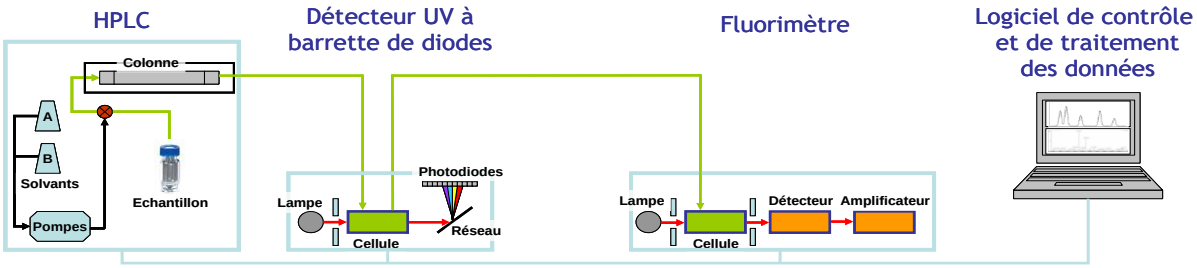


Figure 23 : Schéma de principe de la chaîne HPLC-UV-Fluorimétrie

La séparation des HAP est assurée par une colonne à polarité de phase inverse thermostatée à 30°C de type Nucleosil 100-5 C18 HAP (Macherey-Nagel) de granulométrie 5 µm, de longueur 25 cm et de diamètre interne 2 mm. L'élution des HAP est réalisée par un gradient de solvant binaire (mélange acétonitrile/eau) à un débit maintenu constant de 0,25 mL min^{-1} selon le programme décrit dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Gradient d'élution pour la séparation des HAP par HPLC

Temps (min)	Eau (%)	Acétonitrile (%)
0	60	40
27,5	5	95
37,5	0	100
45	60	40
60	60	40

Selon les concentrations en HAP dans les échantillons, le volume d'injection a varié entre 2,5 et 10 µL et un gain d'amplification de 10 ou 100 a pu être appliqué. Les courbes

d'étalonnage de chaque composé ont été tracées à partir de solutions étalons préparées dans l'acétonitrile à des concentrations variant de 0,03 µg L^{-1} à 4 mg L^{-1} et issues d'une solution mère contenant les 16 HAP de l'US-EPA (Ultra Scientific). Une carte de contrôle a été réalisée afin de s'assurer de la stabilité des mesures dans le temps (absence de dérives). Une nouvelle solution de concentration identique à la solution initiale est réalisée lorsque les mesures varient de ± 10 %.

Les limites de détection (LD) ont été calculées selon la méthode du bruit de fond qui consiste à mesurer la hauteur du bruit de fond (hbf) par rapport à la hauteur du pic étalon (hpe) de concentration (Cpe) connue se traduisant par la relation suivante :

$$LD = \frac{3hbf \times Cpe}{hpe} \qquad \text{[Eq. 1]}$$

Les limites de détection pour l'UV et la fluorimétrie obtenues varient respectivement de 310 à 3170 ng L^{-1} et de 1 à 43 ng L^{-1} selon les HAP étudiés. En raison de la plus faible sensibilité de la détection UV, quel que soit le HAP considéré, seule la détection par fluorimétrie a été utilisée.

1.3.2. Analyse des acides carboxyliques par UPLC/ESI/ToF-MS

L'UPLC (*Ultra Performance Liquid Chromatography*), système de chromatographie en phase liquide à ultra-haute pression, s'avère être une technologie particulièrement sensible et novatrice du fait de sa vitesse d'analyse élevée et de sa résolution chromatographique importante. Ceci peut en partie s'expliquer par le fait que l'UPLC permet de travailler à des pressions élevées (de l'ordre de 8000 à 15000 psi) comparativement à celles plus faibles de l'HPLC (2500 à 5000 psi).

D'un point de vue instrumental, l'Acquity UPLC (Waters) est couplée à un spectromètre de masse à temps de vol LCT Premier XE (Waters) utilisant l'ionisation chimique par *electrospray* (ES) pour l'analyse des acides monocarboxyliques et dicarboxyliques. Les principes de fonctionnement du détecteur à temps de vol et des deux modes d'ionisation chimique cités ont été décrits de manière détaillée par Mirivel (2009). Les paramètres liés à la partie chromatographique de l'appareil diffèrent également selon les composés ciblés. Le Tableau 7 récapitule les modes d'ionisation, les colonnes chromatographiques, les gradients et les programmes d'élution utilisés pour l'analyse des acides dicarboxyliques.

Tableau 7 : Conditions d'analyse des acides dicarboxyliques

Mode d'ionisation		Electrospray
Séparation chromatographique		Colonne Acquity UPLC™ HSS T3 (100 × 2,1 mm ; 1,8 µm ; WATERS) thermostatée à 30°C
Gradient d'élution	**Eluant A**	Eau + 20 mM d'acide formique
	Eluant B	Mélange méthanol/acétonitrile (60/40 : v/v)
Programme d'élution		

Temps (min)	Eluant A (%)	Eluant B (%)
0	85	15
2	85	15
16	5	95
26	5	95
30	85	15

Débit (mL min^{-1})	0,3
Volume d'injection (µL)	5

1.3.3. Analyse EC/OC (*Elementary Carbon/Organic Carbon*)

Les concentrations en fractions carbonées EC, OC et TC (*Total Carbon*) des échantillons sont déterminées par méthode thermo-optique à l'aide de l'analyseur EC/OC (version 6.2, Sunset Laboratory Inc.) dont dispose le laboratoire. Cet instrument utilise une méthode dérivée du protocole NIOSH (*National Institute of Occupational Safety and Health*) utilisant la transmittance, et reportée dans la littérature comme la méthode « quartz.par » (Simpson et al., 2007). Actuellement, il n'existe pas de méthode de référence unifiée pour l'analyse EC/OC des particules atmosphériques. Aussi, il est important de signaler que la méthode dérivée-NIOSH a été choisie arbitrairement. D'autres programmes de températures référencés utilisant la transmittance et/ou la réflectance peuvent être également utilisés comme les méthodes IMPROVE (Chow et al., 1993), ACE-Asia (Schauer et al., 2003), EUSAAR2 (Cavalli et al., 2010) ou une combinaison de plusieurs méthodes (Fan et al., 2004).

Des études ayant comparé les différents protocoles d'analyse pour des échantillons de $PM_{2.5}$ (Chow et al., 2005 ; 2009 ; Park et al., 2005 ; Bae et al., 2009) ont montré que les mesures de TC sont sensiblement identiques d'une méthode à une autre avec des variations de ± 10% (Chow et al., 2005) mais que le partage entre EC et OC varie fortement entre les méthodes. D'autres études ont confirmé ces résultats en indiquant que les mesures de EC pouvaient varier d'un facteur deux (Birch, 1998 ; Lim et al., 2003) jusqu'à un facteur sept

(Currie et al., 2002) pour un même échantillon entre différentes méthodes d'analyse. Plusieurs études (Chow et al., 2001, 2004 ; Fung et al., 2002 ; Yang & Yu, 2002 ; Chen et al, 2004) ont pu expliquer la variabilité importante dans les mesures, permettant ainsi de répertorier les raisons de ces écarts significatifs (Chow et al., 2005). Ainsi, les incertitudes liées à la définition du partage entre EC et OC doivent être pris en compte pour comparer les concentrations atmosphériques mesurées par les différents protocoles cités.

Un schéma de l'analyseur et de ses éléments constitutifs est présenté Figure 24. La transmittance d'un faisceau lumineux émis par un Laser He-Ne (658 nm) et traversant le filtre est mesurée en continu lors de l'analyse.

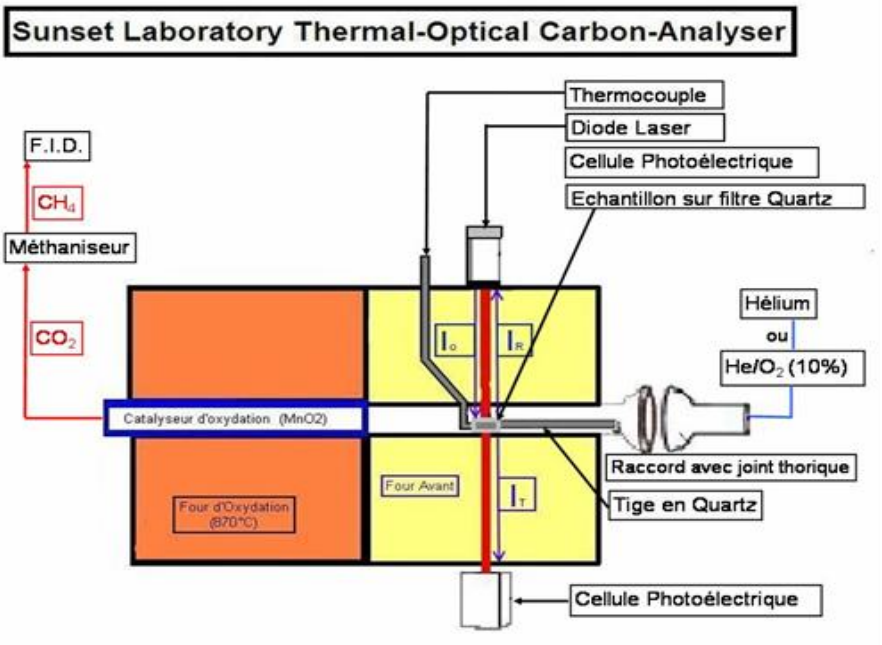


Figure 24 : Schéma de l'analyseur EC/OC

Dans un premier temps, un poinçon de taille standard de 1,5 cm² est découpé dans le filtre à analyser et est introduit dans le four avant. Celui-ci est purgé par un gaz inerte (hélium) puis soumis à une montée en température suivant quatre paliers jusqu'à 870°C ce qui entraîne la désorption thermique progressive des composés organiques de volatilité décroissante. Un four d'oxydation, équipé d'un catalyseur en dioxyde de manganèse et chauffé à 870°C, oxyde totalement les composés organiques volatilisés en CO_2. Le CO_2 formé est alors mélangé à H_2 dans un méthaniseur (catalyseur au nickel enrichi en hydrogène) chauffé à 420°C pour être réduit en CH_4, mesuré par un Détecteur à Ionisation de Flamme (FID). Puis la température dans le four avant diminue jusqu'à 600°C.

Lors de la seconde étape d'analyse, la température augmente suivant quatre paliers jusqu'à 870°C sous une atmosphère composée d'un mélange gazeux He/O_2 provoquant

l'oxydation du carbone élémentaire. Cette oxydation entraîne une augmentation de la transmittance qui atteint (puis dépasse) sa valeur initiale. Ce point appelé « split EC/OC » délimite les valeurs de EC et de OC. Le carbone pyrolitique est produit sous He sur les derniers plateaux de température. Enfin, la température diminue et la calibration interne du FID est effectuée automatiquement en fin de procédure par injection d'un gaz étalon (He/CH_4 5%) dans une boucle de volume fixe. L'ensemble des gaz (He, H_2, He/O_2, air, He/CH_4) nécessaires à l'analyse a été fourni par Air Liquide (France).

Dans nos conditions de prélèvement, l'analyseur présente des limites de détection de l'ordre de 0,75 µgC m^{-3} pour OC et 0,03 µgC m^{-3} pour EC. Selon Aymoz (2005), l'incertitude sur la mesure de OC et de EC est d'environ 8%. Selon le constructeur, l'incertitude sur le blanc pour cet instrument est de ± 0,20 µgC cm^{-2} et l'incertitude globale sur la mesure peut être calculée selon les équations [2] à [4] :

- pour OC : $\pm (0{,}2 + 0{,}05 \times OC)$ [Eq. 2]
- pour EC : $\pm (0{,}2 + 0{,}05 \times EC)$ [Eq. 3]
- pour TC : $\pm (0{,}3 + 0{,}05 \times TC)$ [Eq. 4]

Une injection de 10 µL de sucrose (Sigma Aldrich, France) de formule brute $C_{12}H_{22}O_{11}$ à 42,06 µgC / µL d'eau (étalon externe), déposé sur 1 cm² de filtre en quartz, est également effectuée tous les six échantillons comme contrôle qualité de OC. Un suivi des mesures de cet étalon externe est réalisé dans le temps à l'aide d'une carte de contrôle pour alerter sur une éventuelle dérive.

2. Méthodes d'analyses en temps réel

Il est important de rappeler que dans le cadre de nos campagnes de terrain, les analyses différées à partir des prélèvements sur filtres sont accompagnées d'une analyse en temps réel de la composition chimique de l'aérosol. Un aéthalomètre et un HR-ToF-AMS ont ainsi été mis en place, avec une ligne de prélèvement adaptée.

2.1. Dispositif de prélèvement en temps réel

Le dispositif de prélèvement en temps réel des particules a consisté à fixer le débit de la pompe primaire en tenant compte des débits propres à chaque instrument pour garantir un débit d'entrée permettant la coupure granulométrique $PM_{2,5}$ de la tête de prélèvement.

De manière générale, le système d'échantillonnage est relié à l'HR-ToF-AMS (*Aerodyne Research Inc.*, http://www.aerodyne.com) via une ligne de prélèvement pour permettre l'analyse en temps réel de la composition chimique des particules atmosphériques collectées en fonction de leurs granulométries. La Figure 25 présente une configuration typique des dispositifs de prélèvement mis en place, les débits, hauteurs de tête et longueurs des cannes de prélèvement étant adaptés selon le site (voir Annexe 7). Le Tableau 8 récapitule les instruments déployés pour chaque campagne de mesures avec leurs débits de pompage respectifs.

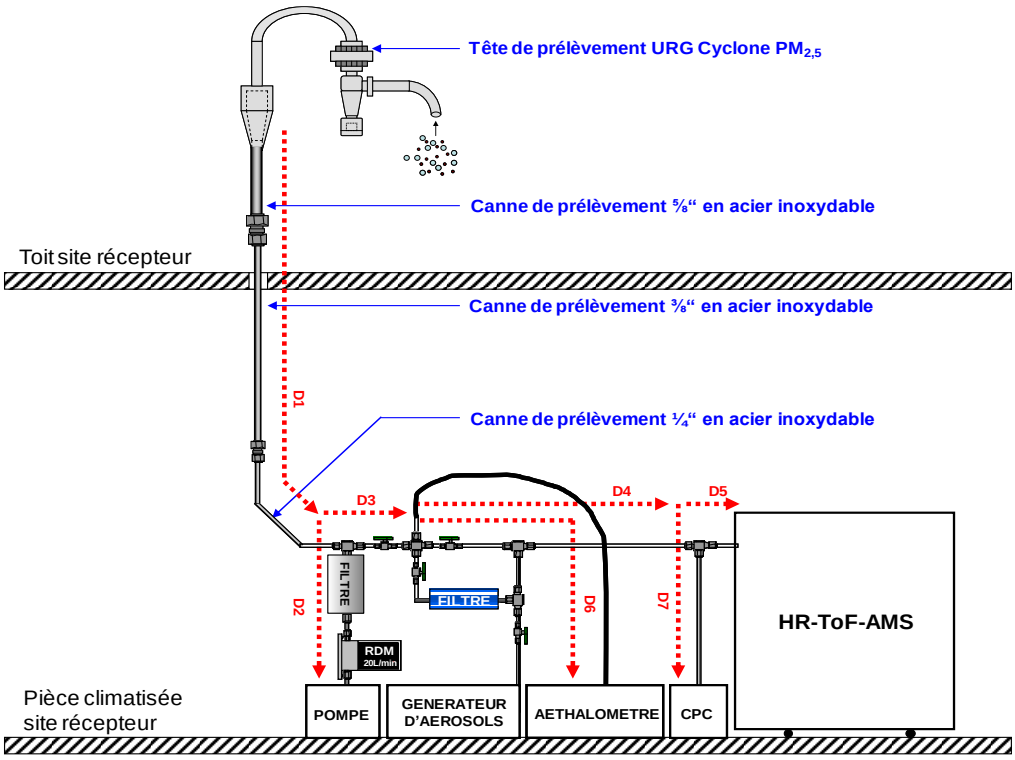


Figure 25 : Schéma du dispositif de prélèvement des $PM_{2,5}$ en temps réel

CPC : *Condensation Particle Counter* ; RDM : Régulateur de Débit Massique

Tableau 8 : Récapitulatif des instruments connectés sur la tête de prélèvement $PM_{2,5}$ selon la campagne, et paramètres de débits associés

Site de prélèvement	Douai		Grande-Synthe	
Période d'échantillonnage	Hiver	Eté	Hiver	Eté
Instruments déployés				
HR-ToF-AMS	✓	✓	✓	✓
Aéthalomètre	✗	✓	✓	✓
CPC 1*	✗	✓	✓	✓
CPC 2**	✓	✗	✗	✗
Générateur d'aérosols	✓	✓	✓	✓
Débits en L min^{-1}				
D1 (= $D_{\text{tête prélèvement}}$)	16,67	16,67	16,67	16,67
D2 (= D_{pompe})	15,99	13,62	13,62	13,62
D3 (= D1-D2)	0,68	3,05	3,05	3,05
D4 (= D5+D7)	0,68	0,38	0,38	0,38
D5 (= D_{AMS})	0,08	0,08	0,08	0,08
D6 (= $D_{\text{Aéthalomètre}}$)	-	2,67	2,67	2,67
D7 (= $D_{\text{CPC utilisé}}$)	0,60	0,30	0,30	0,30

* *Condensation Particle Counter* (CPC) Modèle 5.402, Grimm, Technik GmbH & Co, KG
** Modèle 5.407, Grimm, Technik GmbH & Co, KG (prêté par la société Ecomesure)

La tête de prélèvement $PM_{2,5}$ URG cyclone 2000-30EH (URG, Chapel Hill, USA) était placée à une hauteur et à une distance suffisante d'éléments susceptibles de créer des phénomènes de turbulence (murs du bâtiment, systèmes d'aération et de ventilation, …) perturbant le prélèvement. Pour les campagnes de mesures de Douai, la tête de prélèvement a été placée à 4 m au dessus du toit du bâtiment du département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai (hauteur du bâtiment ~ 15m). A Grande-Synthe, la tête de prélèvement se situait 2,5 m au-dessus du toit du préau de l'école (hauteur toit ~ 4 m).

Les aérosols ont été collectés à un débit de 16,67 L min^{-1} à l'aide d'une pompe (Picolino VTE 3, Thomas, Pucheim, Germany) et transférés dans un tube en acier inoxydable de diamètre extérieur ⅝" (Swagelok, France) suivi d'un second tube en acier inoxydable de diamètre extérieur ⅜" possédant deux coudes successifs à 45° pour amener le flux de particules dans l'axe de l'orifice d'entrée du HR-ToF-AMS, où les particules pénètrent à un débit de ~ 0,08 L min^{-1} via un tube en acier inoxydable ¼". En amont, un aéthalomètre (modèle AE-21, *Magee Scientific Company*, Berkeley, California, USA) a permis de suivre en temps réel les concentrations de *Black Carbon* (BC) dans les aérosols collectés pour trois des quatre campagnes. Une description détaillée de ces deux instruments est présentée §2.2. Un sytème de vannes trois voies a permis de ne pas interrompre les mesures en temps réel pendant les calibrations hebdomadaires de l'AMS (cf. §2.2.2) en basculant le flux de

particules vers l'aéthalomètre ; l'AMS étant relié à un générateur d'aérosols et un CPC pendant ces phases. De plus, un blanc de mesures était également effectué quotidiennement en basculant le flux d'air vers le filtre (Balston DFU®, Grade DQ, Mabéo Industries, Lens, France) du dispositif de prélèvement. Pendant les campagnes, les débits ont été maintenus constants dans le dispositif par des régulateurs de débit massique (RDM). Enfin, un filtre (HEPA Capsule Filter # 12144, TSI France Inc.) était placé en amont du RDM afin d'éviter son encrassement progressif et celui de la pompe assurant le débit principal d'échantillonnage (D2).

Tout système de prélèvement engendre des pertes de charges inévitables liées à la présence de coudes et/ou de réductions de diamètre. Lors de notre étude, la configuration du dispositif a été optimisée de telle sorte que ces phénomènes de perte soient minimisés tout en tenant compte des contraintes techniques imposées par la structure inhérente au bâtiment. Pour cela, le logiciel *Particle Loss Calculator* (PLC) développé par von der Weiden et al. (2009) a permis de calculer les pertes en particules selon leur granulométrie. Un exemple de modélisation des pertes en particules obtenue par le PLC pour le site de mesures de Douai est présenté ci-après (Figure 26). On observe que l'efficacité d'échantillonnage diminue lorsque la taille des particules augmente, mais reste supérieure à 98,6% pour des particules de 2,5 µm de diamètre correspondant à la taille de coupure granulométrique de la tête de prélèvement. De plus, le dispositif de prélèvement mis en place sur les deux sites étant quasi-similaire, aucune différence sur la modélisation des pertes n'a été observée. Aussi, aucun facteur correctif n'a été appliqué lors de nos campagnes de mesures.

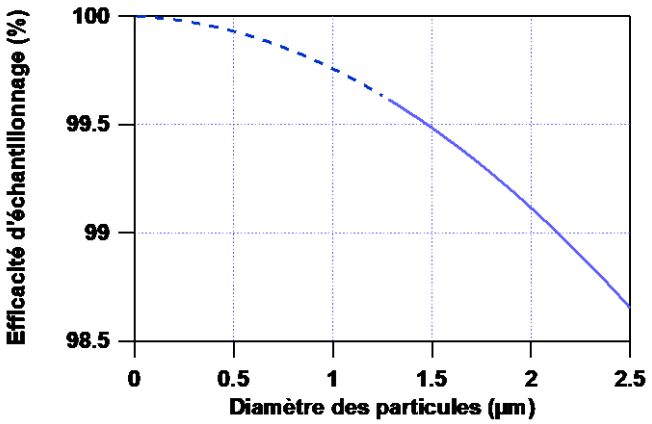


Figure 26 : Représentation de l'efficacité d'échantillonnage calculée avec le logiciel *Particle Loss Calculator* selon la granulométrie des aérosols collectés sur le site de Douai

L'influence de différents facteurs susceptibles d'engendrer des pertes en particules a également été étudiée (Annexe 7).

2.2. Analyse en temps réel

L'analyse en temps réel permet de décrire les variations de la composition chimique de la fraction fine et ultrafine des particules atmosphériques prélevées *in situ* avec une grande précision temporelle (pas de temps de quelques minutes). L'aéthalomètre et le spectromètre de masse de type « aérosol » (HR-ToF-AMS) sont décrits plus en détail dans les paragraphes suivants.

2.2.1. Analyse de BC par aéthalomètre

L'aéthalomètre est un instrument pour la mesure en temps réel de l'absorbance optique de BC des particules atmosphériques (Hansen et al., 1984). Le BC, composé d'un cœur graphitique réfractaire, est émis par tous les types de combustion et notamment par les échappements de moteur Diesel. Il est défini par sa noirceur, une grandeur déterminée par l'aéthalomètre en mesurant l'absorption d'un faiceau lumineux, de longueur d'onde λ = 880 nm. De récentes études ont montré que certaines fractions de la matière organique particulaire, généralement regroupées sous le nom « *brown carbon* » (Andreae & Gelencśer, 2006), sont susceptibles d'absorber le rayonnement lumineux autour de 400 nm (Kirchstetter et al., 2004 ; Yang et al., 2008). Le modèle dont nous disposons permet également de travailler dans le proche ultraviolet à une longueur d'onde de 370 nm, qui répond avec une grande sensibilité aux espèces aromatiques organiques présentes dans les aérosols émis par la fumée de tabac, la fumée de feu de bois et les gaz d'échappement. Ce type de mesure se différencie de la détermination en EC qui est basée sur une mesure thermo-optique. Malgré une étroite proportionnalité entre les teneurs de BC et EC (Husain et al., 2007 ; Stone et al., 2007), des différences significatives de concentrations entre ces deux grandeurs ont également été observées dans la littérature (Jeong et al., 2004). Les éventuelles corrélations entre les concentrations de ces deux fractions seront évaluées dans le chapitre IV.

Le principe de fonctionnement de l'aéthalomètre est le suivant. L'instrument aspire l'air extérieur à travers un orifice d'entrée, à un débit contrôlé de quelques litres par minute en utilisant une pompe interne. Les particules atmosphériques présentes dans l'air sont ainsi collectées sur un ruban de filtre en fibres de quartz qui noircit petit à petit formant une tache. A l'aide d'un système optique, l'appareil détermine le noircissement de la tache ou atténuation (ATN) à l'instant t suivant la relation :

$$ATN = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \qquad \text{[Eq. 5]}$$

où I_0 représente l'intensité lumineuse incidente et I l'intensité lumineuse après passage à travers le filtre chargé en particules. Ces deux grandeurs sont reliées par la relation de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \; e^{-b_{abs} \cdot x} \qquad \text{[Eq. 6]}$$

où b_{abs} est le coefficient d'absorption (en m^{-1}) et x l'épaisseur du filtre (en m).

L'accumulation de particules sur le filtre sur une période Δt modifie la valeur d'atténuation ce qui définit un coefficient d'atténuation lumineuse b_{ATN} comme :

$$b_{ATN,t} = \frac{\left(ATN_t - ATN_{t-1}\right)}{\Delta t} \times \frac{A}{V} \qquad \text{[Eq. 7]}$$

avec *A* l'aire du spot (en cm^2) et *V* le débit d'échantillonnage de l'instrument (en $m^3\ s^{-1}$).

Le logiciel convertit ce noircissement en une concentration de BC (m(BC) en µg m^{-3}) selon la relation :

$$m(BC)_t = \frac{b_{abs,t}}{SG_{BC}} \qquad \text{[Eq. 8]}$$

où SG_{BC} = 14625/λ (en $m^2\ g^{-1}$ avec la longueur d'onde λ en nm) correspond à la section efficace d'atténuation.

Une valeur moyenne est alors enregistrée suivant le pas de temps défini par l'utilisateur. Plus la résolution temporelle est fine, plus la réponse est rapide mais plus le bruit de fond est important. Pendant ce processus, le ruban ne bouge pas. Celui-ci avance lorsque la tache a atteint une certaine densité limite définie par l'utilisateur (60% d'atténuation dans notre cas). Dans le cadre de cette étude, nous avons opté pour des acquisitions toutes les 10 minutes.

Les mesures de BC sont soumises à des artéfacts de prélèvements largement identifiés, et liés à (i) la réponse non linéaire de l'instrument en fonction de la densité de la tache ; (ii) la diffusion du faisceau lumineux par les fibres du filtre ; (iii) la diffusion du faisceau par les particules collectées sur le filtre. Aussi, un certain nombre d'études ont proposé des méthodes et algorithmes permettant de corriger ces artéfacts (Weingartner et al., 2003 ; Arnott et al., 2005 ; Schmid et al., 2006 ; Virkkula et al., 2007 ; Collaud Coen et al., 2010). Les limites et les avantages des corrections citées ci-avant sont discutées dans l'étude de Collaud Coen et al. (2010). La procédure proposée par Weingartner et al. (2003) a été choisie pour corriger les concentrations de BC mesurées lors de nos campagnes de mesures du fait de sa facilité d'utilisation. Cette procédure utilise (i) une correction empirique R(ATN) pour

prendre en compte le chargement progressif du filtre en particules et (ii) une concentration de référence C_{ref} pour considérer les diffusions multiples du faisceau au sein de la matrice du filtre de telle sorte que :

$$b_{abs,t} = \frac{b_{ATN,t}}{C_{ref} \times R(ATN)_t} \qquad \text{[Eq. 9]}$$

avec R(ATN) égal à :

$$R(ATN)_t = \left[\left(\frac{1}{f} - 1\right) \times \frac{\ln(ATN)_t - \ln(10)}{\ln(50) - \ln(10)} + 1\right] \qquad \text{[Eq 10]}$$

où l'atténuation est exprimée en pourcentage et f est un paramètre de correction de la saturation du filtre en particules défini par la pente de b_{ATN} en fonction de ATN et égal à :

$$f = m(1 - \omega_0) + 1 \qquad \text{[Eq. 11]}$$

où m est une constante égale à 0,87 et ω_0 définit l'albedo (ou SSA, *Single Scattering Albedo*). Récemment, Collaud Coen et al. (2010) ont proposé des valeurs C_{ref} comprises entre 2,88 et 4,26 caractéristiques de quatre sites de typologies variées en se basant sur un jeu de données de 13 ans de mesures de BC corrigées. Cependant, il a été signalé que des investigations supplémentaires doivent être menées pour valider ces mesures (Müller et al., 2011). Aussi, compte tenu qu'aucune méthode pour la correction des concentrations en BC n'est actuellement référencée et par souci de cohérence avec la procédure proposée par Weingartner, une valeur C_{ref} de 2,14 a été conservée.

Dans ce travail, la valeur moyenne de ω_0 pour chaque campagne a été déterminée à partir des mesures ponctuelles d'albédo effectuées par le réseau de photomètres solaires PHOTONS/AERONET (coordonné en France par le Laboratoire d'Optique Atmosphérique – LOA – de l'université de Lille 1) dont les données sont disponibles et téléchargeables sur le site de la NASA (http://aeronet.gsfc.nasa.gov/new_web/data.html). Les valeurs utilisées ont été calculées à partir des mesures moyennées sur la durée de chaque campagne de mesures, en utilisant (i) les mesures effectuées à Lille pour le site de Douai (caractère urbain et faible distance intercités), soit ω_0 = 0,876 en été ; et (ii) celles mesurées directement à Dunkerque soit ω_0 = 0,960 en été et ω_0 = 0,878 en hiver.

Au final, les concentrations massiques corrigées de BC ont été recalculées en utilisant l'équation [8] définie précédemment.

2.2.2. Description du HR-ToF-AMS

2.2.2.1. Principe général de fonctionnement

Le spectromètre de masse d'aérosol temps de vol haute résolution (HR-ToF-AMS) a été développé pour la mesure en temps réel de la composition chimique des aérosols en fonction de leur taille (DeCarlo et al., 2006). Une description détaillée du principe général de fonctionnement de l'instrument est disponible dans la littérature (DeCarlo et al., 2006 ; Canagaratna et al., 2007). Le HR-ToF-AMS a déjà été utilisé dans notre laboratoire lors de la thèse de Duncianu (2012) mais ce travail représente sa première mise en œuvre sur le terrain. Un schéma de cet instrument est présenté Figure 27.

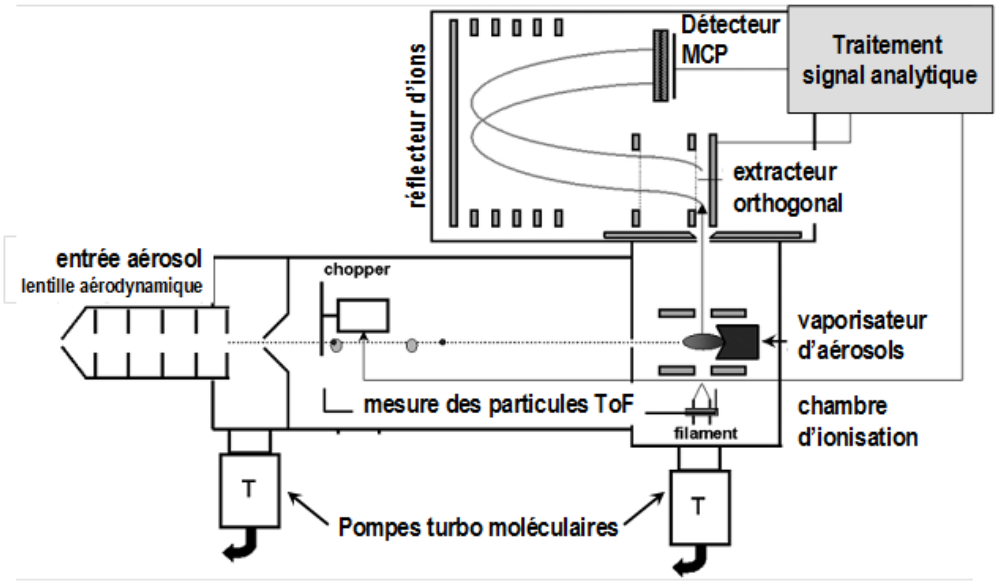


Figure 27 : Schéma de principe du spectromètre de masse haute résolution temps de vol (HR-ToF-AMS) pour l'analyse d'aérosols (Duncianu, 2012 d'après Drewnick et al., 2005)

Les particules en suspension dans l'air pénètrent dans l'instrument par un orifice d'entrée de 100 µm et sont focalisées par un système de lentilles aérodynamiques dans une chambre sous vide à l'entrée de laquelle un *chopper* module en tout ou rien le faisceau. Ces particules sont ensuite vaporisées par impaction sur une surface chauffée avant d'être ionisées par un nuage d'électrons. Les ions positifs ainsi produits sont guidés vers le ToF-MS qui génère des spectres de masse à hautes fréquences du fait de la modulation du flux d'aérosols. Les capacités de haute résolution en masse permettent d'une part, la séparation directe de la plupart des ions d'espèces organiques ou inorganiques de fragments m/z identiques et d'autre part, la quantification de plusieurs fragments organiques. Cependant, l'utilisation de la vaporisation restreint les mesures aux espèces chimiques non réfractaires et exclut la

quantification de carbone élémentaire et de traceurs réfractaires de sources d'aérosols tels le sodium (aérosols marins), le calcium ou encore le silicium (poussières terrigènes).

En outre, l'AMS permet uniquement d'analyser des particules de diamètre aérodynamique dans le vide inférieur à 0,8 µm ($PM_{0,8}$) (d'Argouges, 2009). Une étude de terrain a montré que la mesure de cette fraction $PM_{0,8}$ peut provoquer une perte importante de masse (~ 30 %) par rapport à la mesure $PM_{2,5}$ (Favez, 2008). Dans ce cas, la perte de masse n'est pas identique pour les différents composés constituant l'aérosol et entraîne donc une modification non négligeable des ratios entre les différentes espèces chimiques.

2.2.2.2. Système d'injection : les lentilles aérodynamiques

Le HR-ToF-AMS utilise un système de lentilles aérodynamiques comme interface d'entrée des particules en suspension dans l'air dans le système de vide avec pour rôle d'orienter efficacement les particules vers la région d'ionisation. Elles permettent de focaliser avec presque 100% d'efficacité (DeCarlo et al., 2004) la trajectoire des particules en un faisceau étroit par exposition du flux de particules à des pressions de plus en plus faibles. Les particules atmosphériques pénètrent dans la chambre d'échantillonnage par l'intermédiaire d'un orifice critique de 100 µm à un débit d'environ 1,2 cm^3 s^{-1}. Les lentilles aérodynamiques permettent l'injection d'une gamme de taille de particules comprises entre ~ 50 nm à ~ 700 nm (Zhang et al., 2002 ; 2004) sans favoriser en particulier une taille de particules. Néanmoins, il existe une plage de taille optimale de particules pour la transmission. En effet, plus on se rapproche des limites supérieures ou inférieures de taille, plus l'efficacité de transmission sera réduite. Ainsi, les petites particules ne possédant pas l'inertie nécessaire pour être focalisées pourront se désorber dans l'injecteur aérodynamique (lentilles - temps de passage d'environ 30 ms) tandis que les plus grosses pourront se heurter aux lentilles de focalisation (Jayne *et al.*, 2000) et seront difficilement désorbables. De plus, au-delà de cette gamme granulométrique, des effets de déplacements de la distribution réelle des aérosols peuvent être observés pour les tailles les plus fines comme pour les plus grandes lorsque l'efficacité diminue, paramètre à prendre en compte lors de l'analyse des distributions granulométriques qui ne sont pas corrigées. La forme et la volatilité des particules peuvent également représenter des facteurs limitants de l'efficacité de collecte.

2.2.2.3. Sélection en taille des particules

En traversant la chambre à vide, les particules focalisées par le système de lentilles aérodynamiques acquièrent une vitesse qui dépend de leur taille aérodynamique et qui est conservée en raison de l'absence de forces extérieures agissant sur les particules. Un modulateur mécanique (*chopper*) monté à l'extrémité avant de cette chambre permet de contrôler la quantité de particules introduites et de déterminer la répartition en taille des particules. Mécaniquement, le *chopper* est un disque ouvert tournant (fréquence de rotation de 140 Hz) avec deux fentes radiales opposées l'une de l'autre qui permet de moduler le faisceau de particules. La transmission est maximale lorsque le *chopper* est ouvert, et bloquée lorsqu'il est fermé. L'alternance de ces deux positions permet d'enregistrer les signaux de base pour la soustraction du bruit de fond lié à l'instrument. Cette étape combinée à l'acquisition des spectres de masse en fonction du temps de vol de la particule permet de déterminer la taille des particules du fait de la synchronisation de la détection avec le temps d'ouverture du *chopper*.

2.2.2.4. Système de désorption/ionisation

Les étapes de désorption et d'ionisation sont étroitement liées car elles sont réalisées quasi-simultanément. Un schéma des étapes de désorption et d'ionisation est présenté Figure 28. L'impact des particules a lieu dans la cellule d'ionisation sur un vaporisateur de 3,8 mm de diamètre en tungstène poreux chauffé à ~ 600°C (gamme possible de 200°C à 900°C) par conduction par un corps de molybdène contenant un fil résistif en céramique (Smith et al., 2004).

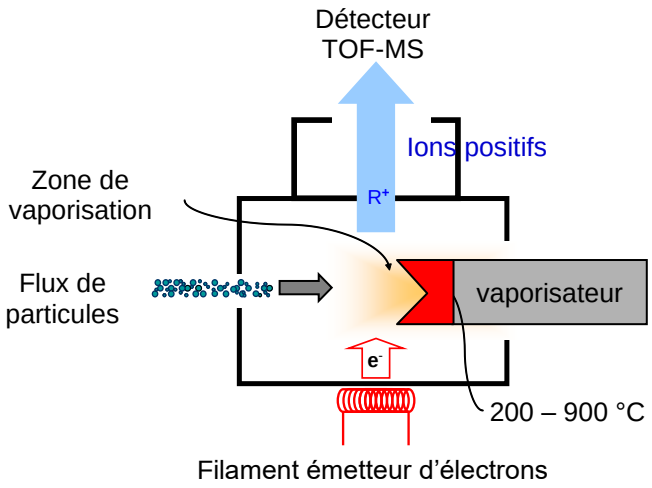


Figure 28 : Schéma du système de vaporisation et d'ionisation des particules

La température utilisée peut endommager considérablement l'aérosol et tout particulièrement la fraction organique. De plus, le vide poussé utilisé pour séparer les phases gaz et aérosol est susceptible de créer des artéfacts de désorption notamment pour les composés semi-volatils.

La porosité et la partie frontale en forme de cône inversé (angle interne de 60 degrés) du vaporisateur sont conçues de façon à améliorer la capture des particules de rebond. Puis, les molécules sont instantanément ionisées par un bombardement d'électrons émis par un filament. Il est important de signaler que l'étape de désorption peut provoquer une recombinaison de sels rendant leur quantification difficile et que l'ionisation par impact électronique peut causer une forte fragmentation de la matrice organique empêchant toute identification moléculaire. Enfin, les molécules ionisées sont accélérées vers l'analyseur à temps de vol.

2.2.2.5. Système d'analyse ToF-AMS

Le principe de l'analyseur à temps de vol (désigné également sous le terme anglo-saxon *Time-of-Flight*, ToF) de l'AMS est identique à celui de l'UPLC-ToF-MS. Aussi, le lecteur est de nouveau renvoyé aux études réalisées par Mirivel (2009) et Duncianu (2012) pour plus d'informations. Brièvement, le ToF consiste à déterminer le temps que met un ion de charge z soumis à une tension accélératrice à parcourir une distance connue. Les ions les plus légers seront plus fortement accélérés que les ions de masse moléculaire plus élevée et seront donc détectés plus rapidement par les galettes à micro-canaux (*Micro Channel Plates*, MCP). Les détecteurs MCP possèdent une surface active plus importante que les multiplicateurs d'électrons mais sont plus sensibles à la dégradation par exposition à l'air. L'instrument peut travailler dans deux modes distincts de détection. Une configuration avec une réflexion unique (mode V : Basse Résolution) permet d'obtenir une forte sensibilité (typiquement LD (NO_3^-) = 3 ng m^{-3}) mais un pouvoir de résolution réduit ($m/\Delta m$ = 2000). La configuration où les ions sont réfléchis deux fois (mode W : Haute Résolution) augmente fortement le pouvoir de résolution ($m/\Delta m$ = 4500) mais est contrebalancé par une sensibilité inférieure d'un facteur ~15 par rapport au mode V (typiquement LD (NO_3^-) = 50 ng m^{-3}). La comparaison des limites de détection des espèces chimiques majeures obtenues avec les différents modèles AMS (Q-AMS, C-ToF-AMS et HR-ToF-AMS – en mode Basse et Haute Résolutions) présentée dans l'étude de DeCarlo et al. (2006) montre que la solution

instrumentale dotée d'un temps de vol possède une détection nettement plus résolue que les deux autres modèles et ceci pour une gamme spectrale balayée identique ($0 \leq m/z \leq 1200$).

2.2.2.6. Calibrations de l'instrument

La haute technicité de l'AMS entraîne un ensemble d'étalonnages et de réglages délicats à effectuer de manière régulière notamment dans le cadre de campagnes de terrain où tout déplacement de l'appareil nécessite une nouvelle procédure de calibration. De même, des analyses intensives d'une durée supérieure à une semaine doivent suivre le même protocole. Aussi, le paragraphe suivant s'attachera à décrire les réglages et les calibrations successives réalisées pendant les campagnes sur le pas de temps suivant :

- calibration de l'échelle des m/z effectuée en début de campagne ($10 < m/z < 400$) et vérifiée ensuite quotidiennement,
- calibrations du débit volumique d'échantillonnage et de la distribution en taille en début et en fin de campagne,
- calibration de l'efficacité d'ionisation une fois par semaine,

pour s'assurer de l'utilisation optimale de l'appareil. Chaque phase de calibration sera illustrée par un exemple obtenu lors d'une campagne de mesures. Il est essentiel de rappeler qu'au préalable de ces étapes de calibration, le faisceau de particules doit être aligné avec le centre de l'impacteur chauffé dans le but d'obtenir le maximum de signal et de minimiser les phénomènes de rebond.

Calibration m/z

Dans un premier temps, la calibration entre le temps de vol des ions et leurs fragments m/z correspondants est réalisée grâce à la position de trois pics de m/z connus et facilement identifiables (m/z = 28, 32 et 184 correspondant respectivement aux ions N_2^+, O_2^+ et W^+, émis soit par l'air ambiant pour les deux premiers, soit par le filament en tungstène pour le troisième). Ces signaux sont ensuite ajustés de manière linéaire par la méthode des moindres carrés, avec auto-calibration au cours de la campagne. La seconde étape de la calibration consiste à régler certaines tensions appliquées dans l'analyseur pour optimiser l'intensité du signal et la résolution des trois masses considérées précédemment, en fonction du mode de fonctionnement. On cherchera principalement à optimiser l'intensité du signal en mode basse résolution pour abaisser les limites de détection et la résolution dans le second mode. Enfin, la

différence de potentiel entre le filament et la chambre d'ionisation doit être maintenue constante et égale à 70 eV.

Calibration du débit volumique

La calibration du débit volumique est réalisée en absence de variation majeure de température (~ 25°C) et de pression atmosphérique (notamment lors de mesures AMS à bord d'aéronefs) et doit être linéaire entre 0,5 et 1,5 Torr (Figure 29). Pour cela, un débitmètre (massique ou à bulles de savon) est utilisé pour mesurer les flux d'entrée en fonction de la pression à travers le système de lentilles aérodynamiques de l'appareil. La relation entre la chute de pression dans le système de lentilles aérodynamiques et le débit volumique est alors établie par l'équation de Poiseuille :

$$v_{max} = \frac{R^2}{4\eta} = \frac{dp}{dz} \qquad \text{[Eq. 12]}$$

où v_{max} représente la vitesse nominale parallèle à l'axe au centre du tube de longueur z, liée au gradient de pression dp, à la viscosité dynamique η et au rayon du tube R.

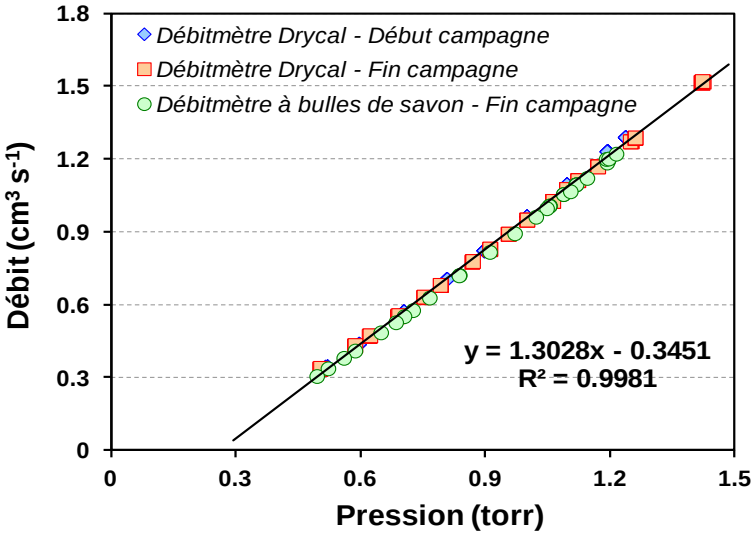


Figure 29 : Calibration du débit d'échantillonnage en fonction de la pression dans le système de lentilles aérodynamiques de l'AMS pendant la campagne hivernale de mesures à Douai

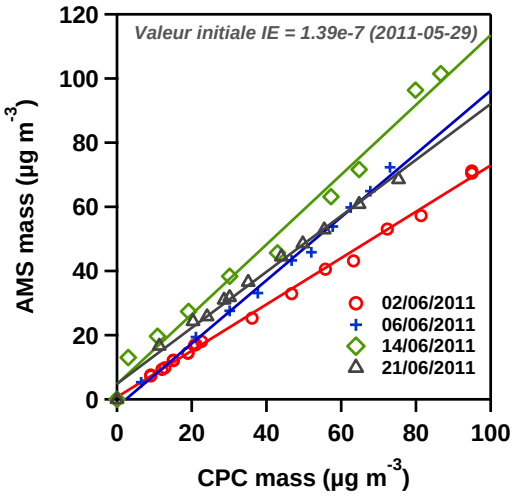
La calibration du débit volumique varie en général peu pendant la campagne de mesures en raisons des conditions atmosphériques quasi-constantes.

Calibration de l'efficacité d'ionisation

Pour déterminer l'efficacité d'ionisation (*Ionization Efficiency*, IE) de l'appareil, deux méthodes peuvent être utilisées :

- La méthode de la particule unique (*Brute Force Single Particle*: BFSP). Cette méthode suit la concentration massique à m/z = 46 (NO_2^+) pour un échantillon de particules monodisperses de nitrate d'ammonium dont la concentration ne doit pas dépasser 500 particules cm^{-3} pour éviter que plusieurs particules n'arrivent simultanément sur le vaporisateur et ainsi s'assurer de l'ionisation d'une particule unique. Cette méthode est théoriquement plus précise mais en raison du risque élevé d'enregistrements d'ions multiples, la méthode DMA / CPC est généralement préférée, et c'est celle qui a été utilisée dans nos travaux.

- La méthode DMA / CPC basée sur la masse. Un générateur d'aérosol, constitué d'un nébuliseur (TSI 3076) suivi d'un desséchant à base de gel de silice (TSI 3062), d'un neutraliseur de charges (^{85}Kr, activité : 370MBq) ainsi que d'un sélecteur de taille (DMA TSI 3080), génère un flux stable de particules monodisperses (généralement 300 nm) à partir d'une solution aqueuse de NH_4NO_3 à 10 mM. Un dilueur d'aérosols monté dans le système permet de faire varier les concentrations d'aérosols qui sont mesurées simultanément par le CPC et l'AMS. Les concentrations enregistrées par le CPC (particules cm^{-3}) sont ensuite converties en concentrations massiques (µg m^{-3}), qui sont représentées en fonction des concentrations massiques de nitrates mesurées par l'AMS pour une gamme de concentrations représentatives de celles mesurées en air ambiant. Le facteur IE corrigé (nouvelle valeur) s'obtient en multipliant la pente par l'ancienne valeur d'IE déterminée lors de la précédente calibration. Un exemple de calibration IE ainsi que sa variabilité temporelle au cours de la campagne de mesures estivale à Grande-Synthe sont présentés Figure 30.



Date	02/06/11	06/06/11	14/06/11	21/06/11
Coefficients de la droite de calibration y = a + bx				
a	0,674	-2,310	4,731	4,852
b	0,723	0,985	1,088	0,872
IE	$1,00e^{-7}$	$9,85e^{-8}$	$1,00e^{-7}$	$9,33e^{-8}$

Figure 30 : Calibration représentant l'évolution de l'efficacité d'ionisation (IE) au cours de la campagne estivale de mesures à Grande-Synthe

Quelle que soit la méthode utilisée, l'efficacité d'ionisation du nitrate est définie comme le rapport du nombre d'ions nitrates produits par particule sur le nombre de molécules de nitrate par particule :

$$IE_{NO_3} = \frac{IPP}{\frac{4}{3}\pi \cdot \left(\frac{D_m}{2}\right)^2 \cdot \rho \cdot X_v \cdot f_{NO_3}} \cdot \frac{MW_{NO_3}}{N_A} \qquad \text{[Eq. 13]}$$

où IPP : rapport entre la somme de tous les ions nitrates et le nombre total de particules détectées ;

MW_{NO3} : masse molaire du nitrate d'ammonium (62 g mol^{-1}) ;

D_m : diamètre de mobilité électrique des particules sélectionnées ($D_m = 3 \times 10^{-5}$ cm) ;

ρ : densité des particules de NH_4NO_3 (1,72 g cm^{-3}) ;

X_v : facteur de forme (0,8) ;

f_{NO3} : fraction massique de NO_3 dans NH_4NO_3 (0,775) ;

N_A : nombre d'Avogadro ($6{,}023 \times 10^{23}$ mol^{-1}).

Calibration de la taille des particules

Pendant l'expansion de l'air au niveau de la chambre à vide, les particules sont accélérées et acquièrent une vitesse qui est fonction de leur taille aérodynamique. L'absence de forces agissant sur les particules entraîne une vitesse constante de celles-ci permettant de déterminer la taille des particules par la mesure de leur vitesse. Pour obtenir une distribution granulométrique des aérosols collectés, la dernière calibration de l'instrument consiste donc à déterminer la vitesse des particules pour la plus large gamme de tailles techniquement possible, au moyen d'aérosols de NH_4NO_3 générés selon une procédure identique à celle utilisée pour la calibration de l'efficacité d'ionisation. Il est préférable d'avoir le plus grand nombre possible de particules afin de s'assurer d'une meilleure représentativité de l'aérosol collecté.

Le débit d'échantillonnage doit être stable et vérifié pour chaque taille de particules. La vitesse des particules (v) est reliée d'une part à leur temps de vol mesuré par l'instrument, et d'autre part reliée à leur taille par une relation empirique (Jimenez et al., 2003) :

$$v = \frac{l}{t} = V_{lens} + \frac{V_{gas} - V_{lens}}{1 + \left(\frac{D_{va}}{D^*}\right)^b} \qquad \text{[Eq. 14]}$$

où V_{lens} : vitesse du gaz dans la lentille (~15 m s^{-1}, avec $V_{lens} \geq 10$) ;

V_{gas} : vitesse du gaz en sortie de lentille (m s^{-1}, avec $V_{gas} \geq 450$) ;

D* : paramètre empirique ayant la dimension d'un diamètre (nm) ;

b : paramètre empirique (sans dimension, b ~ 0,5) ;

l : longueur de vol entre le *chopper* et l'impacteur (l = 0,295 m)

t : temps de vol (µs)

Un signal caractéristique des particules est suivi à m/z = 46 (NO_2^+) pour NH_4NO_3. Seul le temps de vol du premier pic, considéré comme caractéristique pour la calibration, est utilisé (Figure 31a). Le diamètre aérodynamique dans le vide D_{va} est par ailleurs déterminé à partir du diamètre de mobilité électrique D_m des particules en sortie du DMA :

$$D_{va} = D_m \times \rho \times \chi_v \qquad \text{[Eq. 15]}$$

où ρ : densité des particules (1,72 g cm^{-3} pour NH_4NO_3) ;

χ_v : facteur de forme (0,8 pour NH_4NO_3).

La Figure 31 présente un exemple de calibration obtenue lors de la campagne estivale à Douai.

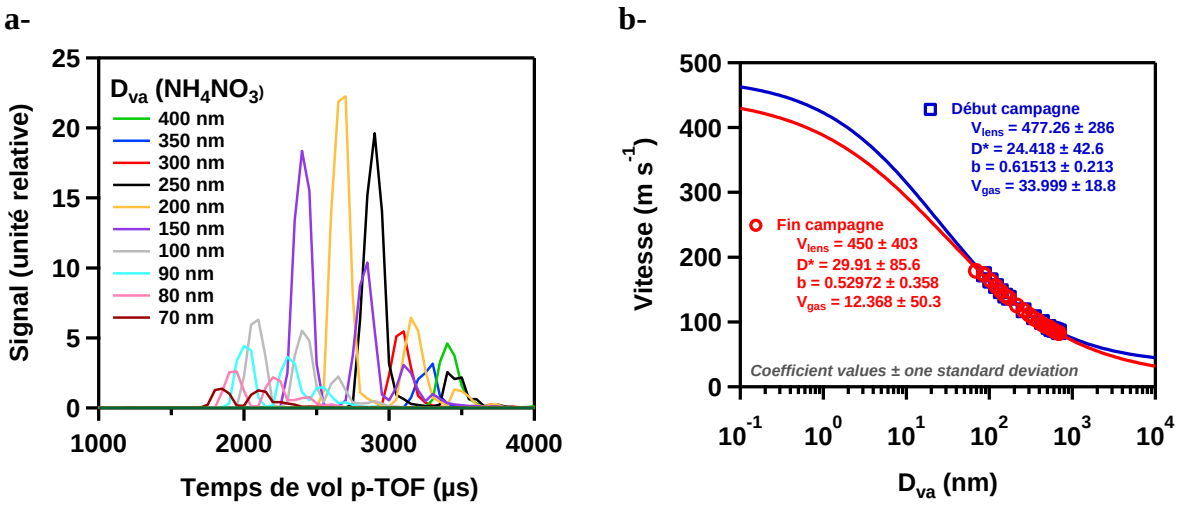


Figure 31 : Représentation (a) de l'intensité du signal du détecteur en fonction de la granulométrie des aérosols générés permettant de relier (b) la vitesse des particules en fonction du diamètre aérodynamique dans le vide (D_{va}) pour la campagne estivale à Douai

2.2.2.7. Acquisition des données

Le ToF-AMS enregistre les données dans deux modes différents de fonctionnement :

- le mode MS (spectre de masse) est utilisé en modes V et W pour collecter les spectres de masse moyens des composants de l'aérosol pour l'ensemble des particules. Ce mode utilise alternativement le *chopper* ouvert et fermé. Dans un premier temps, le faisceau de particules

n'est pas modulé, permettant à un nombre maximum de particules d'être vaporisées, puis il est fermé pour permettre l'enregistrement du spectre de masse. On peut ainsi analyser une grande quantité de molécules simultanément. De plus, l'intensité totale des fragments est proportionnelle à la pression partielle de la molécule dans la chambre d'ionisation. Cette intensité pourra donc être corrélée à la concentration de l'espèce. L'enregistrement de spectres de masse complets à chaque cycle du *chopper* représente une grande amélioration dans les statistiques de prélèvement des particules et est une différence majeure si on le compare avec le quadripôle (Q-AMS), dans lequel un seul m/z est scanné à chaque cycle du *chopper*. Des informations complètes sur la composition des particules (tous les m/z) sans discrimination de taille sont recueillies avec le mode MS. Un spectre de masse est acquis toutes les 12 µs dans ce mode ;

- le mode P-ToF (temps de vol des particules) est utilisé pour obtenir la distribution de taille moyenne pour un ensemble de particules. Dans ce mode, le faisceau de particules est modulé avec une fréquence d'environ 125 Hz pour sélectionner un contingent de particules. La détection d'ions est alors utilisée pour déterminer la vitesse et donc la taille de la particule. Cette mesure est applicable à une large gamme de tailles de particules et n'est pas limité à une analyse monoparticulaire ;

Pendant la campagne de mesures, les données AMS ont été enregistrées alternativement toutes les 2 minutes en mode basse résolution et en haute résolutions suivant le schéma d'enregistrement des données présenté Figure 32.

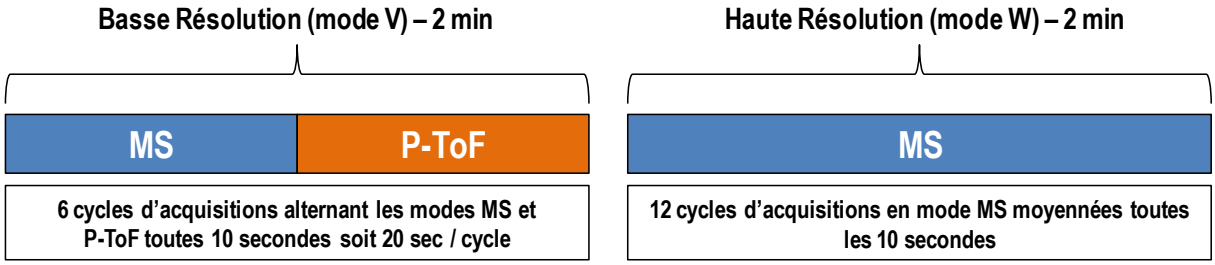


Figure 32 : Schéma d'enregistrement des données AMS pendant les campagnes de mesures

De plus, les paramètres d'acquisition ont été vérifiés tous les jours (ligne de base du signal et bruit électronique ; vérification de la calibration en masse) pendant la durée relative aux campagnes. Un blanc de mesures a été enregistré tous les jours pendant environ 10-15 min en basculant le flux d'air vers le filtre à particules du dispositif de prélèvement.

2.2.2.8. Traitement des données

L'enregistrement des spectres de masse des centaines de milliers de particules échantillonnées produit ainsi d'énormes quantités d'informations à traiter nécessitant le développement de logiciels d'acquisition de données performants et de stratégies adaptées. Les étapes de pré-traitement des données communes aux modes BR et HR ainsi que celles du traitement de données pour ces deux modes sont présentées de manière détaillée à l'adresse suivante : http://cires.colorado.edu/jimenez-group/wiki/index.php/Field_Data_Analysis_Guide ainsi que dans la thèse de Duncianu (2012). Aussi, le lecteur est renvoyé à ces études pour suivre les étapes successives du processus.

Le traitement des données Basse Résolution a été réalisé à l'aide du module SQUIRREL (*SeQUential Igor data RetRiEvaL*, version 1.51H) du logiciel Igor Pro 6.22 (Igor Wavemetrics, Lake Oswego, OR). Les données recueillies dans les trois modes d'acquisition du ToF-AMS (cf. §II.3.2.3.) sont traitées séparément pour donner des informations similaires ou complémentaires. Le mode MS enregistré en Basse Résolution nous permet d'accéder aux concentrations massiques de plusieurs espèces majeures (SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+, Cl^-, somme des composés organiques) et de quelques autres espèces non réfractaires (HAP). Au cours du processus d'ionisation par impact électronique, ces espèces subissent la fragmentation nécessitant de sommer l'ensemble des intensités des signaux des fragments relatifs à chaque espèce considérée. Pour cela, une méthode généralisée pour l'extraction des spectres de masses faisant appel à un tableau de fragmentations a été développée (Allan et al., 2004a), dans lequel la contribution de chaque espèce à chaque m/z est renseignée en tenant compte des rapports isotopiques.

Les fragments utilisés en mode Basse Résolution pour identifier les espèces chimiques majeures présentes dans les aérosols prélevés sont récapitulés Tableau 9.

Tableau 9 : Fragments utilisés pour identifier les espèces chimiques majeures analysées par l'AMS en mode Basse Résolution (Canagaratna et al., 2007)

Espèces	Molécules		Ions	Fragments m/z
Eau	H_2O	$\xrightarrow{e^-}$	H_2O^+, HO^+, O^+	**18**, 17, 16
Ammonium	NH_3	$\xrightarrow{e^-}$	NH_3^+, NH_2^+, NH^+	17, **16**, 15
Nitrate	HNO_3	$\xrightarrow{e^-}$	HNO_3^+, NO_2^+, NO^+	63, **46**, 30
Sulfate	H_2SO_4	$\xrightarrow{e^-}$	$H_2SO_4^+$, HSO_3^+, SO_3^+, SO_2^+, SO^+	98, 81, 80, **64**, **48**
Organiques oxygénés	$C_nH_mO_y$	$\xrightarrow{e^-}$	H_2O^+, CO^+, CO_2^+, $H_3C_2O^+$, HCO_2^+, $C_nH_m^+$	18, 28, **44**, **43**, 45, …
Organiques hydrocarbonés	C_nH_m	$\xrightarrow{e^-}$	$C_nH_m^+$	27, 29, **41**, **43**, **55**, **57**, 69, 71, …

N.B. Les fragments m/z les plus abondants sont représentés en gras.

Au final, le mode V fournit des résultats quantitatifs en calculant les concentrations massiques à partir du nombre d'ions détectés à chaque m/z d'après :

$$C_S = 10^{12} . \frac{MW_S}{IE_S \,.\, Q \,.\, N_A} \cdot I_S \qquad \text{[Eq. 16]}$$

où C_s : concentration massique de l'espèce s (µg m^{-3}) ;

IE_s : efficacité d'ionisation de l'espèce s ;

Q : débit d'échantillonnage de l'instrument (cm^3 s^{-1}) ;

MW_s : masse molaire de l'espèce s (g mol^{-1}) ;

N_A : nombre d'Avogadro (mol^{-1}) ;

I_s : quantité de l'espèce s (en s^{-1}) ;

A noter que le facteur de 10^{12} permet de convertir les g cm^{-3} en µg m^{-3}. De plus, lors des calibrations effectuées pendant les campagnes, seul IE_{NO3} a été déterminé expérimentalement. Néanmoins, l'efficacité d'ionisation a déjà été déterminée pour d'autres espèces (Jimenez et al., 2003 ; Canagaratna et al., 2007), et on utilise alors des efficacités relatives (*relative ionization efficiency*, RIE) par rapport au nitrate, ce qui permet de réécrire l'équation [17] sous la forme :

$$C_S = 10^{12} \,.\, \frac{MW_S}{IE_{NO_3} \,.\, RIE_S \,.\, Q \,.\, N_A} \cdot \sum_i I_{S,i} \qquad \text{[Eq. 17]}$$

A l'inverse du mode Basse Résolution, le mode Haute Résolution n'est pas utilisé pour fournir des résultats quantitatifs mais qualitatifs en fournissant une analyse plus fine de la composition chimique moyenne des aérosols. En effet, le mode Haute Résolution de l'instrument qui fait appel au module PIKA (*Peak Integration of Key Analysis*, version 1.10H)

du logiciel Igor Pro 6.22 permet de dissocier plus finement les familles mesurées en Basse Résolution en un ensemble de fragments chimiques pour chaque m/z. Un exemple de déconvolution d'un spectre de masse est présenté Figure 33 pour des m/z comprises entre 10 et 100, toutes les contributions majeures d'ions notamment organiques étant des fragments de faible masse (m/z < 100) (Aiken et al., 2008).

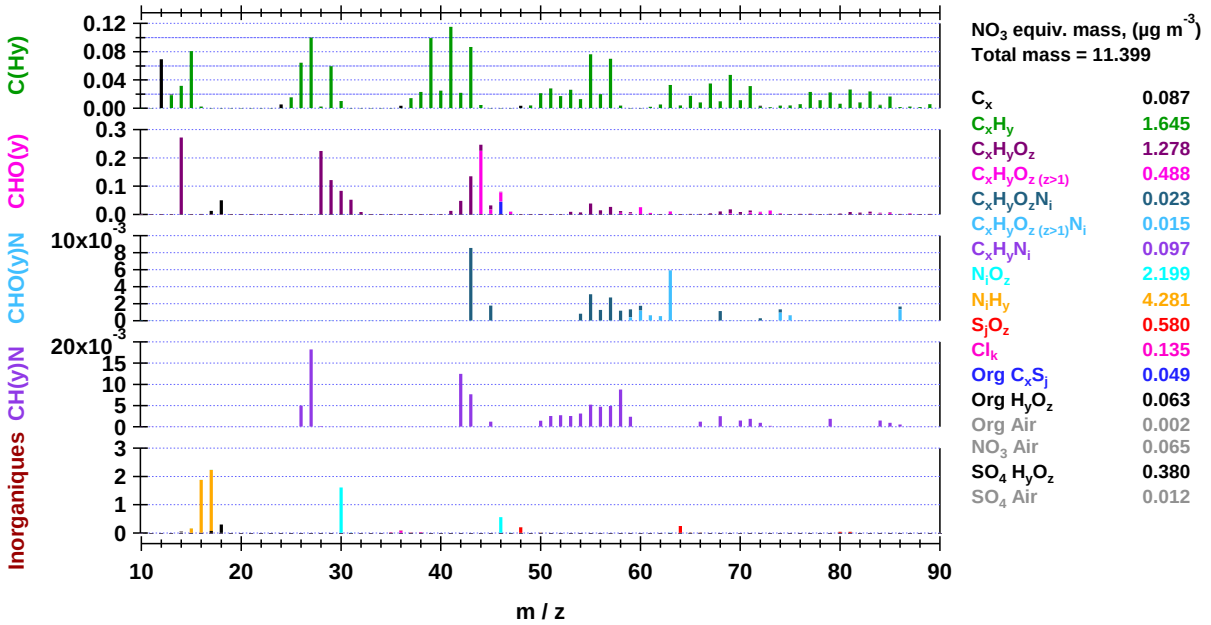


Figure 33 : Déconvolution d'un spectre de masse moyen obtenu en mode Haute Résolution

Ainsi, pour chaque m/z, le spectre de masse a été décomposé en 5 groupes chimiques (Inorganiques, CH(y)N, CHO(y)N, CHO(y) et C(Hy)) à partir desquels des familles chimiques (C_x, C_xH_y, $C_xH_yO_z$, $C_xH_yO_{z\ (z>1)}$, $C_xH_yO_zN_i$, $C_xH_yO_zN_{i\ (i>1)}$, …) ont été associées selon des propriétés chimiques proches. Par exemple, la contribution du groupe C(Hy) représente la somme des contributions des familles C_x et C_xH_y. Enfin, Aiken et al. (2007 ; 2008) ont développé les analyses HR-ToF-AMS en montrant que les ratios élémentaires des aérosols oxygénés (O/C, H/C, N/C, S/C et OM/OC) peuvent être évalués à partir d'intensités relatives de fragments d'ions identifiés chimiquement. Récemment, une relation empirique utilisant les ratios élémentaires a également été établie pour prédire la densité de la matière organique, et validée pour certains composés organiques secondaires (Kuwata et al., 2012).

3. L'approche statistique « multivariée »

A l'heure actuelle, les méthodes basées sur (i) l'évaluation de données mesurées, (ii) les inventaires d'émission et des modèles de dispersion et (iii) les approches statistiques dites « modèles récepteurs » représentent les trois grandes catégories de méthodes pour l'identification et la détermination de la contribution des sources d'émissions désignées sous le terme anglo-saxon de « *source apportionment* ». Le choix de la méthodologie est restreint par certaines conditions d'utilisation comme le nombre d'échantillons, la connaissance préalable ou non des sources d'émissions ou encore la nature des données (chimiques, physico-chimiques) à disposition. Les caractéristiques propres aux principaux modèles de « *source apportionment* » utilisés dans la littérature sont présentées dans l'étude de Viana et al. (2008).

Compte tenu de l'absence de connaissance préalable des sources d'émissions sur les zones d'étude et de la nature des données d'entrée fixées par les matériels et méthodes utilisés, nous avons retenu l'analyse statistique « multivariée » sources-récepteur de type *Positive Matrix Factorization* (PMF). D'autres techniques d'identification des sources d'émissions sont référencées dans la littérature. Parmi elles, la combinaison de mesures isotopiques à la technique AMS traitée par modèles hybrides (Lanz et al., 2008) a également permis d'améliorer les études de ces sources d'émissions. L'Analyse en Composantes Principales (ACP) (Zhang et al., 2005a), l'Analyse en Composantes Multiples (ACM) (Zhang et al., 2007), le *Multilinear Engine* (ME-2, Lanz et al., 2008) et l'analyse en clusters hiérarchisés (Marcolli et al., 2006) sont également des méthodes développées ces dernières années pour déconvoluer les spectres d'aérosols organiques. Cependant, nous nous limiterons dans le cadre de cette étude à décrire uniquement les applications de couplage approche PMF-données AMS. Aussi, cette partie a pour objectif de fournir en premier lieu une description globale de ce modèle avant de présenter dans un second volet l'application possible d'une telle approche aux jeux de données AMS obtenus lors de nos campagnes de mesures.

3.1. Description de l'approche Positive Matrix Factorization (PMF)

Le modèle PMF conçu et développé par Paatero (Paatero & Tapper, 1994 ; Paatero, 1997) qui a évolué en versions PMF2 et PMF3 consiste en une analyse statistique « multivariée » sources-récepteur qui s'appuie sur une analyse factorielle des données. Les versions récentes du PMF permettent d'imposer une contrainte de positivité des données d'entrée reflétant les concentrations atmosphériques des échantillons. A titre d'exemple, le PMF a ainsi été couplé à des mesures de métaux dans la matière particulaire dans la zone d'étude urbano-industrielle du Dunkerquois et a permis d'identifier leurs principales sources d'émissions (Alleman et al., 2010).

De manière générale, le modèle PMF permet de résoudre l'équation suivante :

$X = F\,G + E$ ou la forme associée : $x_{ij} = \sum_{k=1}^{p} g_{ik}.f_{kj} + e_{ij}$ [Eq. 18]

où $X(i\times j)$: matrice X de dimension $(i\times j)$, où i et j sont les éléments de la matrice, i représentant le nombre d'observations (lignes de la matrice) et j le nombre d'espèces mesurées (colonnes de la matrice) ;

$F(k\times j)$: matrice « spectres de masses » ;

$G(i\times k)$: matrice « série temporelle » de i pour le nombre de facteurs (sources) k ;

$E(i\times j)$: matrice non expliquée ;

x_{ij} : concentration de l'espèce j à l'instant i ;

g_{ik} : contribution du facteur k à l'instant i ;

f_{kj} : fraction du facteur k provenant de l'espèce j ;

e_{ij} : fraction de l'espèce j à l'instant i non expliquée par le modèle ou erreur résiduelle c'est-à-dire la différence entre la valeur mesurée et la valeur calculée de la concentration de chaque espèce j à l'instant i ;

s_{ij} : écart-type ou incertitude sur la mesure de l'espèce j à l'instant i.

La résolution de la solution est obtenue par minimisation de Q(E) :

$$Q(E)=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}\frac{e_{ij}^2}{s_{ij}^2} \qquad \text{[Eq. 19]}$$

Cette solution n'est pas unique car la paire de matrices (G, F) peut être transformée en une autre paire $(\tilde{G}, \tilde{F})$ telle que Q(E) correspond à (G, F) et à $(\tilde{G}, \tilde{F})$ c'est-à-dire qu'une rotation (transformation linéaire) est possible sur les deux matrices telle que la transformation s'écrive :

$$\tilde{G}\cdot\tilde{F} = G\cdot T\cdot T^{-1}\cdot F = G\cdot F \qquad \text{[Eq. 20]}$$

avec T matrice de dimension (k×k) et T^{-1} la matrice inverse tel que $TT^{-1} = I$, la matrice identité.

La résolution du modèle PMF est réalisée de manière itérative jusqu'à convergence de la solution Q(E) en utilisant la méthode des moindres carrés « alternatifs » consistant à fixer successivement une matrice (G ou F) et minimiser Q(E) en déterminant les éléments de la seconde matrice non fixée (F puis G) par les moindres carrés.

Après avoir défini arbitrairement le nombre de facteurs k à introduire dans le modèle, l'utilisateur doit définir la solution « optimale ». Pour cela, l'utilisateur peut observer la variation de la valeur Q en fonction du nombre de facteurs ; le nombre de facteurs pouvant être retenu correspond à une baisse accentuée de Q s'accompagnant généralement d'un fort changement de pente (Sauvage, 2008). Si les hypothèses du modèle sont appropriées pour l'ensemble des données et que les estimations d'erreur sont exactes, la valeur de Q attendue (Q_{exp}) ne doit pas excéder le nombre de degrés de liberté des données ajustées du modèle. Une solution appropriée avec des erreurs faibles doit donner une valeur du ratio Q/Q_{exp} proche de 1 (Ulbrich et al., 2009). Les valeurs de $Q/Q_{exp} >> 1$ indiquent soit une sous-estimation des erreurs soit une forte variabilité dans les spectres de masse des facteurs qui ne peuvent pas être simplement modélisés par la somme d'un nombre donné de facteurs. $Q/Q_{exp} << 1$ indique une surestimation des erreurs des données d'entrée.

La qualité du résultat est jugée par l'examen de la matrice des résidus qui doit s'approcher d'une distribution symétrique (de type gaussienne) des valeurs avec des résidus qui doivent être compris entre ± 3 et centrés sur 0. Une valeur maximale supérieure ou inférieure à zéro correspond respectivement à une surestimation ou une sous-estimation des résidus.

De plus, pour explorer la possibilité de trouver différents minima Q/Q_{exp}, deux paramètres sont utilisés. Un paramètre F_{PEAK} permet de changer la fonction Q(E) en imposant une rotation (r) dont chaque valeur fera varier Q(E) et conduira à une solution différente du modèle. Si $F_{PEAK} > 0$ alors la valeur de r sera positive. Inversement, une valeur de $F_{PEAK} < 0$ impose une valeur de r négative. Les solutions recensées dans la littérature ont généralement une valeur de F_{PEAK} comprise entre -1 et +1 (Reff et al., 2007). Les solutions du PMF seront également testées en choisissant au hasard différents points de départs de la matrice (paramètre « *SEED* »). Ces différents essais doivent conduire à une convergence des résultats pour démontrer la robustesse de la solution.

Dans notre étude, nous avons utilisé le module *PMF Evaluation Tool* (PET, version 2.04, décrit dans Ulbrich et al. (2009)) calculé dans SQUIRREL (pour les données basse résolution de l'AMS) ou PIKA (données haute résolution) pour faciliter l'identification des constituants de la fraction organique des aérosols à partir des spectres de masses enregistrés par l'AMS (Zhang et al., 2005a, 2005b, 2005c).

Dans ce cas, la matrice X(i,j) est constituée de la série temporelle des spectres de masses rangés en lignes (i repérant le temps et j la masse m/z). Les matrices G et F représentent les séries temporelles de concentrations (ts_i) et les spectres de masses (ms_i) de chaque facteur k, respectivement. Enfin les résidus sont listés dans la matrice E. La décomposition de la matrice X en produit factoriel est schématisée Figure 34.

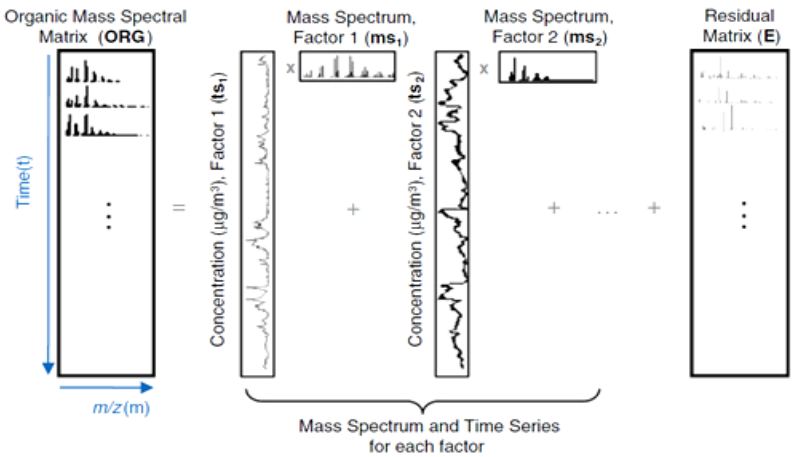


Figure 34 : Schéma de déconvolution d'une matrice organique en deux facteurs à partir de spectres de masses d'un aérosol organique (Zhang et al., 2011)

L'utilisation du logiciel PET nécessite de fournir 4 données d'entrées :

- 2 matrices à deux dimensions et de dimension identique (même nombre de colonnes et de lignes) : une matrice correspondant aux concentrations des espèces organiques au

cours de la campagne pour chacune des différentes ratios m/z en mode basse résolution (m/z < 300, valeur définie par l'utilisateur) ou des différents fragments d'ions considérés avec l'analyse HR, et une matrice correspondant aux incertitudes liées aux mesures de concentrations ;

- 2 matrices à une dimension représentant les séries temporelles (lignes de la matrice) et les fragments m/z en BR ou fragments d'ions en HR avec leurs masses exactes respectives (colonnes).

Il est nécessaire de réaliser un certain nombre d'étapes pré-analyses pour prendre en compte les valeurs nulles ou manquantes de la matrice, pondérer les fragments liés à m/z 44 et déterminer la valeur limite du signal sur bruit (*signal-to-noise ratio*, SNR). Les m/z ayant des valeurs SNR inférieures à 0,2 sont considérés comme mauvais et ne sont pas pris en compte, et celles comprises entre 0,2 et 2 sont généralement pondérées par un facteur 2 ou 3 suivant les recommandations d'Ulbrich et al. (2009). De plus, il est nécessaire de retirer les pics élevés de concentrations (« *spikes* ») dans les matrices de données et d'erreurs car ces derniers ne sont pas intégrés par l'algorithme.

Une partie de l'analyse étant automatisée par le PET, le lecteur est renvoyé aux études suivantes (Sauvage, 2008 ; Ulbrich et al., 2009 ; Zhang et al., 2011) pour obtenir plus d'informations sur le principe d'itération du modèle PMF, le modèle d'erreur, la prise en compte des valeurs extrêmes par le mode robuste, le choix du nombre de facteurs, le nombre d'itérations, la normalisation des facteurs ainsi que la prise en compte de la contribution en masse. De plus, on peut noter qu'une application du modèle PMF utilisant une factorisation à trois dimensions (3-D ; vecteurs m/z, temps et distribution en taille) a récemment été développée pour améliorer l'identification des composants de l'aérosol organique (Ulbrich et al., 2012).

3.2. Application du PMF aux données AMS

L'AMS est un outil très puissant pour l'attribution des sources des aérosols (Baltensperger & Prévôt, 2008). Les techniques de déconvolution spectrale de masse à partir de profils types (Zhang et al., 2005a, 2005b ; Lanz et al., 2007, 2008 ; Ulbrich et al., 2009, 2012) ont fait l'objet d'un développement croissant ces dernières années pour coupler l'approche PMF aux jeux de données AMS (Lanz et al., 2007 ; Docherty et al., 2008 ; Nemitz

et al., 2008 ; Aiken et al., 2009a ; Ulbrich et al., 2009 ; Allan et al., 2010 ; Favez et al., 2010 ; Slowik et al., 2010a ; 2010b ; Freney et al., 2011). Ainsi, la fraction organique a pu être dissociée en fonction du degré d'oxydation (Lanz et al., 2007 ; Zhang et al., 2007 ; Ulbrich et al., 2009) comme la combinaison d'une fraction organique hydrocarbonée de l'aérosol (*Hydrocarbon-like Organic Aerosol*, HOA) assimilée à la fraction primaire non transformée, et d'une fraction organique oxygénée de l'aérosol (*Oxygenated Organic Aerosol*, OOA) représentative de la fraction secondaire.

Les facteurs OOA et HOA peuvent expliquer dans certains cas plus de 90% de la variabilité des spectres de masse organique (McFiggans et al., 2005, Zhang et al., 2005a). Les dernières applications de l'AMS montrent que la division de la fraction organique peut être affinée par l'emploi de facteurs caractéristiques de certaines sources spécifiques telles que la combustion de bois (*Biomass Burning Organic Aerosol*, BBOA) (Alfarra et al., 2007 ; Lanz et al., 2007, 2008), les émissions dues à la cuisson (*Cooking Organic Aerosol*, COA) (Allan et al., 2010) ou par la description d'une matière organique oxygénée peu volatile (*Low-Volatility Oxygenated Organic Aerosol*, LV-OOA ou OOA-1 ou OOA-type I) ou semi-volatile (*Semi-Volatile Oxygenated Organic Aerosol*, SV-OOA ou OOA-2 ou OOA-type II).

Les profils obtenus par le modèle nécessitent une identification post-traitement pour leur attribution à une source donnée. La plupart des études menées à ce jour ont principalement utilisé les données BR pour déconvoluer l'aérosol organique mais il est de plus en plus courant de retrouver dans la littérature l'application du PMF aux spectres de masse HR (Ng et al., 2010 ; Zhang et al., 2011) depuis la 1ère application réalisée par Aiken et al. (2009). Le principal avantage de l'utilisation des données HR par rapport aux données BR est la quantification séparée des différents ions de même masse nominale ce qui permet une identification plus aisée des différentes fractions de OA et donc une interprétation plus précise des sources d'émissions. Un exemple d'analyse PMF effectuée à partir de spectres de masses HR sur deux campagnes de mesures récapitulée dans la revue de Jimenez et al. (2009) présente pour chacune des campagnes les 4 profils types obtenus avec les fragments d'ions caractéristiques associés à chaque facteur (Figure 35).

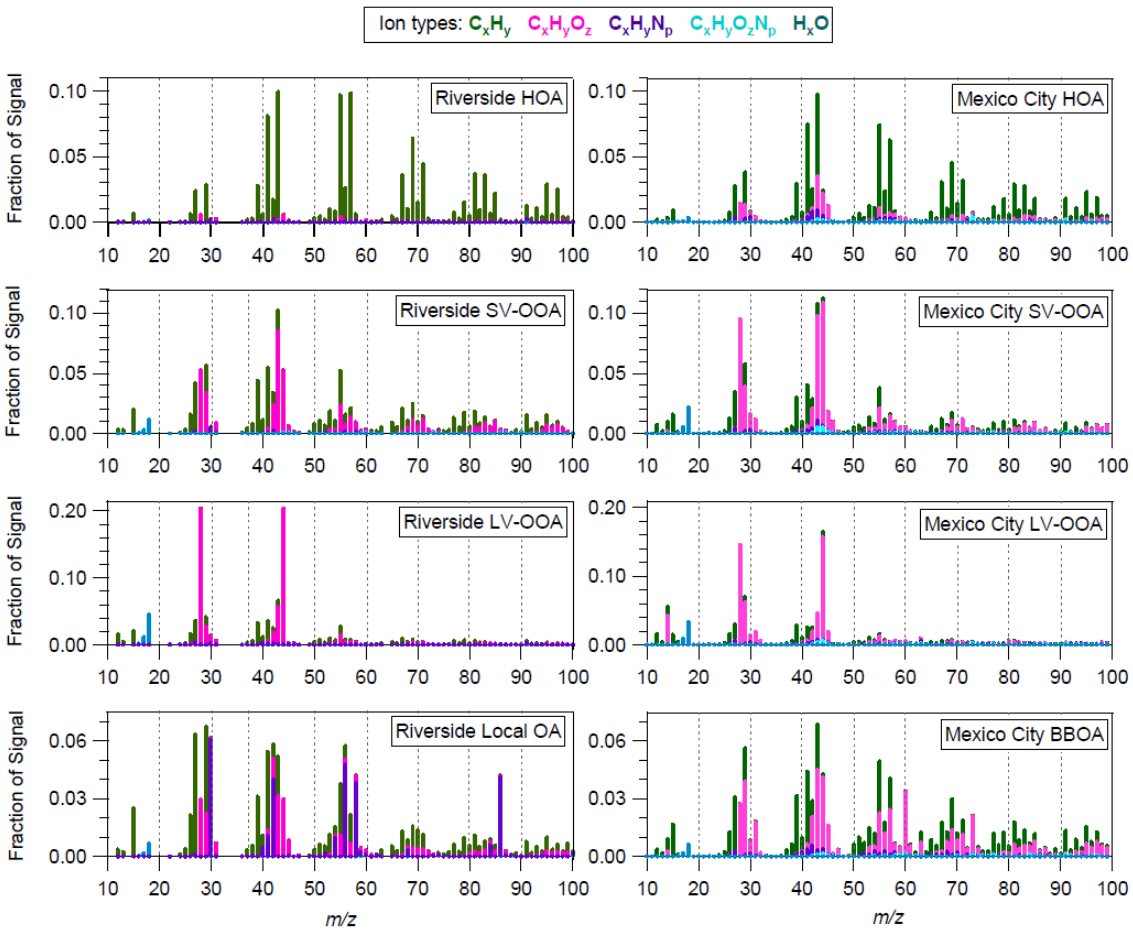


Figure 35 : Analyse PMF obtenue à partir de spectres de masses HR AMS sur deux campagnes de mesures menées à Riverside et à Mexico City présentant 4 profils types d'aérosol organique (Jimenez et al. 2009)

D'autres paramètres sont également à notre disposition pour identifier les facteurs obtenus par l'approche PMF. Ainsi, des spectres de masses « de référence » pour des sources d'émissions variées sont disponibles dans l'*AMS Spectral Database* gérée par le groupe de José Jimenez (http://cires.colorado.edu/jimenez-group/AMSsd) pour faciliter l'identification post-traitement des profils à une source donnée.

Les profils journaliers moyens des facteurs constituent également un outil très utile dans l'attribution des sources. A titre d'exemple, le facteur HOA considéré comme un aérosol organique primaire pouvant être associé à une combustion d'énergie fossile peut montrer des profils journaliers typiques de trafic automobile avec des augmentations de concentrations lors des heures de pointe.

Aussi, la mise en relation de données externes telles que les concentrations de certains gaz polluants (NO_x, CO, …) ou d'espèces chimiques spécifiques (BC, HAP, inorganiques, …) avec les facteurs déterminés par le PMF, conjuguée à l'analyse élémentaire constitue une aide efficace dans l'identification des facteurs obtenus. En effet, l'évolution des

ratios atomiques (O/C, N/C, H/S, S/C et OM/OC) nous renseigne sur le degré de vieillissement ou d'oxydation des aérosols collectés. Ainsi, les résultats PMF réalisés sur des données HR d'une étude réalisée à New-York en été 2009 par Sun et al. (2011) et récapitulée par Zhang et al. (2011) ont permis d'identifier 5 facteurs d'OA avec des séries temporelles et des spectres de masses bien distincts et de mettre en évidence certaines corrélations :

- un facteur LV-OOA (H/C = 1,29 ; O/C = 0,63 ; N/C = 0,011 ; OM/OC = 1,96) fortement corrélé aux sulfates ;
- un facteur SV-OOA (H/C = 1,40 ; O/C = 0,38 ; N/C = 0,004 ; OM/OC = 1,63) davantage corrélé au nitrate d'ammonium et aux chlorures que LV-OOA ;
- un facteur OA fortement nitré NOA (H/C = 1,50 ; O/C = 0,37 ; N/C = 0,053 ; OM/OC = 1,69) présentant un ratio N/C significativement plus élevé que les autres facteurs ;
- un facteur COA (H/C = 1,58 ; O/C = 0,18 ; N/C = 0,004 ; OM/OC = 1,38) présentant des caractéristiques spectrales analogues à l'aérosol organique primaire mais se différenciant de HOA par un profil journalier marqué par des pics de concentrations aux heures de repas ;
- un facteur HOA (H/C = 1,83 ; O/C = 0,06 ; N/C = 0,005 ; OM/OC = 1,24) provenant de la combustion d'énergie fossile, identifié par son faible ratio O/C et sa forte corrélation avec les concentrations en NO_x et en EC.

Favez et al. (2010) ont également montré que le facteur oxygéné de OA pouvait être corrélé avec la somme des espèces inorganiques majeures (SO_4^{2-} + NO_3^- + NH_4^+) mesurées par l'AMS et que certains traceurs quantifiés à partir de prélèvements sur filtres tels que le lévoglucosan montrait une bonne linéarité avec BBOA. Ce même facteur a montré une corrélation avec CO (Lanz et al. 2007) alors que ce dernier, traceur de combustion, a été associé à HOA dans d'autres études. Enfin, une anti-corrélation a été observée entre la température et SV-OOA (Lanz et al., 2007).

Les valeurs moyennes du ratio O/C pour les composants d'OA identifiés sont présentées Figure 36 de même que les compositions chimiques moyennes et les concentrations mesurées par l'AMS pour des aérosols submicroniques non-réfractaires collectés sur des sites de typologies variées de l'hémisphère Nord.

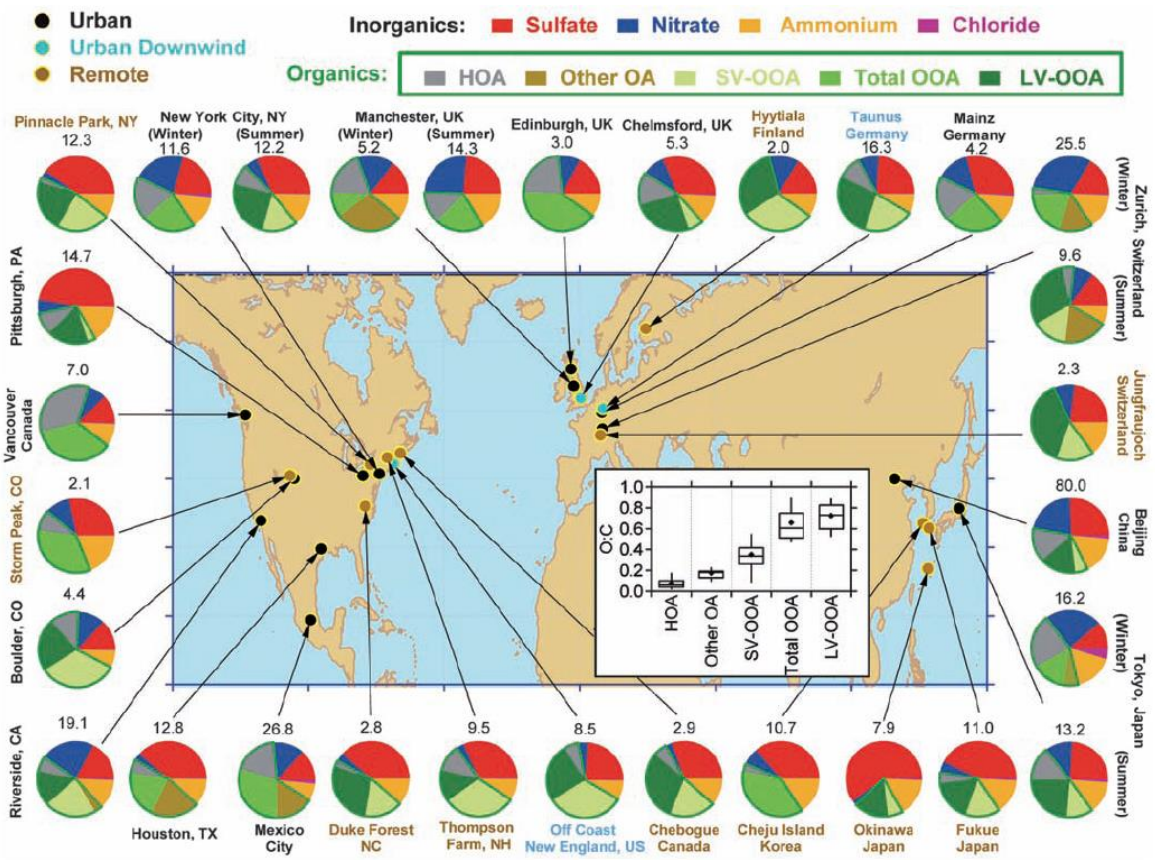


Figure 36 : Concentrations totales (en µg m^{-3}) et compositions chimiques moyennes d'aérosols submicroniques non réfractaires mesurées par AMS sur des sites de l'Hémisphère Nord. Evolution du ratio O/C pour les différents facteurs identifiés dans la fraction organique de l'aérosol (OA) (Jimenez et al., 2009)

4. Description des campagnes de mesures

Les campagnes de mesures menées sur le site urbain de fond de Douai et la zone urbano-industrielle de Grande-Synthe ont été l'occasion de déployer sur le terrain un nombre important d'instruments, et notamment pour la première fois le HR-ToF-AMS dont dispose le laboratoire. Une méthodologie commune à l'ensemble des campagnes de mesures a consisté à déployer simultanément sur le terrain des méthodes online et offline. Des prélèvements sur filtres de $PM_{2,5}$ ont ainsi été réalisés parallèlement aux mesures en temps réel. Les périodes d'échantillonnage des différents lots prélevés sont présentées en Annexe 8. Au final, un nombre conséquent de filtres chargé en $PM_{2,5}$ a été collecté pour réaliser la spéciation chimique des HAP, des DCA et des fractions carbonées. Le nombre total de filtres extraits puis analysés pour chaque campagne de mesures est récapitulé Tableau 10. Les valeurs

indiquées prennent en compte le nombre de réplicats, de blancs de mesures et de filtres « secours » analysés.

Tableau 10 : Récapitulatif du nombre de filtres analysés pour chaque campagne de mesures

Site	**Douai**		**Grande-Synthe**	
Saison	**Hiver**	**Eté**	**Hiver**	**Eté**
HAP	26	83	50	32
DCA	26	80	50	31
Fraction carbonée (EC-OC)*	42	62	102	42

* nombre de poinçons analysés (3 à 4 poinçons par filtre)

Dans ce volet, les caractéristiques et les paramètres météorologiques des campagnes de mesures réalisées sont abordés de manière synthétique, de même que les concentrations en polluants gazeux et particulaires relevées par les stations ATMO Nord–Pas de Calais implantées près des zones d'études. L'interprétation de ces données en relation avec les polluants mesurés sera discutée pour chaque campagne dans le chapitre suivant.

4.1. Caractéristiques des campagnes

La campagne hivernale sur un site urbain de fond à Douai s'est déroulée du 18 novembre 17h au 10 décembre 2010 16h (heures locales) soit 21 jours effectifs sur le site récepteur situé au département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai. La campagne estivale de mesures a été menée du 07 juillet 12h au 06 août 2011 21h soit 30 jours de mesures. Ces dates correspondent au début et à la fin des prélèvements sur filtres et non aux acquisitions de l'AMS comme ce fut le cas lors de la campagne hivernale. En effet, une proportion d'eau anormalement forte dans le circuit du compresseur d'air utilisé pour effectuer les calibrations hebdomadaires de l'AMS a entraîné une saturation du signal liée à l'eau dans l'instrument pendant plusieurs jours, raccourcissant le nombre d'acquisitions.

Le site atelier de Grande-Synthe situé dans la zone urbano-industrielle de Dunkerque a constitué notre second site de mesures. La campagne estivale de mesures s'y est déroulée sur trois semaines consécutives du 30 mai 13h30 au 20 juin 2011 16h30. Cette campagne fut émaillée de nombreux problèmes instrumentaux (surchauffe de la carte d'acquisition liée à un problème de climatisation du local, remplacement d'une turbopompe moléculaire et de la paire de filaments nécessitant la remise à pression atmosphérique de l'AMS). Un problème similaire (casse d'une turbopompe) s'est également produit lors de la dernière campagne de mesures nécessitant une prolongation pour disposer de suffisamment de données et par

conséquent entraînant un retard sur le planning initial ; ceci explique la durée importante de cette campagne : du 07 janvier 12h au 14 février 2012 16h.

Un bilan complet de l'instrumentation déployée à chaque campagne de mesures récapitulant le type de mesures, la granulométrie, la résolution temporelle et le taux de fonctionnement pour chaque instrument est présenté Tableau 11. De manière générale, les instruments utilisés, mis à part l'AMS, ont présenté un taux de fonctionnement (incluant les éventuelles périodes de calibration et de blancs) quasi-optimal et aucun problème majeur n'a été identifié. L'AMS a présenté les taux de fonctionnement les plus faibles en lien avec les problèmes cités plus haut avec des valeurs comprises entre 43 et 48% à Grande-Synthe et entre 81 et 86% à Douai.

Enfin, en raison de travaux d'isolation de la toiture au département Chimie et Environnement au printemps 2011, avec la pose d'un revêtement s'apparentant à de la « moquette bitumée », un second préleveur a été placé sur le toit afin de suivre l'évolution temporelle des fractions carbonées et les teneurs en HAP des aérosols collectés et de les comparer ensuite aux mesures obtenues sur le parking. De plus, la campagne estivale de Douai a été prolongée de 9 jours pour disposer de 3 points supplémentaires de comparaison au niveau des analyses de filtres.

Tableau 11 : Bilan de l'instrumentation déployée pendant les campagnes de mesures

Instrument	Types de mesures	Emplacement	Granulométrie	Résolution temporelle	Taux de fonctionnement			
					Douai		Grande-Synthe	
					Hiver	Eté	Hiver	Eté
Préleveur bas-débit	Spéciation chimique des HAP, acides mono et dicarboxyliques, EC/OC	EMD	$PM_{2,5}$	24h réelles prélevées séquentiellement	100%	100%	-	-
		Toit SAGS			-	-	100%	100%
Compteur optique	Comptage particules	PIDD	$PM_{2,5}$, PM_1	1 h	> 99%	n/a	-	-
TEOM			PM_{10}		> 99%	100%	-	-
TEOM FDMS		ATMO-DT	PM_{10}		100%	n/a	-	-
			$PM_{2,5}$		> 99%	100%	-	-
		ATMO-GS	PM_{10}		-	-	> 99%	89%
Analyseurs gaz	SO_2, CO, NO et NO_2	ATMO-GS	-	1 h	-	-	96%	97%
	O_3, NO et NO_2	ATMO-DT			> 99%	100%	-	-
HR-ToF-AMS	Composition chimique et distribution granulométrique	EMD	NR-PM_1	2 min	86%	81%	-	-
		SAGS			-	-	43%	48%
Aéthalomètre 2 longueurs d'onde	BC	EMD	$PM_{2,5}$	10 min	n/a	> 99%	-	-
		SAGS			-	-	> 99%	> 99%

EMD : Ecole des Mines de Douai ; SAGS : site atelier de Grande-Synthe ; PIDD : Plateforme Instrumentée de Douai Dorignies ; ATMO-DT : station ATMO NPdC de Douai Theuriet ; ATMO-GS : station ATMO NPdC de Grande-Synthe ; n/a : pas de valeur disponible

4.2. Conditions météorologiques

Les valeurs des paramètres météorologiques suivis au cours des campagnes de mesures sont présentées Tableau 12. Ce dernier renseigne les valeurs minimales, maximales et moyennes de température, d'humidité relative et de pression atmosphérique.

Tableau 12 : Récapitulatif des données météorologiques des campagnes de mesures

Site	**Douai**		**Grande-Synthe**	
Période	**Hiver**	**Eté**	**Hiver**	**Eté**
Paramètres météorologiques [a]				
Température (°C)	1,9 ± 3,6 (-5,3–10,4)	18,1 ± 3,4 (11,3–30,2)	-1,0 ± 3,8 (-7,6–8,0)	15,6 ± 2,9 (8,3–22,2)
Humidité relative (%)	78 ± 12 (43–100)	46 ± 18 (5–91)	77 ± 16 (41–100)	52 ± 20 (9–90)
Pression (hPa)	1005 ± 7 (997–1029)	1007 ± 6 (992–1016)	1042 ± 5 (1026–1049)	1013 ± 8 (996–1032)

[a] moyenne ± 1σ (min–max)

Les conditions météorologiques rencontrées lors des campagnes hivernales de mesures ont été représentatives d'une situation hivernale marquée. Ainsi, celle de Douai a été ponctuée quasi-exclusivement de régimes dépressionnaires (P < 1015 hPa par définition), caractérisée par de nombreux épisodes neigeux (25, 26 et 30/11 ; 01, 02 et 04/12) et des températures généralement négatives. Celle de Grande-Synthe a été marquée par un épisode très intense du 02 au 12 février avec des masses d'air venant du Nord-Est accompagnées de températures froides, d'une couverture nuageuse très faible entrecoupée de précipitations neigeuses et de conditions anticycloniques. Les taux d'humidité relative rencontrés lors de cette campagne ont été sensiblement identiques aux taux mesurés à Douai en hiver.

La campagne estivale de mesures à Douai s'est déroulée dans des conditions météorologiques peu clémentes en raison des nombreuses précipitations limitant la suspension des particules dans l'atmosphère malgré des températures de saison pour la région Nord–Pas de Calais. Les températures relevées sur le toit et au sol ont montré des profils similaires de température et n'ont ainsi pas révélé de gradient vertical significatif entre les deux points de prélèvements. La campagne estivale de mesures à Grande-Synthe s'est déroulée dans des conditions météorologiques typiques d'une zone sous influence océanique se rapprochant davantage de conditions printanières ou automnales du fait des températures relativement faibles. La pression atmosphérique a oscillé autour d'une valeur moyenne de 1013 ± 8 hPa avec la présence d'un fort régime anticyclonique en début de campagne.

De façon à mettre en relation sources de polluants et météorologie, un anémomètre relié au préleveur situé sur le toit a permis de disposer des directions et des vitesses de vent toutes les 30 minutes, en parallèle des autres paramètres météorologiques mesurés par le capteur. Les vitesses et les directions de vents seront renseignées dans le chapitre suivant pour faciliter la compréhension des mécanismes atmosphériques sur les deux zones d'étude et expliquer certains épisodes particuliers de fortes concentrations. Ces données de vents ont été confrontées aux données Météo France.

4.3. Données ATMO Nord–Pas de Calais

Les stations de mesures de surveillance ATMO Nord–Pas de Calais disposées près des sites récepteurs (à savoir principalement celles de Douai-Theuriet et de Grande-Synthe) nous ont permis d'obtenir les concentrations en polluants pendant les périodes de campagnes. Le Tableau 13 récapitule les concentrations moyennes (± 1σ) et maximales pour chacun des polluants mesurés.

Tableau 13 : Concentrations moyennes des polluants gazeux et particulaires (en µg m^{-3}, excepté CO en mg m^{-3}) mesurées par les stations ATMO Nord – Pas de Calais

Site	**Douai**						**Grande-Synthe**					
	Hiver			**Eté**			**Hiver**			**Eté**		
	Moy	SD	Max	Moy	SD	Max	Moy	SD	Max	Moy	SD	Max
$PM_{2,5}$	32,6	16,8	97	20,5	9,8	97	46,1*	21,6*	112*	10,6*	5,1*	42*
PM_{10}	36,3	18,7	104	n/a	n/a	n/a	46,4	16,2	102	20,6	11,3	80
NO	28,2	22,7	160	3,2	4,3	40	10,6	13,6	103	4,5	14,6	100
NO_2	36,1	12,1	86	16,4	8,8	57	36,9	16,2	102	15,7	14,7	81
O_3	11,2	13,8	53	46,7	23,7	117	26,7*	18,1*	66*	54,0*	18,8*	96*
SO_2	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	5,8	6,1	30	7,6	20,3	158
CO	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	0,38	0,16	0,90	0,40	0,90	0,64

n/a: données non disponibles
* données de la station ATMO Nord–Pas de Calais de Cappelle-La-Grande (située à 5 km de Grande-Synthe)

VARIATIONS TEMPORELLES

La partie « Résultats et discussions » s'ouvre par l'étude des variations temporelles de concentrations en polluants mesurés lors des campagnes de mesures. Dans ce chapitre, les termes « variation » et « variabilité » sont différenciés. Le terme « variation » se réfère aux évolutions inter-saisonnières (été et hiver) et inter-sites. Le terme « variabilité » est, quant à lui, utilisé pour décrire l'évolution temporelle des concentrations au cours d'une même campagne de mesures. Pour chaque campagne, on a distingué une variabilité temporelle : saisonnière (évolution des concentrations au cours de la campagne), hebdomadaire et journalière. Aussi, le présent chapitre se compose de 4 parties qui s'intéressent aux différentes échelles temporelles :

- les variations saisonnières, présentées sous la forme d'un article scientifique ;
- une description de la variabilité saisonnière des concentrations mesurées (obtenues à partir des prélèvements sur filtres et des mesures en temps réel) ;
- la variabilité hebdomadaire des concentrations en polluants gazeux et particulaires, du carbone suie (BC) et des espèces majeures des aérosols submicroniques ;
- la variabilité journalière des concentrations en polluants et des paramètres météorologiques, permettant de définir certains polluants comme traceurs de sources d'émissions. Cette première approche d'identification des sources sera complétée par la suite au chapitre 5.

1. Variations saisonnières

Dans ce paragraphe, l'étude des variations saisonnières est présentée sous la forme d'un article scientifique soumis au journal *Atmospheric Chemistry and Physics* intitulé : «*Seasonal variation and characterization of $PM_{2.5}$ particles sampled at an urban background site and an industrialized coastal site (Northern France)*». Pour faciliter la lecture, les tableaux et figures ont été incorporés dans le corps du texte. Le *supplementary material* relatif à cet article est quant à lui disponible en Annexe 9.

Seasonal variations and characterization of $PM_{2.5}$ particles sampled at an urban background site and an industrialized coastal site (Northern France)

V. Crenn[1], V. Riffault[1*], I. Fronval[1] and D. Petitprez[2,3]

[1]{Mines Douai, CE, F-59508 Douai, France}

[2]{Université Lille Nord de France, F-59500, Lille, France}

[3]{PC2A, UMR CNRS-Lille1 8522, F-59655, Villeneuve d'Ascq, France}

Correspondence to Véronique Riffault (veronique.riffault@mines-douai.fr)

Abstract

The chemical composition of particulate matter sampled at an urban background site in Douai (DO) and an industrialized coastal site in Grande-Synthe (GS), a suburb of Dunkirk, both located in Northern France, was investigated during four field campaigns (summer and winter at each site). Real-time measurements of the major chemical species (organics, sulfates, nitrates, ammoniums, chlorides) in the non-refractory submicron aerosols (NR-PM_1) were carried out by a High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS). Black Carbon in $PM_{2.5}$ was monitored using an Aethalometer, while the EC/OC fractions and some targeted chemical organic families (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs; dicarboxylic acids, DCA) were quantified by the simultaneous collection of $PM_{2.5}$ on filters followed by offline analyses. The seasonal trends and winter-to-summer concentration ratios are discussed in this paper. Significant differences were observed between seasons and to a lesser extent between sampling sites. All species behaved similarly in terms of seasonal variations with higher concentrations in winter. Results indicate that the total average mass concentrations of $PM_{2.5}$ varied between 20.5 µg m^{-3} and 32.6 µg m^{-3} in DO and 10.6 µg m^{-3} and 29.9 µg m^{-3} in GS during summer and winter, respectively. Similar concentration patterns were found for PAHs and organic carbon (OC) with highest concentrations in winter at the urban site. Overall, OC represented approximately 80% of the Total Carbon (TC) whatever the sampling sites and periods. DCA concentrations showed less seasonal variations, although the highest value also appeared during winter. Total NR-PM_1 presented lower concentrations in summer ranging from 2.04 µg m^{-3} (GS) to 4.82 µg m^{-3} (DO) and higher concentrations in winter, ranging from 21.8 µg m^{-3} (GS) to 22.3 µg m^{-3} (DO). Organic Aerosol (OA) and nitrates dominated the NR-PM_1 in Douai for both seasons and during winter in GS while sulfates and nitrates were the most dominant species in summer in GS. The average chloride concentrations were slightly more important in GS related to its coastal location but no significant seasonal trend was observed and its contribution never exceeded 3% of the total mass, suggesting that a large part of chloride was in the form of NH_4Cl. The size-resolved chemical composition showed that aerosols sampled in DO in winter are more aged than those collected in GS. These data showed that seasonal variations were predominately conditioned by a combination of several

factors such as the influence of emission sources at a local scale, regional transport, atmospheric processes and meteorological conditions.

1. Introduction

Northern France belongs to the North-West European Megalopole which is the most populated area in Europe. In this particular French region, the high concentration of industries, together with heavy traffic, is responsible for 40% of $PM_{2.5}$ emissions (CITEPA, 2005) and leads to a significant release of fine aerosols into the atmosphere.

Several studies have already investigated particulate pollution in this area (Ledoux et al., 2004; Ledoux et al., 2006a; Ledoux et al., 2006b; Flament et al., 2008; Mattielli et al., 2009; Mirivel et al., 2009; Boyouk et al., 2010; Boyouk et al., 2011; Cazier et al., 2011; Mirivel et al., 2011). In particular, Volatile Organic Compounds (VOCs – see list of acronyms and abbreviations in Table 1) (Badol et al., 2008a; Badol et al., 2008b; Roukos et al., 2011; Xiang et al., 2012), as well as heavy metals (Alleman et al., 2010) and inorganic species in PM_{10} particles (Rimetz-Planchon et al., 2008) have been quantified at the most industrialized site, Dunkirk. Recently, Choël et al. (2010) evaluated the fast evolution of urban aerosol properties (size and elemental composition) collected in stable atmospheric conditions during an episode of industrial pollution plume from this site using a non-destructive technique based on single-particle analysis. It was shown that the presence of steelworks in the vicinity play an important role in the rapid changes of the chemical composition of aerosols highlighting a rapid change of pollution sources and dilution of pollutants. The fast evolution of aerosol composition has also been confirmed by Marris et al. (2012) with $PM_{2.5}$ sampling near chimneys. However, speciation of particulate organic material in Northern France are very limited, in particular for fine particles with an aerodynamic diameter smaller than 2.5 µm, which can account for a large part (20-40%) of fine particle mass at European urban sites (Putaud et al., 2004; Van Dingenen et al., 2004; Putaud et al., 2010).

This work has targeted compounds or families present in $PM_{2.5}$ particles to study their seasonal variations, such as (i) carbonaceous material, which is commonly classified into Organic Carbon (OC) and Elemental (EC) or Black Carbon (BC); (ii) dicarboxylic acids (DCAs), emitted primarily by motor vehicles and biomass burning, or as the result of air mass chemical ageing, which generally appear significant in terms of concentrations (Pol et al., 2006) and can represent up to 10% of the total mass (Pöschl, 2005); (iii) polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) emitted by incomplete combustion of organic matter (Ravindra et al., 2008), besides presenting a major impact on human health due to their specific toxicity (Billet et al., 2008; Saint-Georges et al., 2008). In the present study, the concentration and characterization of fine particles were compared using online and offline measurements during winter and summer sampling periods at an urban background site (Douai) and an industrialized coastal site (near Dunkirk).

Table 1. List of acronyms and abbreviations used in the text

Acronyms		
ASE	Accelerated Solvent Extraction	
BC	Black Carbon	
CE	Collection Efficiency	
DCAs	Di-Carboxylic Acids	
DRE	Dynamic Range Enhancement	
EC	Elemental Carbon	
ESI	ElectroSpray Ionization	
FID	Flame Ionization Detector	
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography	
MCP	Micro Channel Plates	
NR-PM	Non-Refractory Particulate Matter	
OC	Organic Carbon	
PAHs	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	
P-ToF	Particle Time-of-Flight	
HR-ToF-AMS	High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer	
UPLC	Ultra-high Performance Liquid Chromatography	
VOC	Volatile Organic Compounds	
PAH abbreviations		
FLA	Fluoranthene	
PYR	Pyrene	
BaA	Benzo[a]anthracene	
CHR	Chrysene	
BbF	Benzo[b]Fluoranthene	
BkF	Benzo[k]Fluoranthene	
BaP	Benzo[a]Pyrene	
DahA	Dibenzo[ah]Anthracene	
BghiP	Benzo[ghi]Perylene	
IP	Indeno[1,2,3-cd]Pyrene	
DCA abbreviations	IUPAC name	Common name
M	Cis butenedioic acid	Maleic acid
F	Trans butenedioic acid	Fumaric acid
C_4	Butanedioic acid	Succinic acid
iC_4	Methylpropanedioic acid	Methylmalonic acid
C_5	Pentanedioic acid	Glutaric acid
iC_5	Methylbutanedioic acid	Methylsuccinic acid
C_6	Hexanedioic acid	Adipic acid
iC_6	2-Methylpentanedioic acid	2-Methylglutaric acid
Ph	1,2-Benzenedicarboxylic acid	Phthalic acid
C_7	Heptanedioic acid	Pimelic acid
iPh	1,3-Benzenedicarboxylic acid	Isophthalic acid
C_8	Octanedioic acid	Suberic acid
C_9	Nonanedioic acid	Azelaic Acid
C_{10}	Decanedioic acid	Sebacic acid
C_{11}	Undecanedioic acid	
C_{12}	Dodecanedioic acid	

2. Material and methods

2.1. Sampling area and field campaign description

Four field campaigns have been conducted at two sites and during two seasons: the first one is an urban background site located in Douai (DO); the second one is an industrialized coastal site in Grande-Synthe (GS), a suburb of Dunkirk. Douai (43,988 inhabitants in 2009) is surrounded almost exclusively of residential areas. As

shown in Figure 1, the sampling site was located near the city center close to the Scarpe River channel and surrounded by a major highway system situated at ~ 2 km which quickly links major European cities (Brussels, Paris, Amsterdam or London).

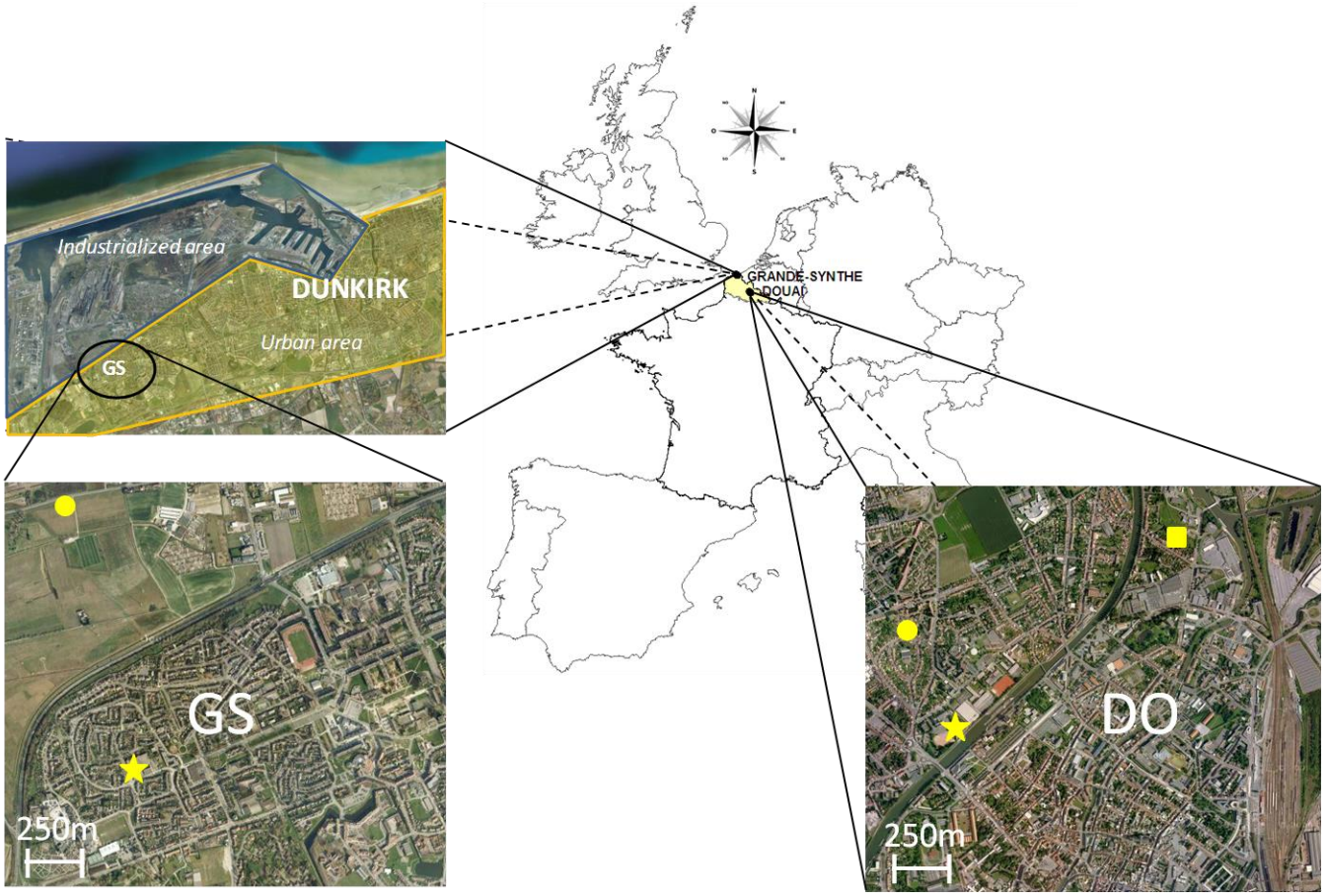


Figure 1. Map of the site areas with: sampling sites (star) in Douai (DO) and Grande-Synthe (GS); ATMO Nord-Pas de Calais monitoring stations (filled circles) and additional air monitoring station in Douai (filled square).

Dunkirk (92,923 inhabitants in 2009) is the third French harbor, the first European energy hub and the largest marshalling yard in France, located on the Northern France coastline. The industrial zone includes the most powerful nuclear power plant in Europe, a major gas terminal and the largest unit of industrial gas production in France. Many industrial sectors including steel, cement, glass and material plants, metallurgy, petrochemistry or surface treatment are located near Dunkirk contributing either directly to particle emissions in the atmosphere, or indirectly by release of potential precursors such as VOCs. An urban background site located at the South of the industrial area was chosen as the receptor site. The sampling platform was placed on the flat roof of an elementary school (~6 m above ground) not directly influenced by local traffic emissions (Alleman et al., 2010). Two major highways (A16 and A25) are located 1 km South (~30,000 vehicles/day) and 750 m East (~40,000 vehicles/day), respectively. Predominant wind directions are SW, N and E. The sampling site receives the influence of industrial emissions under Northern winds (the main industries are located around the site at about 2.5 and 4.5 km from North-West to North-East), traffic and urban emissions, and is potentially subject to sea breeze phenomena (Boyouk et al., 2011; Roukos et al., 2011). The winter and summer sampling periods and meteorological conditions are summarized in Table 2. Wind speed and direction were monitored by an anemometer every 30 minutes except

for the DO winter field campaign. For all campaigns, hourly concentrations of gaseous pollutants and particulate matter were available from the regional air quality monitoring network (ATMO Nord-Pas de Calais) located near the sampling sites (http://www.atmo-npdc.fr/home.htm) for which $PM_{2.5}$ and PM_{10} mass concentrations were monitored by Tapered Element Oscillating Microbalances equipped with a Filter Dynamic Measurement System (TEOM-FDMS). In Douai, another monitoring station (~1.5 km away) measured PM_1, $PM_{2.5}$ and PM_{10} concentrations during the winter campaign while only PM_{10} levels were available in summer. Seasonal and annual PM_x and gaseous pollutant concentrations for the two areas are given in Table 3 for the year 2011. For both sites, gaseous and particulate pollutant levels during the field campaigns were in the range of annual values (2011) showing the representativeness of the measurement periods.

Table 2. Summary of meteorological data for the four sampling periods

Site	**Douai (DO)**		**Grande-Synthe (GS)**	
Sampling period	**Winter (Nov. 18 – Dec. 10, 2010)**	**Summer (July 7 – Aug. 6, 2011)**	**Winter (Jan. 07 – Feb. 14, 2011)**	**Summer (May 30 – June 20, 2011)**
Meteorological parameters [a]				
Temperature (°C)	1.9 ± 3.6 (-5.3–10.4)	18.1 ± 3.4 (11.3–30.2)	-1.0 ± 3.8 (-7.6–8.0)	15.6 ± 2.9 (8.3–22.2)
Relative Humidity (%)	78 ± 12 (43–100)	46 ± 18 (5–91)	77 ± 16 (41–100)	52 ± 20 (9–90)
Pressure (hPa)	1005 ± 7 (997–1029)	1007 ± 6 (992–1016)	1042 ± 5 (1026–1049)	1013 ± 8 (996–1032)

[a] mean ± one standard deviation (min–max)

2.2. Offline measurements

$PM_{2.5}$ were simultaneously collected on 12 pre-baked (24 h at 550°C in a clean aluminum foil to remove any absorbed organic material) quartz fiber filters (∅ = 47 mm, Tissuquartz 2500QAT-UP Pallflex, VWR) during 24 h using a low-volume sampler with a 2.5 µm cut-point (Partisol Speciation 2300 Model, Rupprecht & Patashnick Co.) at a flow rate of 10 L min^{-1}. After sampling, filters were again packed individually in sealed Petri dishes and stored in a freezer at -20°C during transportation and until analysis to prevent post-collection evaporation. Except for OC/EC determination, filters have been extracted by pressurized fluid extraction (ASE 200 Model, Dionex SA) using specific and optimized methods before concentration and analysis of the extracts.

2.2.1. Particulate carbon

EC, OC and TC concentrations were measured by an EC/OC analyzer (Model 6.2, Sunset Laboratory Inc.) following a thermo-optical transmittance (TOT) method, using a NIOSH-derived temperature program which corrects transmittance for charring during analysis (Simpson et al., 2007). Filter subsamples (1.5 cm^2 rectangular punches) were introduced in an oven heated stepwise first in a non-oxidizing helium atmosphere leading to the gradual desorption of organic compounds as CO_2 (310°C for 105s, 475°C for 85s, 615°C for 50s and 870°C for 25s). The oven is then cooled down to 550°C and heated up to 870°C in 90% helium and 10% O_2 following four temperature steps (550°C for 65s, 625°C for 48s, 700°C for 40s, 775°C for 35s, 850°C for 25s and held at 870°C

Table 3. PM and gaseous pollutant daily mean mass concentrations (in µg m^{-3}, except CO in mg m^{-3}) at the Douai-Theuriet and Grande-Synthe (GS) monitoring stations for the sampling periods and the year 2011

Location	**Douai Theuriet**									**Grande-Synthe**								
Period	**Winter**			**Summer**			**Year 2011**			**Winter**			**Summer**			**Year 2011**		
	Mean	SD	Max	Mean	SD	Max	Mean	SD	Max	Mean	SD	Max	Mean	SD	Max	Mean	SD	Max
$PM_{2.5}$	32.6	16.8	97	20.5	9.8	97	25.6	16.3	134	29.9†	21.6†	112†	10.6†	5.1†	42†	18.2†	15.7†	120†
PM_{10}	36.3	18.7	104	n/a	n/a	n/a	33.8‡	21.3‡	226‡	46.4	16.2	102	20.6	11.3	80	27.4	19.1	160
NO	28.2	22.7	160	3.2	4.3	40	10.8	19.4	334	10.6	13.6	103	4.5	14.6	100	5.4	16.5	263
NO_2	36.1	12.1	86	16.4	8.8	57	25.6	14.8	116	36.9	16.2	102	15.7	14.7	81	21.6	16.6	148
O_3	11.2	13.8	53	46.7	23.7	117	39.3	26.2	154	26.7†	18.1†	66†	54.0†	18.8†	96†	47.5†	25.9†	170†
SO_2	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	5.8	6.1	30	7.6	20.3	158	6.4	15.9	491
CO	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	0.38	0.16	0.90	0.40	0.90	0.64	0.01	0.08	1.00

SD: standard deviation; n/a: not available

† data from "Cappelle-La-Grande" monitoring station (5 km away from GS)

‡ data from Jan. 01 to Jun. 10, 2011

during 25s). Adsorbed pyrolysis products are quantitatively converted to CO_2 by a manganese dioxide oven heated at 870°C then to CH_4 by passing through a methanator (100 s) and quantified by a Flame Ionization Detector (FID). The detector is internally calibrated by a mixture of a standard gas (5% CH_4 in He) at the end of every analysis. A 10-µL injection of an external standard of sucrose with molecular formula $C_{12}H_{22}O_{11}$ (42.06 µgC cm^{-2}, Sigma Aldrich, France) was performed every six samples as part of Quality Control. The transmittance or optical-attenuation (ATN) is continuously monitored by a red light He-Ne laser (658 nm) through the quartz filter and is used to define the EC/OC split-point and make correction for pyrolyzed carbon. More details about the influence of the charring correction method on the EC/OC split can be found in Cheng et al. (2011). For each sampling period, results were corrected by the corresponding average blank concentrations. In our study, uncertainties have been calculated from systematic instrument uncertainties as: ± (0.2 + 0.05 × OC), ± (0.2 + 0.05 × EC) and ± (0.3 + 0.05 × EC) for the OC, EC and TC concentrations, respectively.

2.2.2. Particulate carbon

EC, OC and TC concentrations were measured by an EC/OC analyzer (Model 6.2, Sunset Laboratory Inc.) following a thermo-optical transmittance (TOT) method, using a NIOSH-derived temperature program which corrects transmittance for charring during analysis (Simpson et al., 2007). Filter subsamples (1.5 cm^2 rectangular punches) were introduced in an oven heated stepwise first in a non-oxidizing helium atmosphere leading to the gradual desorption of organic compounds as CO_2 (310°C for 105s, 475°C for 85s, 615°C for 50s and 870°C for 25s). The oven is then cooled down to 550°C and heated up to 870°C in 90% helium and 10% O_2 following four temperature steps (550°C for 65s, 625°C for 48s, 700°C for 40s, 775°C for 35s, 850°C for 25s and held at 870°C during 25s). Adsorbed pyrolysis products are quantitatively converted to CO_2 by a manganese dioxide oven heated at 870°C then to CH_4 by passing through a methanator (100 s) and quantified by a Flame Ionization Detector (FID). The detector is internally calibrated by a mixture of a standard gas (5% CH_4 in He) at the end of every analysis. A 10-µL injection of an external standard of sucrose with molecular formula $C_{12}H_{22}O_{11}$ (42.06 µgC cm^{-2}, Sigma Aldrich, France) was performed every six samples as part of Quality Control. The transmittance or optical-attenuation (ATN) is continuously monitored by a red light He-Ne laser (658 nm) through the quartz filter and is used to define the EC/OC split-point and make correction for pyrolyzed carbon. More details about the influence of the charring correction method on the EC/OC split can be found in Cheng et al. (2011). For each sampling period, results were corrected by the corresponding average blank concentrations. In our study, uncertainties have been calculated from systematic instrument uncertainties as: ± (0.2 + 0.05 × OC), ± (0.2 + 0.05 × EC) and ± (0.3 + 0.05 × EC) for the OC, EC and TC concentrations, respectively.

2.2.3. Dicarboxylic acids (DCAs)

A full description of the analytical method is available elsewhere (Mirivel et al., 2011) but briefly, the extraction was performed using water and each extract transferred into a conic vial placed in a water bath held at 90°C, to be concentrated to less than 1 mL with a Rotavapor® (R-215 Model, Büchi) rotating at 270 rpm. Before injection in the liquid chromatography system, extracts were filtrated with a syringe membrane filter (PTFE, 0.2 µm pore size,

Phenomenex, USA). The separation of the 16 saturated (linear and branched), unsaturated and aromatic DCAs was achieved on an Acquity UPLC™ HSS T3 column (100 mm × 2.1 mm, 1.8 µm, Waters) maintained at 30°C at a flow rate of 0.3 mL min^{-1} with a mobile phase consisting of 5mM acid formic in water/acetonitrile (90:10, v/v) and methanol. The quantification was performed by a time-of-flight mass spectrometer (LCT Premier XE, Waters) connected to the LC system (Acquity UPLC™; Waters) through an electrospray ionization (ESI) source running in negative mode with a lockspray interface. All analytes were detected as $[M-H]^-$ ions with a mass determination accuracy better than 0.7 mDa. Mass spectra were recorded each 0.2 s in the dynamic range enhancement (DRE) mode with MassLynx software v.4.1 across the m/z range 50-1000. Samples were analyzed in triplicates and quantified with calibration solutions prepared in water at concentrations ranging from 0.1 µg L^{-1} to 2 mg L^{-1}.

2.2.4. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)

PAHs were analyzed using a method whose extraction and detection steps were optimized in our group (Mirivel et al., in preparation). It consists of a filter extraction with acetonitrile, followed by concentration under N_2 flow to a final volume of less than 1 mL in a water bath held at 60°C (Zymark TurboVap® LV, Caliper Life Sciences, France). Extracts were filtrated with a syringe membrane filter (Nylon, 0.2 µm pore size, Supelco Analytical, USA) without further sample clean-up before injection into the chromatographic system. HPLC-grade solvents (CH_3CN, CH_3OH and H_2O) were purchased from Biosolve (France). The analysis was performed at room temperature (20°C) while the separation was performed on a Nucleosil C_{18} PAH column (250 mm × 2 mm, 5 µm; Macherey-Nagel) maintained at 30°C. PAH elution was carried out by a binary mobile phase consisting of (A) water and (B) acetonitrile (60:40, v/v) at a constant flow rate of 0.3 mL min^{-1} using the following elution program: linear gradient from mobile phase proportion to 95% B (0 – 27.5 min), followed by two linear gradients from 95 to 100% B (27.5 – 37.5 min) then from 100 to 40% B (37.5 – 45 min) before a 15-minute equilibration step in isocratic mode at 60% A (45 – 60 min). The injection volume varied from 2.5 to 10 µL and a gain factor of 10 or 100 was applied depending on the concentration levels in the collected samples. All calibrations were performed using an external standard method with a PAH mixture containing 16 PAHs at various concentrations in acetonitrile (Ultra Scientific) as a stock solution. Calibration solutions ranged from 0.03 µg L^{-1} to 4 mg L^{-1}. A control chart allowed to measure the stability of the standards over time with a new calibration performed when values exceeded ± 10% of the initial solution concentrations. Due to the particulate/gas phase partitioning of PAHs (Tasdemir and Esen, 2007), only 10 PAHs mainly present in the particulate phase were analyzed: 2 C_{16} (fluoranthene, FLA; pyrene, PYR); 2 C_{18} (benzo(a)anthracene, BaA; chrysene, CHR); 3 C_{20} (benzo(b)fluoranthene, BbF; benzo(k)fluoranthene, BkF; benzo(a)pyrene, BaP) and 3 C_{22} (dibenzo(a,h)anthracene, DahA; benzo(g,h,i)perylene, BghiP; and indeno(1,2,3-c,d)pyrene, IP). Instrument monitoring and data acquisition were performed using Empower software (Waters).

2.3. Online measurements

Aerosols were sampled through a $PM_{2.5}$ cut-off inlet (URG Cyclone 2000-30EH, Chapel Hill, UK) at a flow rate of 16.7 L min^{-1} using mass flow controllers to ensure isokinetic sampling toward two instruments set up in an air-conditioned room. Particle losses along the sampling line were estimated at less than 3% using the Particle Loss Calculator developed by von der Weiden et al. (2009).

2.3.1. Black Carbon

Real-time Black Carbon mass concentrations were automatically measured during all campaigns (except the winter one in Douai) by a dual-wavelength Aethalometer (Magee Scientific, Model AE-21) (Hansen et al., 1984) at a volumetric flow rate, *V*, of 3 L min^{-1}. BC and BC_{UV} were determined at λ = 880 nm and λ = 370 nm, respectively. BC_{UV} designates the aromatic organic material, which absorbs in the ultraviolet portion of the spectrum but only BC concentrations are presented in this paper. The Limit of Quantification (LOQ) of the instrument operating with a 10-minute timebase was 167 ngC m^{-3} and a value of 10% was considered for the uncertainties in BC measurements (Tripathi et al., 2005). The operating principle of the Aethalometer consists in measuring the light attenuation (ATN) as follows:

$$\mathrm{ATN} = \ln\left(\frac{I_O}{I}\right) \qquad (1)$$

where I_0 is the intensity of the incoming light and I the remaining light intensity passing through the roll of the $PM_{2.5}$ loaded filter collected as a spot of area A = 0.5 cm^2. The relative uncertainty of the spot area was estimated to be ± 8% by Müller et al. (2011). I and I_0 parameters are linked by the Beer-Lambert's law defined as:

$$I = I_0 e^{-b_{abs} \cdot x} \qquad (2)$$

where b_{abs} is the absorption coefficient (m^{-1}) and x the thickness of the filter. Particle accumulation on filter during a time interval Δt changes the light attenuation defining the raw attenuation coefficient of the filtered aerosol particles b_{ATN} as:

$$b_{ATN,t} = \frac{(\mathrm{ATN}_t - \mathrm{ATN}_{t-1})}{\Delta t} \cdot \frac{A}{V} \qquad (3)$$

When the spot reaches a certain density, the tape advances itself to collect aerosols on a new spot.

Sampling artifacts can affect attenuation measurements due to the methodology used within the Aethalometer (filter-based measurements). That is the reason why algorithms and empirical expressions have been developed to correct the multiple scattering by the filter fibers which increases the optical path, the scattering due to particles already collected on the filter and the shadowing effect due to the accumulation of impacted particles (Weingartner et al., 2003; Arnott et al., 2005; Schmid et al., 2006; Virkkula et al., 2007; Collaud Coen et al., 2010). In this work, BC concentrations were corrected following the procedure proposed by Weingartner et al. (2003) using the empirical correction factors R(ATN) for the attenuation effect due to filter loading and C_{ref} taking into account the scattering of the light beam in the filter matrix:

$$b_{abs,t} = \frac{b_{ATN,t}}{C_{ref} \cdot R(\mathrm{ATN})_t} = \frac{b_{ATN,t}}{C_{ref} \cdot \left[\left(\frac{1}{f} - 1\right) \cdot \frac{\ln(\mathrm{ATN}_t) - \ln(10)}{\ln(50) - \ln(10)} + 1\right]}$$
$$= \frac{b_{ATN,t}}{C_{ref} \cdot \left[\left(\frac{1}{m \cdot (1-\omega_0) + 1} - 1\right) \cdot \frac{\ln(\mathrm{ATN}_t) - \ln(10)}{\ln(50) - \ln(10)} + 1\right]} \quad (4)$$

with ATN in percents and where C_{ref} is a constant (C_{ref} = 2.14), f is the filter loading correction parameter estimated as the slope of b_{ATN} vs. ATN curve, m is a constant (m = 0.87) and ω_0 defines the single scattering albedo. In the present work, average ω_0 values for each campaign were estimated from the PHOTONS/AERONET network and were 0.876 for Douai in summer, 0.960 and 0.878 for Grande-Synthe in summer and winter, respectively. Finally, BC mass concentrations were recalculated using:

$$m(BC)_{corrected,t} = \frac{b_{abs,t}}{SG_{BC}} \quad (5)$$

where SG_{BC} = 14625 / λ (in m^2 g^{-1} with λ given in nm) corresponds to the spectral mass specific attenuation cross-section.

2.3.2. Non-refractory PM_1

The High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS, Aerodyne Research Inc.) deployed during the field campaigns was used to measure the real-time mass concentrations and average chemical composition of the major chemical species (organics, nitrates, sulfates, ammonium and chlorides) present in non-refractory submicron aerosols (NR-PM_1) (DeCarlo et al., 2006). Measurements performed at a high repetition rate allowed for the determination of diurnal trends and size-resolved average chemical composition of the NR-PM_1 in relation to weather patterns. Briefly, ambient particles are sampled through a critical orifice of 100 µm diameter determining the sampling flow rate (~ 80 mL min^{-1}). An aerodynamic lens system (Zhang et al., 2002; Zhang et al., 2004) is used to focus particles into a narrow beam that is transmitted into a vacuum chamber where particles are accelerated according to their aerodynamic diameter. A rotating mechanical chopper equipped with two radial opposite slits and located upstream the vacuum chamber allows the transmission of all particles (transmitting position), no particles (blocking position) or packets of particles (modulating position). The rotation frequency of the chopper is synchronized with the Micro Channel Plates detector (MCP) to obtain the size distributions. Transmitted particles are impacted on a conical vaporizer heated at 600°C where only the non-refractory ones can be evaporated (Canagaratna et al., 2007). The resultant vapor molecules are immediately ionized by electron impact at 70 eV. Positive ions are guided into the time-of-flight mass spectrometer in the V-mode (higher sensitivity but low mass resolution) or in the W-mode (less sensitivity but higher mass resolution) alternately. In the V-mode, the Mass Spectra (MS) and the Particle Time-of-Flight modes (P-ToF) were each recorded during one minute to obtain the mass concentrations and the size distributions of major non-refractory species (organics, nitrates, sulfates, ammonium or chlorides), respectively. High resolution mass spectral data were exclusively obtained in the W-mode which allowed for the classification of ~400 integrated ions in 15 chemical families based on their chemical

formulae, where each ion can only belong to a single chemical family. Mass spectra acquired every 10 seconds were co-added and averaged over 2 minutes for each mode. Blanks were recorded every three days corresponding to ~30-minute data using a particle filter (Balston) according to the method described in the Jimenez Research Group Wiki (http://cires.colorado.edu/jimenez-group/wiki/index.php/Field_ToF-AMS_Operation).

Furthermore, flow rate and particle sizing calibrations were performed at the beginning and at the end of the field campaigns following the standard protocols described by Jayne et al. (2000), Jimenez et al. (2003) and Drewnick et al. (2005). Once a week, the Ionization Efficiency (IE) was calculated using 300 nm pure ammonium nitrate particles selected by an electrostatic classifier (TSI model 3080) previously atomized (TSI model 3076) and dried (TSI model 3062). The number of particles was measured using a Condensation Particle Counter (CPC, GRIMM model 5402) working at a flow rate of 0.3 L min^{-1}. AMS data obtained from the V- and the W-modes were analyzed using the standard AMS data analysis software packages (SQUIRREL v1.51H and PIKA v1.10H, respectively) written for Igor Pro 6.22A (Wavemetrics).

It is well-known that the calculation of the mass concentrations requires that a collection efficiency (CE) be applied to the AMS database. This factor is partly due to particle bouncing at the conical vaporizer heater inducing an incomplete detection of aerosol species (Matthew et al., 2008) and/or particle losses by the lens transmission (Huffman et al., 2005). Recently, it has been demonstrated that several factors such as high aerosol acidity, ammonium nitrate and organic liquid contents and/or relative humidity can modify the CE value (Middlebrook et al., 2012). A CE of 0.5 is typically found in the literature to be representative for ambient particles in urban environments (Sun et al., 2009; Favez et al., 2010; Sun et al., 2011; Freutel et al., 2012). In our study, a CE of 0.45 was applied to the AMS database to calculate major species mass concentrations from mass spectra when the ammonium nitrate mass fraction (ANMF) represented less than 40% of the NR-PM_1 total mass. A linear collection efficiency increase up to 1 for a value of ANMF > 0.4 was used to take into account the effect of the high aerosol ammonium nitrate fraction according to Middlebrook et al. (2012):

$$CE_{DRY} = \max(0.45, 0.0833 + 0.9167 \times ANMF) \quad (6)$$

The overall mean CE values during the field campaigns ranged from 0.47 (summer) to 0.50 (winter) at DO and 0.47 to 0.54 at GS. The composition dependent-CE time series for each campaign is presented in Figure S1. Size distributions for organics were obtained from the sum over the signals of the largest organic masses, representing more than 75% of the total organic signal and excluding some strong negative values at m/z 12, 26, 27, 31, 41, 42 and 45.

3. Results and discussion

3.1. Mass concentrations of $PM_{2.5}$ aerosols

The average concentrations of carbonaceous aerosol and some organic constituents, including PAHs and DCAs identified in the airborne particulate matter collected over the course of the four sampling periods, are summarized in Table 4, together with their contributions to the $PM_{2.5}$ total mass. The average concentrations of individual

compounds are available in Table S1. For the sampling site of GS, the highest mean of seasonal $PM_{2.5}$ mass concentration appeared in winter (29.9 ± 21.6 µg m^{-3}), and the lowest mean in summer (10.6 ± 5.1 µg m^{-3}). $PM_{2.5}$ levels were clearly related to the weather conditions promoting a high dispersion of fine particles toward the North Sea in summer with SW winds under anticyclonic conditions, and a contribution of particles from the city of Dunkirk with NE winds in winter. The $PM_{2.5}$ seasonal variation observed in GS in this work had not been observed for larger particles (PM_{10}) in a previous campaign at this site (Rimetz-Planchon et al., 2008). Average $PM_{2.5}$ mass concentrations in DO were of the same order of magnitude as at the industrialized coastal site in winter (32.6 ± 16.8 µg m^{-3}) but twice higher in summer (20.5 ± 9.8 µg m^{-3}).

Table 4. Seasonal mean concentrations of $PM_{2.5}$ chemical constituents and NR-PM_1 total mass and their relative abundance in $PM_{2.5}$ total mass.

Location	**Douai, France**						**Grande-Synthe, France**					
Period	Winter			Summer			Winter			Summer		
	Mean	SD	%	Mean	SD	%	Mean	SD	%	Mean	SD	%
$PM_{2.5}$ (µg m^{-3})	**32.6**	**16.8**	**100**	**20.5**	**9.8**	**100**	**29.9**	**21.6**	**100**	**10.6**	**5.1**	**100**
OC (µgC m^{-3})	5.79	2.43	17.8	2.23	1.25	10.9	5.49	3.47	18.3	1.65	0.22	15.6
OM (µg m^{-3})	9.26	-	28.4	3.57	-	17.4	8.78	-	29.3	2.64	-	24.9
EC (µgC m^{-3})	1.11	0.49	3.4	0.46	0.18	2.2	0.80	0.39	2.7	0.46	0.10	4.3
BC (µgC m^{-3})	n/a	n/a	n/a	0.32	0.28	1.6	0.67	0.57	2.3	0.29	0.31	2.7
ΣPAHs (ng m^{-3})	17.2	11.6	0.05	0.58	0.34	0.003	9.38	4.73	0.03	1.40	1.47	0.01
ΣDCAs (ng m^{-3})	67.2	18.4	0.21	22.1	12.9	0.11	91.8	52.6	0.31	52.9	11.9	0.50
Total NR-PM_1 (µg m^{-3})	22.3	13.8	68.3	4.82	5.71	23.5	21.8	13.9	52.3*	2.04	2.32	21.4*

SD: standard deviation; OM: organic matter (calculated as OC × 1.6, Turpin and Lim, 2001); n/a: not available
* The total NR-PM_1 contribution to the $PM_{2.5}$ mass concentration was calculated taking into account the averaged $PM_{2.5}$ values corresponding to the AMS measurement periods (winter: 46.1 ± 21.6 µg m^{-3}; summer: 9.5 ± 4.2 µg m^{-3}), which were not exactly the same as the filter sampling times.

3.2. Organic (OC), Elemental (EC) and Black Carbon (BC)

The average concentrations of elemental and organic carbon (in µg of carbon per cubic meter) in $PM_{2.5}$ samples measured during the four field campaigns are summarized in Table 4. There is a clear seasonal variation with EC and OC concentrations approximately 2 and 3 times higher in winter than in summer, respectively, at both sites. The average mean concentrations of EC and OC measured in winter in DO (1.11 ± 0.05 µgC m^{-3} and 5.79 ± 0.13 µgC m^{-3}, respectively) are similar to those measured in GS (0.80 ± 0.43 µgC m^{-3} and 5.49 ± 0.43 µgC m^{-3}) and also in a previous study for PM_{10} (1.1 µgC m^{-3} and 6.3 µgC m^{-3}; Rimetz-Planchon et al., 2008). The winter-to-summer (W/S) ratios were calculated from OC, EC and TC mean concentrations. The concentrations of TC in $PM_{2.5}$ (TC = OC + EC) contributed 13.1% in summer and 21.2% in winter at DO, and 21.0% in summer and 19.9% in winter at GS, of which OC accounted approximately for 80% whatever the campaign. The organic matter (estimated by OC multiplied by 1.6; Turpin and Lim, 2001) varied from 17.4% of the $PM_{2.5}$ total mass in summer to 28.4% in winter at the urban background site, and 24.9% of the total mass in summer to 29.3% in winter at the industrialized coastal site. $PM_{2.5}$ EC abundances varied from a minimum value of 2.7% in winter to a maximum of 4.3% in summer in

GS, whereas the EC contributions in DO were more important in winter – 3.4% of the total mass – than in summer (2.2%).

The winter-to-summer (W/S) ratios were calculated from OC and EC mean concentrations and are reported in Table 5 as well as the ratio OC/TC calculated for each season. Our measurements are compared with similar data obtained from $PM_{2.5}$ sampled at other urban and industrial sites. As has also been shown in previous measurements around the world, the slightly lower OC/TC ratios in summer can be explained by higher emission sources of organic compounds in winter in urban areas such as cooking (Feng et al., 2009), and more importantly engine combustion and domestic heating (Dan et al., 2004). A great variability is nonetheless observed for W/S ratios; $EC_{W/S}$ and $OC_{W/S}$ ratios in DO were close to values obtained at an industrialized site in Tianjin, China, and an urban site in Milan, Italy, but lower than ratios measured in two highly polluted urban sites in China (Beijing and Tianjin) and higher than an urban site in Taipei, China and several European urban sites such as Amsterdam, Barcelona and Ghent. At the industrialized coastal site in GS, $EC_{W/S}$ and $OC_{W/S}$ ratios were close to ratios determined at an industrialized site in Beijing, China.

As shown in Table 4, BC concentrations in $PM_{2.5}$ were also determined at both sites during winter (only GS) and summer sampling periods. BC concentrations exhibited a clear seasonal variation. On average, the highest BC concentrations were measured during winter (0.67 ± 0.57 µgC m^{-3}) with a maximum of 6.60 µgC m^{-3}. The lowest concentrations were measured during summer in GS with an average value of 0.29 ± 0.11 µgC m^{-3}, similar to the average value of 0.32 ± 0.28 µgC m^{-3} in DO. The increase of domestic heating and traffic emissions with the cold temperature conditions are the most likely reasons for high BC concentrations in winter. The wintertime BC concentration in GS was close to the average wintertime value observed at an urban site in Albany, USA (Ahmed et al., 2009) but 18 times lower than at an urban/traffic site in the more polluted city of Kanpur, India (Ram et al., 2010). The summertime concentrations were low and twice lower than the BC level measured in summer at an urban site in Albany, USA (Ahmed et al., 2009). A W/S ratio greater than two was observed in GS which was in good agreement with the value determined by Lyamani et al. (2011) from a 3-year measurement period at an urban site in Granada, Spain.

Table 5. Comparison of EC and OC seasonal ratios in $PM_{2.5}$ samples collected at urban and industrial sites around the world and their contribution to total carbon. Winter-to-summer (W/S) ratios are calculated from OC and EC seasonal mean concentrations.

Location	**Winter period**	**Summer period**	**$EC_{W/S}$**	**$OC_{W/S}$**	**% OC_W/TC_W**	**% OC_S/TC_S**	**Reference**
Douai, France (U)	Nov. – Dec., 2010 (n = 14)	S: July – Aug., 2011 (n = 20)	2.4	2.6	84	83	This work
Amsterdam, Netherlands (U)	Jan. – Feb., 2006	July – Aug., 2005 (n = 62*)	0.9	1.7	80	67	Viana et al., 2007
Barcelona, Spain (U)	Nov. – Dec., 2004	July – Aug., 2004 (n = 63*)	1.7	1.9	73	71	
Ghent, Belgium (U)	Jan. – Feb., 2005	June – July, 2004 (n = 65*)	1.5	2.0	82	77	
Milan, Italy (U)	cold season between Aug., 2002 – Dec., 2003 (n = 54)	warm season between Aug., 2002 – Dec., 2003 (n = 64)	1.3	2.7	90	81	Lonati et al., 2007
Taipei, China (U)	Dec. – Feb., 2002-07 (n = 353)	June – Aug., 2002-07 (n = 385)	0.9	0.9	75	67	Chang et al., 2010
Tianjin, China (U)	Jan., 2007 (n = 10)	July, 2007 (n = 11)	4.2	4.6	84	83	Li and Bai, 2009
Beijing, China (U)	Dec., 2002 (n = 9)	June – July, 2002 (n = 10)	4.1	3.3	63	68	Dan et al., 2004
Grande-Synthe, France (I)	Jan. – Feb., 2011 (n = 34)	May – June, 2011 (n = 14)	1.7	3.3	85	78	This work
Beijing, China (I)	Dec., 2002 (n = 10)	June – July, 2002 (n = 10)	1.5	3.9	79	58	Dan et al., 2004
Tianjin, China (I)	Jan., 2007 (n = 10)	July, 2007 (n = 11)	2.3	4.0	86	79	Li and Bai, 2009

U: urban or urban background sites; I: industrial site or urban site under industrial influence; n: number of samples;
* sum of winter and summer samples

3.3. Dicarboxylic acids (DCAs)

The seasonal variation of 14 long-chain DCAs, phthalic and isophthalic acids in fine particles ($PM_{2.5}$) was investigated. C_4 to C_{12} DCAs – though the most abundant – contributed very weakly to the $PM_{2.5}$ mass concentrations at both sites, with an average contribution of 0.14% (0.11% in summer and 0.21% in winter) and 0.40% (0.50% in summer and 0.31% in winter) in DO and GS, respectively (see Table 4). The total DCA contributions to the $PM_{2.5}$ total were found to be 2–3 times lower than values reported at a suburban site in Taiwan during a PM episode (1.32% of the $PM_{2.5}$ mass) or a non-episode pollution (1.17%; Hsieh et al., 2008) and at the urban site of Hong Kong in summer (1.21% of the $PM_{2.5}$ mass) and in winter (1.16%; Ho et al., 2006). However, those studies took into account oxalic and malonic acids in the total mass of DCAs, which are the most and the second most abundant DCAs, respectively (Mochida et al., 2007) with C_2 contributing as much as 60% of the total DCAs (Ho et al., 2007; Pavuluri et al., 2010). The total concentrations ranged from 35 ng m^{-3} to 70 ng m^{-3} with an average value of 53 ± 12 ng m^{-3} in summer, and from 17 to 174 ng m^{-3} (92 ± 53 ng m^{-3}) in winter in GS, while they ranged from 3.0 to 42.3 ng m^{-3} (22.1 ± 1.6 ng m^{-3}) in summer and 35 to 95 ng m^{-3} (67 ± 18 ng m^{-3}) in winter in DO. The concentrations of ΣDCAs showed the same seasonal trends with the maximum concentrations observed in winter at both sites. From summer to winter, the average ΣDCAs increased 1.8 and 3 times in GS and DO, respectively, with DCA levels in GS 1.5 to 2 times higher than at the urban site.

The winter-to-summer ratios of their mean concentrations summarized in Table 6 were usually greater than one for most of the DCAs in GS except for long-chain ones such as C_8, C_{10}, C_{11} and C_{12}, for which ratios decreased with decreasing carbon number. At the industrialized coastal site, the highest winter-to-summer ratio was observed for iC_5 with an average value of 6.5 followed by another branched DCA, iC_6, with a ratio of 6. In DO, maleic (M) acid showed the highest ratio between winter and summer average concentrations (C_w/C_s = 8.7) and iC_5 was the second highest with an average value of 6.0. Among the DCAs detected in all the samples studied, iPh acid was the only one exhibiting higher concentrations in summer than in winter. Other studies at urban sites have also pointed out iC_5 as the DCA with the highest seasonal ratio but a lower order of magnitude (Ho et al., 2006; Mirivel et al., 2011).

The seasonal contributions of each individual DCA were also investigated. At both sites, C_4 was the DCA with the highest contribution to ΣDCAs throughout the seasons, with average contributions varying from 22% (summer) to 29% (winter) in GS and from 24% (winter) to 30 % (summer) in DO, followed by C_9, with a maximum of 11% in DO and 21% in GS. Phthalic acid was also abundant in DO with an average contribution to the total DCAs of 14% in winter and 8% in summer. The lowest contributions were observed for the linear DCA C_7, the branched DCAs iC_6, iPh, iC_4 and the unsaturated fumaric (F) acid with relative abundances below 4% of the total DCA mass.

Only a few studies have reported such a wide range of long-chain diacids as measured in our study. The total and individual DCA mean concentrations were of the same order of magnitude as the results found by (Mirivel et al., 2011) at the same sampling site in DO but generally lower than the levels measured in polluted urban environments like in China (Ho et al., 2006; Ho et al., 2007). The concentrations of ΣDCAs measured in previous studies

generally displayed a seasonal variation with higher levels observed in summer. It is interesting to note that in this work winter levels were significantly higher for most DCAs. The difference of seasonal trend, especially with the previous work from our group (Mirivel et al., 2011) could be explained both by the different meteorological conditions encountered during the field campaigns, with sunny days promoting strong photo-oxidation processes forming DCAs from anthropogenic precursors, and sporadic pollution episodes on a local (primary sources) or regional (aged air masses) scale. In particular, C_7 diacid was determined by Mirivel et al. (2011) as one of the most abundant diacids unlike our study where it was one of the least abundant DCA detected in $PM_{2.5}$ samples (2% for both seasons) while phthalic acid represented an important contribution of the total DCAs (14% in winter) in both studies. Hyder et al. (2012) have also observed that the lowest contribution to the total DCAs was from C_7 with relative abundances ranging from 3.1 to 7.8% (average 5.2 %) for DCAs with 3 to 9 carbons. It has been suggested that phthalic acid is directly emitted from combustion sources (Kawamura and Kaplan, 1987) and/or is derived from atmospheric oxidation of anthropogenic aromatic hydrocarbons such as naphthalene, anthracene, and benzo[a]pyrene (Kawamura and Ikushima, 1993). C_4 and C_9 could be emitted by a unique source because their high contributions were measured whatever the seasons and the sampling sites. C_4 is known to be one of the most frequent particulate DCAs emitted by engine combustion (Kawamura and Kaplan, 1987) but is also likely to derive from meat cooking, as well as DCAs with 4 to 8 carbons (Rogge et al., 1991). Given its low seasonal variability at both sites, C_4 is more likely inferred in this study to emissions from meat cooking rather than engine combustion because the cooking-related emissions should be quite constant whatever the season unlike vehicular emissions expected to be more important during the cold period. Several studies have measured significant summer concentrations of C_9, even though it was not the most abundant diacid (Hsieh et al., 2008; Mirivel et al., 2011). It has been proposed that C_9 is formed by the photo-oxidation of unsaturated fatty acids like cis-9-octadecenoic (oleic, $C_{18:1}$) acid from cooking (Kawamura et al., 1996; He et al., 2004) or biogenic emissions (Kawamura and Ikushima, 1993; Hyder et al., 2012) in the presence of atmospheric oxidants (Kawamura and Kaplan, 1987; Kawamura and Sakaguchi, 1999). Similar to what was observed in the case of PAHs, the DCA ratio differences between the two sampling sites were probably due to the greater dispersion of pollutants in GS and the presence of more or less important emission sources at local scales.

3.4. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)

PAHs were even less important in terms of concentrations with an average contribution to the $PM_{2.5}$ mass concentration less than 0.05%. This contribution was similar to the wintertime value of 0.09% measured in São Paulo, Brazil (Bourotte et al., 2005) and in the range of that reported in a previous study varying from 0.02% (summer) to 0.34% (winter) for aerosols collected in the highly polluted city of Beijing, China (He et al., 2006). The W/S ratios calculated from the average concentrations of the 10 PAHs determined in $PM_{2.5}$ samples at both sites and around the world are compared in Table 7. The concentrations varied dramatically between seasons, with higher concentrations during the winter period. At the urban background site (DO), average total concentrations ranged from 0.23 to 1.3 ng m^{-3} (0.58 ± 0.30 ng m^{-3}) in summer and 3.6 to 34.8 ng m^{-3} (17.2 ± 11.6 ng m^{-3}) in

Table 6. Comparison of the seasonal ratios obtained from winter-to-summer mean concentrations of DCAs (C_w/C_s) and the seasonal contributions (%w and %s) of individual DCA to ΣDCAs determined in $PM_{2.5}$ in various cities around the world. ΣDCAs was calculated as the sum of the average individual DCA concentrations listed in this Table.

Reference	**This work**						**Mirivel et al., 2011**			**Ho et al., 2006**			**Ho et al., 2007**		
Location	**Grande-Synthe, France**			**Douai, France**			**Douai, France**			**Hong Kong, China**			**14 cities*, China**		
Sites	**industrialized coastal**			**urban background**			**urban background**			**urban**			**urban**		
Winter	**Jan. – Feb., 2011 (n = 50)**			**Nov. – Dec., 2010 (n =26)**			**Oct. – Nov. 2008 (n = 8)**			**Jan. and Nov., 2003 (n = 7)**			**Jan., 2003 (n = 28)**		
Summer	**May – June, 2011 (n = 31)**			**July – Aug., 2011 (n = 40)**			**July – Aug. 2008 (n = 8)**			**June, 2003 (n = 7)**			**June – July, 2003 (n = 28)**		
	C_w/C_s	**%w**	**%s**	**C_w/C_s**	**%w**	**%s**	**C_w/C_s**	**%w**	**%s**	**C_w/C_s**	**%w**	**%s**	**C_w/C_s**	**%w**	**%s**
M	5.4	5	2	8.7	9	3	0.6	8	10	1.6	8	6	1.5	3	2
F	5.1	4	2	5.2	3	1	0.7	6	7	0.9	1	2	1.4	1	< 1
C_4	2.4	29	22	2.4	24	30	0.9	35	30	2.2	27	17	1.1	28	23
iC_4	n/a	n/a	< 1	n/a	n/a	1	1.2	3	2	2.8	2	< 1	0.9	1	1
C_5	3.5	11	6	1.4	4	9	0.5	5	7	2.9	8	4	0.7	8	10
iC_5	6.5	9	2	6.0	8	4	2.7	10	3	3.3	4	2	1.4	5	3
C_6	1.0	3	6	1.8	5	8	0.3	3	8	0.8	4	6	0.6	5	8
iC_6	6.0	2	< 1	5.3	1	< 1	1.0	2	1	1.7	< 1	< 1	0.9	1	1
C_7	2.4	2	2	2.7	2	2	0.9	14	12	2.3	1	< 1	1.1	2	2
Ph	2.6	7	5	5.6	14	8	0.4	1	3	0.9	30	46	0.8	28	32
iPh	3.7	1	<1	0.8	1	4	2.4	3	< 1	1.2	6	7	1.4	2	1
C_8	0.8	2	5	4.9	4	3	0.3	2	5	0.8	< 1	1	0.7	2	3
C_9	1.5	17	21	4.1	15	11	0.6	6	7	1.9	6	5	0.9	10	10
C_{10}	0.5	3	11	2.5	6	7	0.6	2	2	1.0	< 1	< 1	1.8	2	< 1
C_{11}	0.3	2	10	2.0	3	5	0.2	< 1	1	0.6	< 1	2	0.7	1	2
C_{12}	0.3	1	6	1.5	1	3	0.1	<1	< 1	n/a	n/a	< 1	0.3	< 1	< 1
ΣDCAs	**1.7**	**100**	**100**	**3.0**	**100**	**100**	**0.8**	**100**	**100**	**1.3**	**100**	**100**	**0.9**	**100**	**100**

n/a: not available

* Seven cities from southern China (i.e., Chongqing, Guangzhou, Hong Kong, Hangzhou, Shanghai, Wuhan, and Xiamen), and seven from northern China (i.e., Beijing , Changchun, Jinchang, Qingdao, Tianjin, Xi'an, and Yulin).

winter, whereas the mean total PAH concentrations in GS varied from 1.4 ± 1.5 ng m^{-3} (0.29 – 4.1 ng m^{-3}) in summer to 9.4 ± 4.8 ng m^{-3} (1.0 – 17.2 ng m^{-3}) in winter The W/S ratios of mean PAH concentrations were 6.7 and 29.7 in GS and DO, respectively. The sum of summertime PAHs in GS was approximately twice higher than in DO but twice lower in winter, very likely due to meteorological conditions and higher dispersion of pollutants.

When comparing the seasonal ratios of each PAH, the highest ratios were observed for FLA and BaA in GS with mean values of 10 and 11, respectively, while the lowest ratio was observed for BaP. In DO, FLA showed the least seasonal variation despite its semi-volatile nature, whereas BaA and BaP concentrations were respectively 45 and 47 higher in winter than in summer. In particular, BaP mean concentration measured during the winter field campaign in DO was above the average annual target value of 1 ng m^{-3} (2004/107/EC Directive).

The seasonal contributions of individual PAH to ΣPAHs are also given in Table 7. The wintertime concentrations of PAHs in GS are of the same order of magnitude as other studies performed around the world, at urban or coastal sites such as Golden, Canada (Ding et al., 2009), São Paulo (Brazil) (Bourotte et al., 2005) and Florence (Italy) (Martellini et al., 2012) but lower than those measured in highly polluted cities in China (Wang et al., 2008), Turkey (Akyüz and Cabuk, 2008) or India (Singh et al., 2011). The highest PAH concentrations found in DO in winter are similar to those reported in Denver (Dutton et al., 2009) and Athens (Saarnio et al., 2008). In GS, the sum of BbF, PYR and BaP accounted for approximately half of the ΣPAHs in $PM_{2.5}$ samples during the summer period whereas the wintertime contributions were dominated at 58% by the sum of BbF, FLA, PYR and CHR. At the urban background site (DO), FLA, BbF, CHR and IP were the most abundant PAHs for both seasons, which constituted 65% and 56% of ΣPAHs in summer and winter, respectively.

Although a ΣPAH winter-to-summer ratio of approximately 30 was observed in DO, the contribution of individual PAHs to ΣPAHs was quite stable in winter with coefficients of variation below 20% except for FLA and PYR which showed more variability (38% and 27%, respectively) while CHR presented the lowest variability (4%). The summertime profiles of the particulate PAH present in $PM_{2.5}$ samples have shown variation coefficients above 30% for all PAHs because of low PAH levels.

Bi et al. (2008) showed that PAHs with high molecular weight (sum of CHR + BbF + BkF + BaP + BeP + BghiP + IP) could represent 66 to 73% of the total PAHs. These results are consistent with our study where the sum of these PAHs (except BeP which was not quantified) represents on average 69% of ΣPAHs. A similar seasonal trend of each PAH ratio, i.e. higher concentration in winter, has been reported in several studies with winter-to-summer ratios approximately 8-30 times at a suburban site in Turkey (Vardar et al., 2008) or in the range 1 to 48 for samples collected in Hong Kong (Guo et al., 2003). These high seasonal ratios are of the same order of magnitude as those determined at an urban site in Golden, Canada (Ding et al., 2009), in which BaA and BaP seasonal ratios reached 101 and 134, respectively.

Table 7. Comparison of the seasonal ratios obtained from winter-to-summer mean concentrations of PAHs (C_w/C_s) and the seasonal contributions (%w and %s) of individual PAH to ΣPAHs determined in $PM_{2.5}$ in various cities around the world. ΣPAHs was calculated as the sum of the average individual PAH concentrations listed in this Table.

Reference	**This work**						**Ding et al., 2009**						**Li et al., 2009**			**Singh et al., 2011**			**Martellini et al., 2012**		
Location	**Grande-Synthe, France**			**Douai, France**			**Golden, Canada**						**Atlanta (Fort McPherson), USA**			**New Dehli, India**			**Florence (FIB), Italy**		
Sites	**industrialized coastal**			**urban background**			**urban**						**urban**			**urban**			**urban background**		
Winter	**Jan. – Feb., 2011**			**Nov. – Dec., 2010**			**Dec. 2005 – Mar., 2006**			**Dec. 2006 – Feb., 2007**			**Jan – Mar., 2004**			**Nov. 2007 – Jan. 2008**			**Cold season**		
Summer	**May – June, 2011**			**July – Aug., 2011**			**Summer, 2006**						**July – Sept., 2004**			**Apr. – June, 2008**			**Warm season**		
	C_w/C_s	**%w**	**%s**	**C_w/C_s**	**%w**	**%s**	**C_w/C_s**	**%w**	**%s**	**C_w/C_s**	**%w**	**%s**	**C_w/C_s**	**%w**	**%s**	**C_w/C_s**	**%w**	**%s**	**C_w/C_s**	**%w**	**%s**
FLA	10.3	17	11	13.4	11	24	29.4	14	11	80.2	13	11	4.0	6	7	1.4	4	7	0.85	6	15
PYR	6.6	13	13	36.0	8	7	38.7	14	9	95.7	13	9	4.6	6	6	1.4	3	4	1.1	9	18
BaA	11.3	10	6	45.0	10	7	44.3	12	7	101.0	10	7	6.2	5	4	2.0	4	5	1.4	13	19
CHR	8.4	13	11	32.6	15	14	26.4	12	11	65.4	11	11	5.8	10	8	1.3	4	7	1.4	13	19
BbF	5.7	15	17	31.0	16	16	16.8	9	14	51.3	10	14	6.0	22	17	2.2	14	14	3.3	14	9
BkF	7.9	6	5	33.0	6	5	12.2	6	11	45.2	7	11	5.7	7	5	2.0	16	18	3.3	12	7
BaP	2.4	6	17	47.0	8	5	48.5	9	5	134.5	9	5	7.1	10	7	1.9	12	13	4.8	11	5
DahA	4.3	2	3	30.0	2	2	15.0	1	2	76.0	3	2	5.5	2	1	1.3	3	5	3.4	8	5
BghiP	6.2	9	9	26.5	9	10	13.0	8	16	35.3	8	16	3.3	21	31	2.4	18	16	46.0	5	< 1
IP	8.3	11	9	34.9	14	12	17.8	10	14	85.7	17	14	4.2	13	15	4.5	22	11	6.6	10	3
ΣPAHs	6.7	100	100	29.7	100	100	24.5	100	100	69.5	100	100	4.7	100	100	2.2	100	100	2.1	100	100

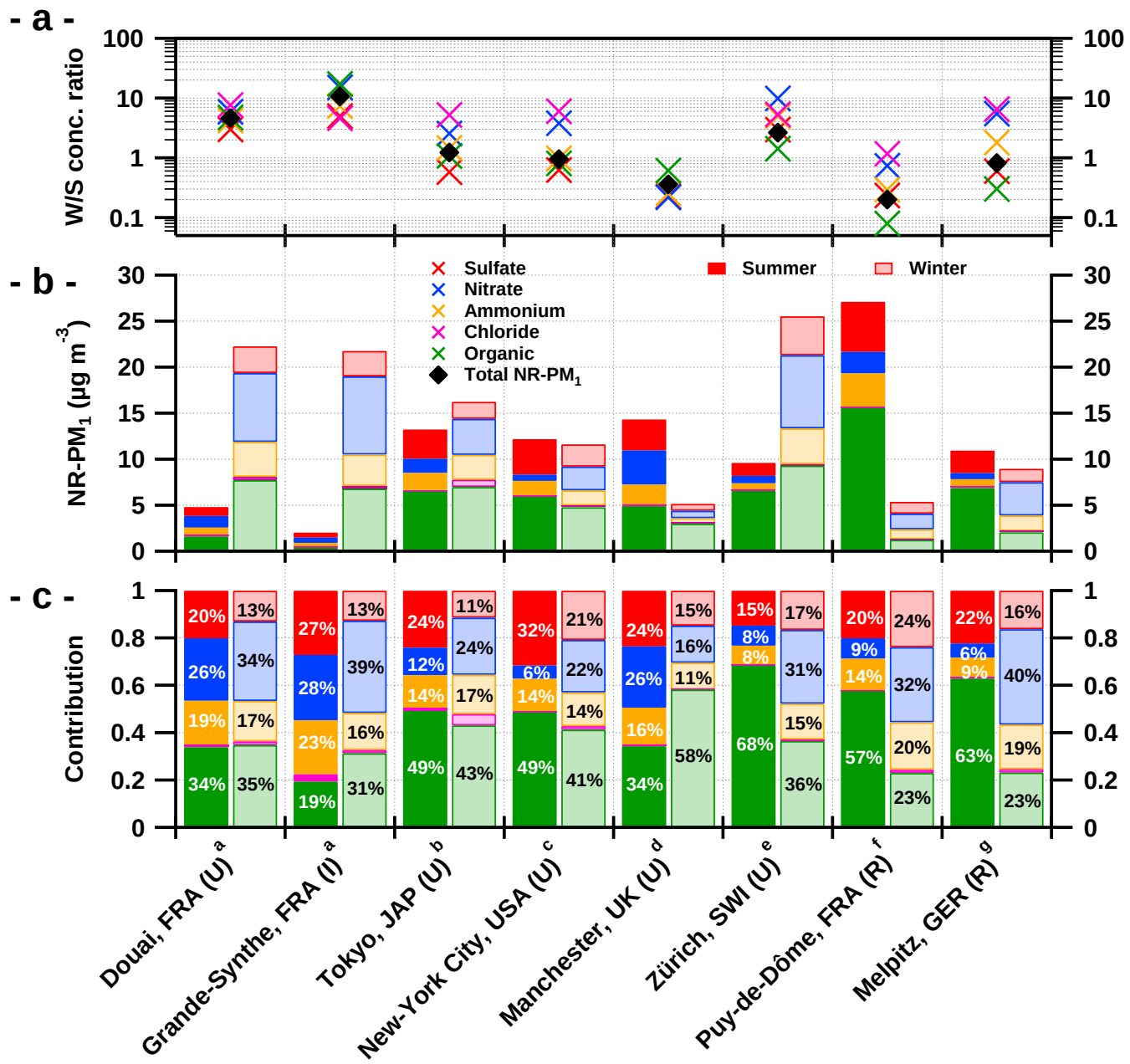
The higher PAH levels in winter were probably due to several phenomena: (i) very low temperatures (as those measured during the winter sampling periods) leading to an increase of domestic heating and emissions from traffic that are known to be the main emission sources of PAHs in urban areas (Ludykar et al., 1999); (ii) meanwhile, the relationship between PAHs and ambient temperature is well known (Tsapakis and Stephanou, 2005) because temperature can modify the gas/particle partitioning; (iii) the photochemical degradation of PAHs with gaseous oxidants is negligible in winter; (iv) atmospheric dispersion is reduced in winter when vertical transport is limited leading to a lower height of the mixing layer, although the GS site is subject to more wind dispersion because of its coastal environment whatever the season; and (v) increased sampling artifacts in summer due to PAH losses collected on filters, either by desorption or reactivity with atmospheric oxidants like ozone, both processes being enhanced in summer (Schauer et al., 2003; Tsapakis and Stephanou, 2003; Goriaux et al., 2006; Liu et al., 2006; Perraudin et al., 2007; Callén et al., 2008; Bedjanian and Nguyen, 2010; Bedjanian et al., 2010).

3.5. Non-refractory submicron aerosols (NR-PM_1)

3.5.1. Total mass concentration

Figure 2b shows the seasonal average concentrations of NR-PM_1 aerosols and their major chemical families (OM, nitrate, sulfate, ammonium and chloride concentrations) measured by the AMS during the field campaigns at the two sampling sites. Their time series and average concentrations are available in Figure S2 and Table S2, respectively. The corresponding W/S ratios are also given in Figure 2a for both sites. The mean NR-PM_1 total mass concentration for the four measurement periods varied significantly between the seasons, ranging from 2.0 ± 2.3 µg m^{-3} (summer) to 22 ± 14 µg m^{-3} (winter) in GS and from 4.8 ± 5.7 µg m^{-3} (summer) to 22 ± 14 µg m^{-3} (winter) in DO which corresponded to W/S ratios of 11 and 4.6, respectively. The total mass of NR-PM_1 explained about 68% of the $PM_{2.5}$ total mass in winter but only 24% in summer in DO, while it represented 52% and 21% of the $PM_{2.5}$ total mass in winter and summer in GS, respectively (see Table 4).

The $PM_1/PM_{2.5}$ ratios were not measured except for the DO winter campaign for which observations showed that about 94% of $PM_{2.5}$ was in the PM_1 fraction. Nevertheless, the $PM_{2.5}$ incomplete mass balance can be attributed to a combination of several factors: (i) the contribution of water in fine particles could be important especially with high relative humidities; and (ii) the anionic and cationic species, metals and elements were also not quantified in this study. Inorganic cations can actually contribute significantly to the total mass as has been shown for $PM_{2.5}$ collected at an urban site in Nanjing, China, for which the sum of Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} and K^+ reached up to 13.1% (Yang et al., 2005). Recently, Hayes et al. (in preparation) also observed that a substantial amount of nitrate (about 35%) was present above the submicron fraction as sodium nitrate resulting from the chemical aging of sea salt by nitric acid and/or ammonium nitrate.



U: urban or urban background sites; I: industrial site or urban site under industrial influence; R: rural/remote site;
[a] This work; [b] Takegawa et al., 2005; Takegawa et al., 2006; [c] Drewnick et al., 2004a; Drewnick et al., 2004b; Weimer et al., 2006; [d] Allan et al., 2003a; Allan et al., 2003b; [e] Lanz et al., 2007; Lanz et al., 2008; [f] Freney et al., 2011; [g] Poulain et al., 2011

Figure 2. Comparison of seasonal (winter and summer) averaged data from various sites: (a) winter-to-summer concentration ratios; (b) concentrations of the major chemical families in submicron aerosols; (c) contribution of each family to the NR-PM_1 total mass. Chloride contributions are not detailed but were always below 5%.

3.5.2. Chemical composition

The chemical composition of the major chemical families in NR-PM_1 (OM, nitrate, sulfate, ammonium and chloride concentrations) was investigated. Particulate nitrates are formed in the atmosphere by the equilibrium reaction between the precursor species ammonia (NH_3) and nitric acid (HNO_3, mainly formed by NO_x photooxidation reactions). In the presence of an ammonia excess, nitrate may combine with HNO_3 to form ammonium nitrate (NH_4NO_3) (Dall'Osto et al., 2009). The gas aerosol partitioning of NH_4NO_3 is very temperature

sensitive, shifting towards the gas-phase species with increasing temperature (Seinfeld and Pandis, 1998). Moreover, higher nitrate concentrations can be enhanced by a significant proportion of sea salt in the vicinity (Rimetz-Planchon et al., 2008). Sulfate particles are predominantly formed by gas-to-particle conversion processes from the oxidation of SO_2 vapor to form sulfuric acid (H_2SO_4) (Seinfeld and Pandis, 1998), which can either form new particles by homogeneous nucleation or condense onto pre-existing particles where it is partially neutralized in the droplet by NH_3 (Drewnick et al., 2004a; Dall'Osto et al., 2009). Submicron sulfate aerosol appear to be mostly in the form of ammonium sulfate $(NH_4)_2SO_4$, a non-volatile compound unlike NH_4NO_3. The non-refractory chloride fraction is supposed to be ammonium chloride (NH_4Cl) (Salcedo et al., 2006) or chlorine-containing organic species while chloride from sea salt is considered in the sodium chloride form, i.e. part of the refractory fraction that is not measured by the AMS (Simon et al., 2011).

In DO, NH_4^+ correlated really well with NO_3^- (r^2 = 0.91 and 0.89) and to a lesser degree with SO_4^{2-} (r^2 = 0.75 and 0.46) for winter and summer, respectively. The same trend was observed in GS during the winter and summer campaigns where NH_4^+ correlated better with NO_3^- (r^2 = 0.93 and 0.89, respectively) than SO_4^{2-} did (r^2 = 0.44, and 0.50, respectively). The degree of particle neutralization could be evaluated by comparing the measured NH_4^+ concentration vs. the predicted NH_4^+ representing the amount of NH_4^+ needed to fully neutralize the measured anions (i.e., $2\ SO_4^{2-} + NO_3^- + Cl^-$) (Zhang et al., 2007; Crippa et al., 2012). As illustrated in Figure 3, the measured and predicted NH_4+ correlated very well for all campaigns with linear determination coefficients r^2 ranging from 0.98 to 0.99 and slopes falling along the 1:1 line (values ranging from 0.97 to 1.2). This showed on average a complete neutralization of sulfate, nitrate, and chloride by ammonium which is consistent with previous studies in the literature (Huang et al., 2010; Freney et al., 2011). However, one particle event was considered highly acidic in GS during winter because the measured ammonium concentration was substantially lower than the predicted values as highlighted in Figure 3c. This acidic sulfate plume was concomitant with an increase of gaseous SO_2 corresponding to air masses coming from the industrial sector given the wind directions.

The average concentrations of the chemical species varied significantly between seasons. The highest concentrations always occurred in winter. Organics varied between 1.6 µg m^{-3} and 7.7 µg m^{-3} in DO and from 0.40 µg m^{-3} to 6.8 µg m^{-3} in GS. Inorganic species followed the same seasonal trend: from 1.3 (summer) to 7.5 µg m^{-3} (winter) in DO and from 0.56 (summer) to 8.5 µg m^{-3} (winter) in GS for nitrates; from 1.0 (summer) to 2.9 µg m^{-3} (winter) in DO and from 0.55 (summer) to 2.8 µg m^{-3} (winter) in GS for sulfates; ammoniums ranged from 0.90 (summer) to 3.8 µg m^{-3} (winter) in DO and from 0.47 (summer) to 3.4 µg m^{-3} (winter) in GS; chloride concentrations were very low, ranging from 0.05 (summer) to 0.36 µg m^{-3} (winter) in DO and from 0.06 (summer) to 0.30 µg m^{-3} (winter) in GS.

The W/S concentration ratios of inorganic species (NO_3^-, NH_4^+, SO_4^{2-} and Cl^-) showed higher values in DO than in GS. In DO ratios were in decreasing order 7.6 for Cl^-, 5.9 for NO_3^-, 4.2 for NH_4^+ and 3.0 for SO_4^{2-}. The order was roughly the same in GS but with significantly higher ratio values: 15.1 for NO_3^-, 6.7 for NH_4^+, 5.0 for SO_4^{2-}, and 4.6 for Cl^-. The high value of the W/S concentration ratio observed in GS for SO_4^{2-} could be a combination of (i) a small contribution of the plumes of the industrial area (see Figure S2) given the wind directions, encouraging higher concentrations during the sampling periods (e.g., increase of sulfate concentrations by gas-phase SO_2

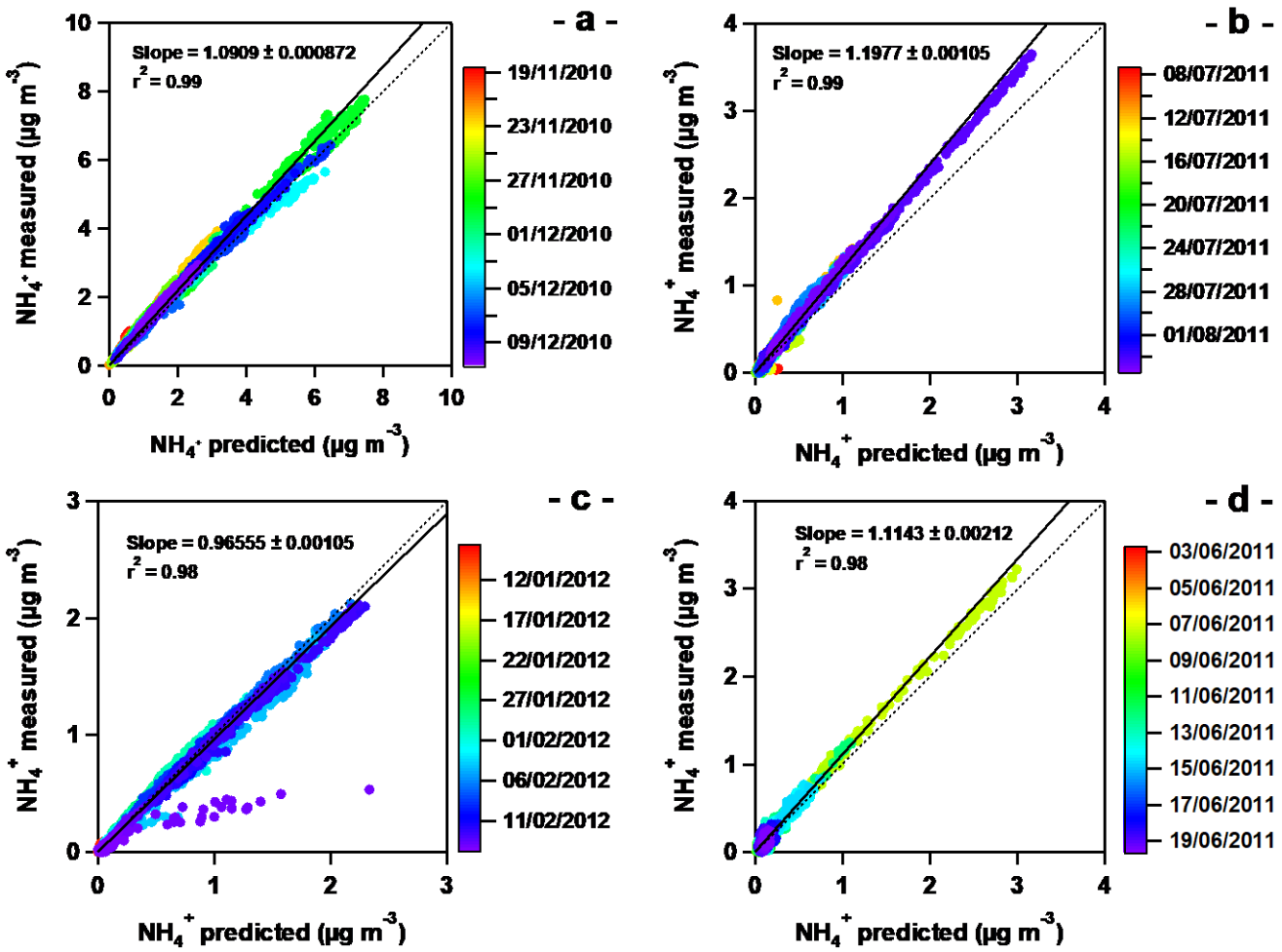


Figure 3. Comparison of the measured and predicted ammonium concentrations for DO (a) winter; (b) summer; and GS (c) winter; and (d) summer. Solid lines are the best linear regression fits through the data while the dotted ones represent the 1:1 lines.

processes when the full neutralization of particles was not observed); (ii) a higher dispersion leading to lower concentration levels than in Douai and (iii) a regional source bringing air masses loaded with ammonium sulfate aerosols. No significant signal from the $CH_3SO_2^+$ ion of marine origin (Zorn et al., 2008) was observed in the High Resolution mass spectra. For chlorides, the low W/S ratio in GS was probably due to the coastal environment with frequent winds from the North Sea bringing almost continuously chloride-containing aerosols to the sampling site. In DO (part of a former coal mining area) coal burning – a potential source of particulate chloride (McCulloch et al., 1999) and SO_x – is still in use for residential heating and probably contribute to the elevated Cl^- and sulfate levels in winter. The organic mean concentrations measured during summer in GS (0.40 ± 0.56 µg m^{-3}) were about 17.3 times lower than in winter (6.8 ± 5.1 µg m^{-3}) while a factor of 4.7 (7.7 ± 5.7 µg m^{-3} in winter and 1.6 ± 2.0 µg m^{-3} in summer) was observed in DO.

The average contribution of these families to the NR-PM_1 aerosols is also shown in Figure 2. Organics and nitrates were the prevalent species in DO for both seasons, accounting each for 34% and 26% of the total mass in summer; and 35% and 34% in winter, respectively. Sulfates were more important in summer (20%) than in winter (13%) whereas ammonium and chloride ions were in similar proportions for both seasons with values varying between

17% (winter) and 19% (summer) for ammonium and 2% (winter) to 1% (summer) for chloride. NR-PM_1 was still dominated by NO_3^- and organics during winter in GS with average contributions of 39% and 31%, respectively. NH_4^+ contributed 16% of the total mass and SO_4^{2-} accounted for 13%. In summer, the average contributions were significantly different with higher values for NO_3^- (28%), SO_4^{2-} (27%) and NH_4^+ (23%) and only 19% for organics, while the chloride contribution was in the same order of magnitude as in DO (1% in winter and 3% in summer).

Data from this work were compared with submicron aerosols collected at several urban, urban background and elevated rural/remote sites for two seasons. At both sites, the higher wintertime concentrations followed the same trend as the levels measured at other urban sites like Tokyo and Zürich but were different from those from the New-York City and Manchester urban sites, and from a rural site in Melpitz and a mid-altitude site at the Puy-de-Dôme, where more rainy conditions and dispersion occurred during winter. The NR-PM_1 summertime concentrations measured were 5 to 9 times lower than the highest values reported at the urban sites and 6-17 times compared to rural sites, in part due to reduced traffic and activity in summer. In winter concentrations were in the range of average wintertime concentrations; the highest values were measured in submicron aerosols sampled in Zürich and the lowest ones in Manchester. No effect of the site typology was observed during winter. The seasonal ratios reported in this study are more pronounced than in previous papers. A higher variability of the chemical family W/S ratios was observed for the rural sites with ratios following the same decreasing order: chloride > NO_3^- > NH_4^+ and SO_4^{2-} and Org, whereas the lowest ratios in urban environments were observed for SO_4^{2-}.

Relative contributions associated to the corresponding mass concentrations described above were calculated for each season. A high variability of the chemical mass composition of inorganic species was observed between sites depending on the typology and season. Organics were the more important component in NR-PM_1 for the majority of the reported sites whatever the season with values reaching up to 58 % in Manchester (winter) and 68% in Zürich (summer). The rural/remote sites also exhibited high contribution of organics in summer (~60%, due to biogenic sources) but showed a reverse seasonal variation with the lowest organic proportions observed in winter (23%). The urban site of Zürich showed a wintertime average chemical composition substantially identical to those measured in Douai for the same sampling period but presented significant differences in summer with a strong decrease of the nitrate contribution (from 31% to 8%). Chloride contributions were usually very low (below 2%) but sometimes reached a few percents in urban coastal environments like GS and Tokyo (5% in summer) highlighting a marine influence in aerosol composition.

3.5.3. Size distribution

Figure 4 shows the average size distributions of the major species in NR-PM_1 aerosols determined from the P-ToF mode over the whole winter sampling periods in DO and GS, except chloride which presented too low concentrations. The low levels observed in summer did not allow the study of the seasonal variability. All species presented unimodal distributions for both campaigns. Nitrates, ammoniums and sulfates presented similar single accumulation mode with vacuum aerodynamic diameters (D_{va}) peaking around 600 nm (580, 601 and 623 nm, respectively) in DO which is rather indicative of aged regional aerosol (Huang et al., 2010), while in GS values ranged from 422 nm for nitrates to 461 nm for ammonium and sulfates. The ammonium peak was observed

between nitrate and sulfate particle diameters consistent with the fact that ammonium was associated with both anions. The conversion of sulfuric acid into ammonium sulfate in the presence of water vapor and its precursor (e.g. ammonia) can lead to particle growth on the order of a few hundred nanometers by further condensation and by coagulation of small particles (Drewnick et al., 2004a). The very similar mode diameters, distribution widths and shapes indicate that these particle types were likely internally mixed and came from similar gas-to-particle processes (Huang et al., 2010). Moreover, the size distributions of inorganic species were also consistent with the results observed by Sun et al., 2009) in urban environments who found modal diameters around 600 nm. This suggests that a large part of sulfates at both sites were mainly composed of ammonium sulfates that correspond to aerosols of longer residence time (Sun et al., 2009).

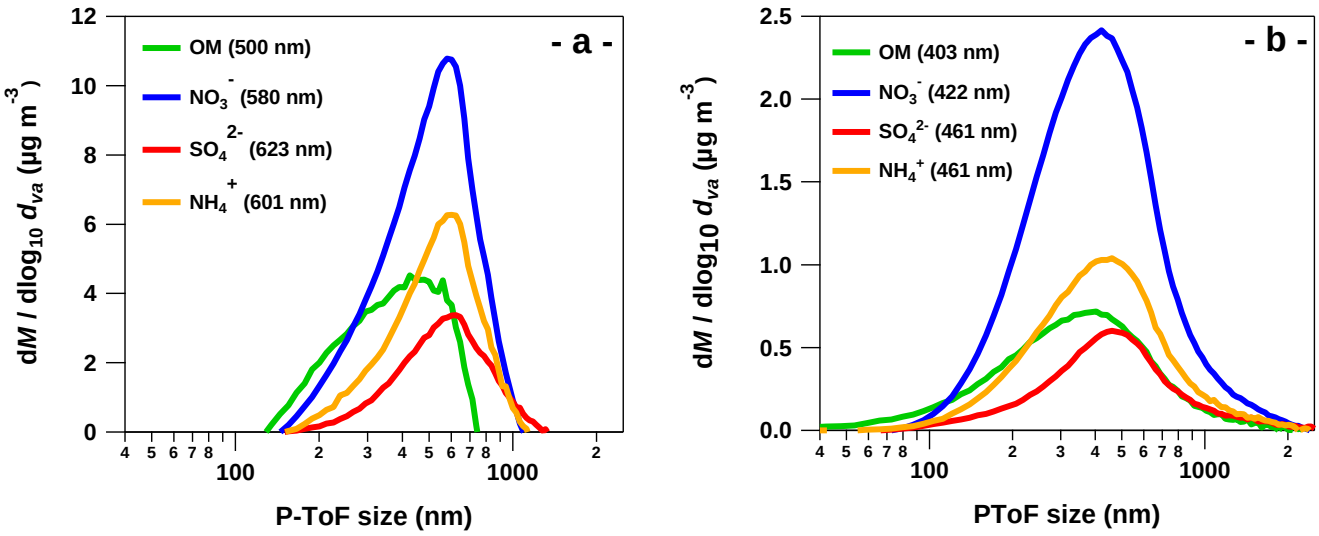


Figure 4. Average size distributions of the major chemical species measured in NR-PM_1 aerosols collected in (a) Douai and (b) Grande-Synthe during winter.

The organic size distributions were substantially different than those of inorganic species with smaller accumulation modes peaking at 403 nm in GS and 500 nm in DO, the latter one presenting a shape that suggests more complexity compared to inorganic species distributions. Moreover, the absence of a small organic mode (around 100 – 200 nm) characteristic of urban sites and fresh emissions produced locally, suggests that aerosols were quite aged and had undergone condensation effects during their regional transport (Drewnick et al., 2004a).

4. Conclusion

This paper presented the first study of the seasonal variation of $PM_{2.5}$ chemical composition based on the filter analysis of organic families and of the NR-PM_1 components by HR-ToF-AMS. Carbonaceous aerosol, inorganic species and some organic compounds, including PAHs and DCAs in fine atmospheric particles were investigated at an urban background site in DO and an industrialized coastal site in GS during winter and summer sampling periods. All the organic compounds quantified from $PM_{2.5}$ filter analysis have shown higher wintertime concentrations with average winter-to-summer ratios of 30 and 6.7 for PAHs, and 3.0 and 1.7 for DCAs in DO and

GS, respectively. These observations were consistent with EC/OC results where winter-to-summer ratios of 2.6 and 3.3 for OC, and 2.3 and 1.7 for EC have been measured in DO and GS, respectively.

NR-PM_1 followed the same seasonal pattern with winter mass concentrations 4.6 times higher than in summer in DO and 10.7 times in GS. Among the NR-PM_1 components, the lower average winter-to summer ratio was calculated for sulfates and the highest for chlorides in DO while it was the less important in GS. Moreover, one sulfate pollution event correlating with an increase of SO_2 was observed in GS site likely due to the presence of industrial plants in the close vicinity. The dramatic seasonal variation of average concentrations and compositions of NR-PM_1 may be explained by the influences of emission sources at a local scale and/or from regional transport depending on the origin of air masses, and multiple processes and parameters depending on meteorological conditions. Periods of very low PM loadings usually occurred during rainy days which were more frequent in winter and were characterized by high RH. Photochemistry was probably not the most influential factor given the relatively poor occurrences of sunny days during the summer sampling periods which was also confirmed by the low ambient levels of ozone met during the warm season. Cold temperatures have favored an increase of anthropogenic emission sources such as domestic heating and traffic, as well as the condensation of semi-volatile organic and inorganic species in the particulate phase. The stability and the height of the thermal layer and the wind speeds have also played an important role in the ability to disperse pollutants.

Acknowledgements

Our laboratory participates in the Research Institute of Industrial ENvironment (IRENI) which is financed by the Communauté Urbaine de Dunkerque, the Nord-Pas de Calais Regional Council, the French Ministry of Higher Education and Research, the CNRS and the European Regional Development Fund (ERDF). V. Crenn would like to gratefully thank Armines and the Nord-Pas de Calais Regional Council for his PhD grant. Benoît Herbin (Mines Douai) and the “Météo France” and ATMO NPdC networks are acknowledged for providing PM and meteorological data from monitoring stations.

References

Ahmed, T., Dutkiewicz, V. A., Shareef, A., Tuncel, G., Tuncel, S., and Husain, L.: Measurement of black carbon (BC) by an optical method and a thermal-optical method: Intercomparison for four sites, Atmospheric Environment, 43, 6305-6311, 2009.

Akyüz, M., and Cabuk, H.: Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey, Science of The Total Environment, 405, 62-70, 2008.

Allan, J. D., Alfarra, M. R., Bower, K. N., Williams, P. I., Gallagher, M. W., Jimenez, J. L., McDonald, A. G., Nemitz, E., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Coe, H., and Worsnop, D. R.: Quantitative sampling using an Aerodyne aerosol mass spectrometer 2. Measurements of fine particulate chemical composition in two U.K. cities, Journal of Geophysical Research, 108, 4091, 10.1029/2002jd002359, 2003a.

Allan, J. D., Jimenez, J. L., Williams, P. I., Alfarra, M. R., Bower, K. N., Jayne, J. T., Coe, H., and Worsnop, D. R.: Quantitative sampling using an Aerodyne aerosol mass spectrometer 1. Techniques of data interpretation and error analysis, Journal of Geophysical Research, 108, 4090, 10.1029/2002jd002358, 2003b.

Alleman, L. Y., Lamaison, L., Perdrix, E., Robache, A., and Galloo, J.-C.: PM_{10} metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone, Atmospheric Research, 96, 612-625, 2010.

Arnott, W. P., Hamasha, K., Moosmüller, H., Sheridan, P. J., and Ogren, J. A.: Towards Aerosol Light-Absorption Measurements with a 7-Wavelength Aethalometer: Evaluation with a Photoacoustic Instrument and 3-Wavelength Nephelometer, Aerosol Science and Technology, 39, 17-29, 10.1080/027868290901972, 2005.

Badol, C., Locoge, N., and Galloo, J.-C.: Using a source-receptor approach to characterise VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions: Part II: Source contribution assessment using the Chemical Mass Balance (CMB) model, Science of The Total Environment, 389, 429-440, 2008a.

Badol, C., Locoge, N., Léonardis, T., and Galloo, J.-C.: Using a source receptor approach to characterise VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions Part I: Study area description, data set acquisition and qualitative data analysis of the data set, Science of The Total Environment, 389, 441-452, 2008b.

Bedjanian, Y., and Nguyen, M. L.: Kinetics of the reactions of soot surface-bound polycyclic aromatic hydrocarbons with O_3, Chemosphere, 79, 387-393, 2010.

Bedjanian, Y., Nguyen, M. L., and Guilloteau, A.: Desorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soot Surface: Five- and Six-Ring (C_{22}, C_{24}) PAHs, The Journal of Physical Chemistry A, 114, 3533-3539, 10.1021/jp912110b, 2010.

Bi, X., Simoneit, B. R. T., Sheng, G., Ma, S., and Fu, J.: Composition and major sources of organic compounds in urban aerosols, Atmospheric Research, 88, 256-265, 2008.

Billet, S., Abbas, I., Le Goff, J., Verdin, A., André, V., Lafargue, P.-E., Hachimi, A., Cazier, F., Sichel, F., Shirali, P., and Garçon, G.: Genotoxic potential of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-coated onto airborne Particulate Matter ($PM_{2.5}$) in human lung epithelial A549 cells, Cancer Letters, 270, 144-155, 2008.

Bourotte, C., Forti, M.-C., Taniguchi, S., Bicego, M. C., and Lotufo, P. A.: A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in Sao Paulo city, Brazil, Atmospheric Environment, 39, 3799-3811, 2005.

Boyouk, N., Léon, J.-F., Delbarre, H., Podvin, T., and Deroo, C.: Impact of the mixing boundary layer on the relationship between $PM_{2.5}$ and aerosol optical thickness, Atmospheric Environment, 44, 271-277, 2010.

Boyouk, N., Léon, J.-F., Delbarre, H., Augustin, P., and Fourmentin, M.: Impact of sea breeze on vertical structure of aerosol optical properties in Dunkerque, France, Atmospheric Research, 101, 902-910, 2011.

Callén, M. S., de la Cruz, M. T., Lopez, J. M., Murillo, R., Navarro, M. V., and Mastral, A. M.: Some inferences on the mechanism of atmospheric gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at Zaragoza (Spain), Chemosphere, 73, 1357-1365, 2008.

Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Jimenez, J. L., Allan, J. D., Alfarra, M. R., Zhang, Q., Onasch, T. B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L. R., Trimborn, A. M., Northway, M. J., DeCarlo, P. F., Kolb, C. E., Davidovits, P., and Worsnop, D. R.: Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer, Mass Spectrometry Reviews, 26, 185-222, 10.1002/mas.20115, 2007.

Cazier, F., Dewaele, D., Delbende, A., Nouali, H., Garçon, G., Verdin, A., Courcot, D., Bouhsina, S., and Shirali, P.: Sampling analysis and characterization of particles in the atmosphere of rural, urban and industrial areas, Procedia Environmental Sciences, 4, 218-227, 2011.

Chang, S.-C., Chou, C. C. K., Chan, C.-C., and Lee, C.-T.: Temporal characteristics from continuous measurements of $PM_{2.5}$ and speciation at the Taipei Aerosol Supersite from 2002 to 2008, Atmospheric Environment, 44, 1088-1096, 2010.

Cheng, Y., Zheng, M., He, K.-B., Chen, Y., Yan, B., Russell, A. G., Shi, W., Jiao, Z., Sheng, G., Fu, J., and Edgerton, E. S.: Comparison of two thermal-optical methods for the determination of organic carbon and elemental carbon: Results from the southeastern United States, Atmospheric Environment, 45, 1913-1918, 2011.

Choël, M., Deboudt, K., and Flament, P.: Development of Time-Resolved Description of Aerosol Properties at the Particle Scale During an Episode of Industrial Pollution Plume, Water, Air, & Soil Pollution, 209, 93-107, 10.1007/s11270-009-0183-9, 2010.

CITEPA: Inventaire des émissions dans l'air en France, Paris, Report, 2005.

Collaud Coen, M., Weingartner, E., Apituley, A., Ceburnis, D., Fierz-Schmidhauser, R., Flentje, H., Henzing, J. S., Jennings, S. G., Moerman, M., Petzold, A., Schmid, O., and Baltensperger, U.: Minimizing light absorption measurement artifacts of the Aethalometer: evaluation of five correction algorithms, Atmospheric Measurement and Techniques, 3, 457-474, 10.5194/amt-3-457-2010, 2010.

Crippa, M., DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Mohr, C., Heringa, M. F., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., Di Marco, C. F., Elsasser, M., José, N., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J. L., Prévôt, A. S. H., and Baltensperger, U.: Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris, Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 12, 22535-22586, 10.5194/acpd-12-22535-2012, 2012.

Dall'Osto, M., Harrison, R. M., Coe, H., Williams, P. I., and Allan, J. D.: Real time chemical characterization of local and regional nitrate aerosols, Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 3709-3720, 10.5194/acp-9-3709-2009, 2009.

Dan, M., Zhuang, G., Li, X., Tao, H., and Zhuang, Y.: The characteristics of carbonaceous species and their sources in $PM_{2.5}$ in Beijing, Atmospheric Environment, 38, 3443-3452, 2004.

DeCarlo, P. F., Kimmel, J. R., Trimborn, A., Northway, M. J., Jayne, J. T., Aiken, A. C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K. S., Worsnop, D. R., and Jimenez, J. L.: Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer, Analytical Chemistry, 78, 8281-8289, 10.1021/ac061249n, 2006.

Ding, L. C., Ke, F., Wang, D. K. W., Dann, T., and Austin, C. C.: A new direct thermal desorption-GC/MS method: Organic speciation of ambient particulate matter collected in Golden, BC, Atmospheric Environment, 43, 4894-4902, 2009.

Drewnick, F., Jayne, J. T., Canagaratna, M., Worsnop, D. R., and Demerjian, K. L.: Measurement of Ambient Aerosol Composition During the PMTACS-NY 2001 Using an Aerosol Mass Spectrometer. Part II: Chemically Speciated Mass Distributions Special Issue of Aerosol Science and Technology on Findings from the Fine Particulate Matter Supersites Program, Aerosol Science and Technology, 38, 104-117, 10.1080/02786820390229534, 2004a.

Drewnick, F., Schwab, J. J., Jayne, J. T., Canagaratna, M., Worsnop, D. R., and Demerjian, K. L.: Measurement of Ambient Aerosol Composition During the PMTACS-NY 2001 Using an Aerosol Mass Spectrometer. Part I: Mass Concentrations Special Issue of Aerosol Science and Technology on Findings from the Fine Particulate Matter Supersites Program, Aerosol Science and Technology, 38, 92-103, 10.1080/02786820390229507, 2004b.

Drewnick, F., Hings, S. S., DeCarlo, P., Jayne, J. T., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J. L., Demerjian, K. L., Borrmann, S., and Worsnop, D. R.: A New Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (TOF-AMS) - Instrument Description and First Field Deployment, Aerosol Science and Technology, 39, 637-658, 10.1080/02786820500182040, 2005.

Dutton, S. J., Williams, D. E., Garcia, J. K., Vedal, S., and Hannigan, M. P.: $PM_{2.5}$ characterization for time series studies: Organic molecular marker speciation methods and observations from daily measurements in Denver, Atmospheric Environment, 43, 2018-2030, 2009.

Favez, O., El Haddad, I., Piot, C., Boréave, A., Abidi, E., Marchand, N., Jaffrezo, J. L., Besombes, J. L., Personnaz, M. B., Sciare, J., Wortham, H., George, C., and D'Anna, B.: Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France), Atmospheric Chemistry and Physics, 10, 5295-5314, 10.5194/acp-10-5295-2010, 2010.

Feng, Y., Chen, Y., Guo, H., Zhi, G., Xiong, S., Li, J., Sheng, G., and Fu, J.: Characteristics of organic and elemental carbon in $PM_{2.5}$ samples in Shanghai, China, Atmospheric Research, 92, 434-442, 2009.

Flament, P., Mattielli, N., Aimoz, L., Choël, M., Deboudt, K., Jong, J. d., Rimetz-Planchon, J., and Weis, D.: Iron isotopic fractionation in industrial emissions and urban aerosols, Chemosphere, 73, 1793-1798, 2008.

Freney, E. J., Sellegri, K., Canonaco, F., Boulon, J., Hervo, M., Weigel, R., Pichon, J. M., Colomb, A., Prévôt, A. S. H., and Laj, P.: Seasonal variations in aerosol particle composition at the puy-de-Dôme research station in France, Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 13047-13059, 10.5194/acp-11-13047-2011, 2011.

Freutel, F., Schneider, J., Drewnick, F., von der Weiden-Reinmüller, S. L., Crippa, M., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Sarda-Estève, R., Burkhart, J. F., Eckhardt, S., Stohl, A., Gros, V., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J. F., Borbon, A., Haeffelin, M., Morille, Y., Beekmann, M., and Borrmann, S.: Aerosol particle measurements at three stationary sites in the megacity of Paris during summer 2009: meteorology and air mass origin dominate aerosol particle composition and size distribution, Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 12, 22199-22268, 10.5194/acpd-12-22199-2012, 2012.

Goriaux, M., Jourdain, B., Temime, B., Besombes, J. L., Marchand, N., Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., and Wortham, H.: Field Comparison of Particulate PAH Measurements Using a Low-Flow Denuder Device and Conventional Sampling Systems, Environmental Science & Technology, 40, 6398-6404, 10.1021/es060544m, 2006.

Guo, H., Lee, S. C., Ho, K. F., Wang, X. M., and Zou, S. C.: Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong, Atmospheric Environment, 37, 5307-5317, 2003.

Hansen, A. D. A., Rosen, H., and Novakov, T.: The aethalometer - An instrument for the real-time measurement of optical absorption by aerosol particles, Science of The Total Environment, 36, 191-196, 1984.

Hayes, P. L., Ortega, A. M., Cubison, M. J., Froyd, K. D., Zhao, Y., Cliff, S. S., Hu, W. W., Toohey, D. W., Flynn, J. H., Lefer, B. L., Grossberg, N., Alvarez, S., Rappenglück, B., Taylor, J. W., Allan, J. D., Holloway, J. S., Gilman, J. B., Kuster, W. C., de Gouw, J. A., Massoli, P., Zhang, X., Liu, J., Weber, R. J., Corrigan, A. L., Russell, L. M., Isaacman, G., Worton, D. R., Kreisberg, N. M., Hering, S. V., Goldstein, A. H., Thalman, R., Waxman, E. M., Volkamer, R., Lin, Y. H., Surratt, J. D., Kleindienst, T. E., Offenberg, J. H., Dusanter, S., Griffith, S., Stevens, P. S., Brioude, J., Angevine, W. M., and Jimenez, J. L.: Aerosol Composition and sources in Los angeles during the 2010 CalNex Campaign, in, 2012.

He, L.-Y., Hu, M., Huang, X.-F., Zhang, Y.-H., and Tang, X.-Y.: Seasonal pollution characteristics of organic compounds in atmospheric fine particles in Beijing, Science of The Total Environment, 359, 167-176, 2006.

He, Z., Kim, Y. J., Ogunjobi, K. O., Kim, J. E., and Ryu, S. Y.: Carbonaceous aerosol characteristics of $PM_{2.5}$ particles in Northeastern Asia in summer 2002, Atmospheric Environment, 38, 1795-1800, 2004.

Ho, K. F., Lee, S. C., Cao, J. J., Kawamura, K., Watanabe, T., Cheng, Y., and Chow, J. C.: Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban roadside area of Hong Kong, Atmospheric Environment, 40, 3030-3040, 2006.

Ho, K. F., Cao, J. J., Lee, S. C., Kawamura, K., Zhang, R. J., Chow, J. C., and Watson, J. G.: Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and dicarbonyls in the urban atmosphere of China, Journal of Geophysical Research, 112, D22S27, 10.1029/2006jd008011, 2007.

Hsieh, L.-Y., Chen, C.-L., Wan, M.-W., Tsai, C.-H., and Tsai, Y. I.: Speciation and temporal characterization of dicarboxylic acids in $PM_{2.5}$ during a PM episode and a period of non-episodic pollution, Atmospheric Environment, 42, 6836-6850, 2008.

Huang, X. F., He, L. Y., Hu, M., Canagaratna, M. R., Sun, Y., Zhang, Q., Zhu, T., Xue, L., Zeng, L. W., Liu, X. G., Zhang, Y. H., Jayne, J. T., Ng, N. L., and Worsnop, D. R.: Highly time-resolved chemical characterization of atmospheric submicron particles during 2008 Beijing Olympic Games using an Aerodyne High-Resolution Aerosol Mass Spectrometer, Atmospheric Chemistry and Physics, 10, 8933-8945, 10.5194/acp-10-8933-2010, 2010.

Huffman, J. A., Jayne, J. T., Drewnick, F., Aiken, A. C., Onasch, T., Worsnop, D. R., and Jimenez, J. L.: Design, Modeling, Optimization, and Experimental Tests of a Particle Beam Width Probe for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, Aerosol Science and Technology, 39, 1143-1163, 10.1080/02786820500423782, 2005.

Hyder, M., Genberg, J., Sandahl, M., Swietlicki, E., and Jönsson, J. A.: Yearly trend of dicarboxylic acids in organic aerosols from south of Sweden and source attribution, Atmospheric Environment, 57, 197-204, 2012.

Jayne, J. T., Leard, D. C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K. A., Kolb, C. E., and Worsnop, D. R.: Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles, Aerosol Science and Technology, 33, 49-70, 10.1080/027868200410840, 2000.

Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Shi, Q., Kolb, C. E., Worsnop, D. R., Yourshaw, I., Seinfeld, J. H., Flagan, R. C., Zhang, X., Smith, K. A., Morris, J. W., and Davidovits, P.: Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, Journal of Geophysical Research, 108, 8425, 10.1029/2001jd001213, 2003.

Kawamura, K., and Kaplan, I. R.: Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air, Environmental Science & Technology, 21, 105-110, 10.1021/es00155a014, 1987.

Kawamura, K., and Ikushima, K.: Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere, Environmental Science & Technology, 27, 2227-2235, 10.1021/es00047a033, 1993.

Kawamura, K., Kasukabe, H., and Barrie, L. A.: Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations, Atmospheric Environment, 30, 1709-1722, 1996.

Kawamura, K., and Sakaguchi, F.: Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics, Journal of Geophysical Research, 104, 3501-3509, 10.1029/1998jd100041, 1999.

Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., and Prévôt, A. S. H.: Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra, Atmospheric Chemistry and Physics, 7, 1503-1522, 10.5194/acp-7-1503-2007, 2007.

Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., Szidat, S., Wehrli, M. N., Wacker, L., Weimer, S., Caseiro, A., Puxbaum, H., and Prévôt, A. S. H.: Source Attribution of Submicron Organic Aerosols during Wintertime Inversions by Advanced Factor Analysis of Aerosol Mass Spectra, Environmental Science & Technology, 42, 214-220, 10.1021/es0707207, 2008.

Ledoux, F., Zhilinskaya, E. A., Courcot, D., Aboukaïs, A., and Puskaric, E.: EPR investigation of iron in size segregated atmospheric aerosols collected at Dunkerque, Northern France, Atmospheric Environment, 38, 1201-1210, 2004.

Ledoux, F., Courcot, L., Courcot, D., Aboukaïs, A., and Puskaric, E.: A summer and winter apportionment of particulate matter at urban and rural areas in northern France, Atmospheric Research, 82, 633-642, 2006a.

Ledoux, F., Laversin, H., Courcot, D., Courcot, L., Zhilinskaya, E. A., Puskaric, E., and Aboukaïs, A.: Characterization of iron and manganese species in atmospheric aerosols from anthropogenic sources, Atmospheric Research, 82, 622-632, 2006b.

Li, W., and Bai, Z.: Characteristics of organic and elemental carbon in atmospheric fine particles in Tianjin, China, Particuology, 7, 432-437, 2009.

Li, Z., Porter, E. N., Sjödin, A., Needham, L. L., Lee, S., Russell, A. G., and Mulholland, J. A.: Characterization of $PM_{2.5}$-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlanta - Seasonal variations at urban, suburban, and rural ambient air monitoring sites, Atmospheric Environment, 43, 4187-4193, 2009.

Liu, Y., Sklorz, M., Schnelle-Kreis, J., Orasche, J., Ferge, T., Kettrup, A., and Zimmermann, R.: Oxidant denuder sampling for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivates in ambient aerosol: Evaluation of sampling artefact, Chemosphere, 62, 1889-1898, 2006.

Lonati, G., Ozgen, S., and Giugliano, M.: Primary and secondary carbonaceous species in $PM_{2.5}$ samples in Milan (Italy), Atmospheric Environment, 41, 4599-4610, 2007.

Ludykar, D., Westerholm, R., and Almén, J.: Cold start emissions at +22, -7 and -20°C ambient temperatures from a three-way catalyst (TWC) car: regulated and unregulated exhaust components, Science of The Total Environment, 235, 65-69, 1999.

Lyamani, H., Olmo, F. J., Foyo, I., and Alados-Arboledas, L.: Black carbon aerosols over an urban area in south-eastern Spain: Changes detected after the 2008 economic crisis, Atmospheric Environment, 45, 6423-6432, 2011.

Marris, H., Deboudt, K., Augustin, P., Flament, P., Blond, F., Fiani, E., Fourmentin, M., and Delbarre, H.: Fast changes in chemical composition and size distribution of fine particles during the near-field transport of industrial plumes, Science of The Total Environment, 427-428, 126-138, 2012.

Martellini, T., Giannoni, M., Lepri, L., Katsoyiannis, A., and Cincinelli, A.: One year intensive $PM_{2.5}$ bound polycyclic aromatic hydrocarbons monitoring in the area of Tuscany, Italy. Concentrations, source understanding and implications, Environmental Pollution, 164, 252-258, 2012.

Matthew, B. M., Middlebrook, A. M., and Onasch, T. B.: Collection Efficiencies in an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer as a Function of Particle Phase for Laboratory Generated Aerosols, Aerosol Science and Technology, 42, 884-898, 10.1080/02786820802356797, 2008.

Mattielli, N., Petit, J. C. J., Deboudt, K., Flament, P., Perdrix, E., Taillez, A., Rimetz-Planchon, J., and Weis, D.: Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb-Zn refinery, Atmospheric Environment, 43, 1265-1272, 2009.

McCulloch, A., Aucott, M. L., Benkovitz, C. M., Graedel, T. E., Kleiman, G., Midgley, P. M., and Li, Y.-F.: Global emissions of hydrogen chloride and chloromethane from coal combustion, incineration and industrial activities: Reactive Chlorine Emissions Inventory, Journal of Geophysical Research, 104, 8391-8403, 10.1029/1999jd900025, 1999.

Middlebrook, A. M., Bahreini, R., Jimenez, J. L., and Canagaratna, M. R.: Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data, Aerosol Science and Technology, 46, 258-271, 10.1080/02786826.2011.620041, 2012.

Mirivel, G., Riffault, V., and Galloo, J.-C.: Development and validation of an ultra-high-performance liquid chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry method to quantify benzoic acid and long-chain monocarboxylic acids (C_{12}-C_{28}) in atmospheric aerosols, Journal of Chromatography A, 1216, 6481-6489, 2009.

Mirivel, G., Riffault, V., and Galloo, J.-C.: Analysis of phthalic, isophthalic and long-chain (C_4-C_{12}) dicarboxylic acids in atmospheric aerosols by UPLC/ESI/ToF-MS, Analytical Methods, 3, 1172-1179, 2011.

Mirivel, G., Riffault, V., and Galloo, J.-C.: Optimization of a pressurized liquid extraction method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles using experimental design, in: Journal of Chromatography A, 2012.

Mochida, M., Umemoto, N., Kawamura, K., Lim, H.-J., and Turpin, B. J.: Bimodal size distributions of various organic acids and fatty acids in the marine atmosphere: Influence of anthropogenic aerosols, Asian dusts, and sea spray off the coast of East Asia, Journal of Geophysical Research, 112, D15209, 10.1029/2006jd007773, 2007.

Müller, T., Henzing, J. S., de Leeuw, G., Wiedensohler, A., Alastuey, A., Angelov, H., Bizjak, M., Collaud Coen, M., Engström, J. E., Gruening, C., Hillamo, R., Hoffer, A., Imre, K., Ivanow, P., Jennings, G., Sun, J. Y., Kalivitis, N., Karlsson, H., Komppula, M., Laj, P., Li, S. M., Lunder, C., Marinoni, A., Martins dos Santos, S., Moerman, M., Nowak, A., Ogren, J. A., Petzold, A., Pichon, J. M., Rodriquez, S., Sharma, S., Sheridan, P. J., Teinilä, K., Tuch, T., Viana, M., Virkkula, A., Weingartner, E., Wilhelm, R., and Wang, Y. Q.: Characterization and intercomparison of aerosol absorption photometers: result of two intercomparison workshops, Atmospheric Measurement and Techniques, 4, 245-268, 10.5194/amt-4-245-2011, 2011.

Pavuluri, C. M., Kawamura, K., and Swaminathan, T.: Water-soluble organic carbon, dicarboxylic acids, ketoacids, and a-dicarbonyls in the tropical Indian aerosols, Journal of Geophysical Research, 115, D11302, 10.1029/2009jd012661, 2010.

Perraudin, E., Budzinski, H., and Villenave, E.: Kinetic Study of the Reactions of Ozone with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Atmospheric Model Particles, Journal of Atmospheric Chemistry, 56, 57-82, 10.1007/s10874-006-9042-x, 2007.

Pol, J., Hohnova, B., Jussila, M., and Hyötyläinen, T.: Comprehensive two-dimensional liquid chromatography - time-of-flight mass spectrometry in the analysis of acidic compounds in atmospheric aerosols, Journal of Chromatography A, 1130, 64-71, 2006.

Pöschl, U.: Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects, Angewandte Chemie International Edition, 44, 7520-7540, 10.1002/anie.200501122, 2005.

Poulain, L., Spindler, G., Birmili, W., Plass-Dülmer, C., Wiedensohler, A., and Herrmann, H.: Seasonal and diurnal variations of particulate nitrate and organic matter at the IfT research station Melpitz, Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 12579-12599, 10.5194/acp-11-12579-2011, 2011.

Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Brink, H. t., Torseth, K., and Wiedensohler, A.: A European aerosol phenomenology - 2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, Atmospheric Environment, 38, 2579-2595, 2004.

Putaud, J. P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H. C., Harrison, R. M., Herrmann, H., Hitzenberger, R., Hüglin, C., Jones, A. M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T. A. J., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M.,

Wiedensohler, A., and Raes, F.: A European aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe, Atmospheric Environment, 44, 1308-1320, 2010.

Ram, K., Sarin, M. M., and Tripathi, S. N.: Inter-comparison of thermal and optical methods for determination of atmospheric black carbon and attenuation coefficient from an urban location in northern India, Atmospheric Research, 97, 335-342, 2010.

Ravindra, K., Sokhi, R., and Van Grieken, R.: Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation, Atmospheric Environment, 42, 2895-2921, http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010, 2008.

Rimetz-Planchon, J., Perdrix, E., Sobanska, S., and Brémard, C.: PM_{10} air quality variations in an urbanized and industrialized harbor, Atmospheric Environment, 42, 7274-7283, 2008.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations, Environmental Science and Technology, 25, 1112-1125, 10.1021/es00018a015, 1991.

Roukos, J., Locoge, N., Sacco, P., and Plaisance, H.: 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, 45, 755-763, 2011.

Saarnio, K., Sillanpää, M., Hillamo, R., Sandell, E., Pennanen, A. S., and Salonen, R. O.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in size-segregated particulate matter from six urban sites in Europe, Atmospheric Environment, 42, 9087-9097, 2008.

Saint-Georges, F., Abbas, I., Billet, S., Verdin, A., Gosset, P., Mulliez, P., Shirali, P., and Garçon, G.: Gene expression induction of volatile organic compound and/or polycyclic aromatic hydrocarbon-metabolizing enzymes in isolated human alveolar macrophages in response to airborne particulate matter ($PM_{2.5}$), Toxicology, 244, 220-230, 2008.

Salcedo, D., Onasch, T. B., Dzepina, K., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Huffman, J. A., DeCarlo, P. F., Jayne, J. T., Mortimer, P., Worsnop, D. R., Kolb, C. E., Johnson, K. S., Zuberi, B., Marr, L. C., Volkamer, R., Molina, L. T., Molina, M. J., Cardenas, B., Bernabé, R. M., Marquez, C., Gaffney, J. S., Marley, N. A., Laskin, A., Shutthanandan, V., Xie, Y., Brune, W., Lesher, R., Shirley, T., and Jimenez, J. L.: Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass Spectrometry: results from the CENICA Supersite, Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 925-946, 10.5194/acp-6-925-2006, 2006.

Schauer, C., Niessner, R., and Pöschl, U.: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Air Particulate Matter: Decadal and Seasonal Trends, Chemical Degradation, and Sampling Artifacts, Environmental Science & Technology, 37, 2861-2868, 10.1021/es034059s, 2003.

Schmid, O., Artaxo, P., Arnott, W. P., Chand, D., Gatti, L. V., Frank, G. P., Hoffer, A., Schnaiter, M., and Andreae, M. O.: Spectral light absorption by ambient aerosols influenced by biomass burning in the Amazon Basin. I: Comparison and field calibration of absorption measurement techniques, Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 3443-3462, 10.5194/acp-6-3443-2006, 2006.

Seinfeld, J. H., and Pandis, S. N.: Atmospheric Chemistry and Physics : From air pollution to climate change, John Wiley & Sons Publishers, Wiley-Interscience, 1998.

Simon, H., Bhave, P. V., Swall, J. L., Frank, N. H., and Malm, W. C.: Determining the spatial and seasonal variability in OM/OC ratios across the US using multiple regression, Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 2933-2949, 10.5194/acp-11-2933-2011, 2011.

Simpson, D., Yttri, K. E., Klimont, Z., Kupiainen, K., Caseiro, A., Gelencsér, A., Pio, C., Puxbaum, H., and Legrand, M.: Modeling carbonaceous aerosol over Europe: Analysis of the CARBOSOL and EMEP EC/OC campaigns, Journal of Geophysical Research, 112, D23S14, 10.1029/2006jd008158, 2007.

Singh, D. P., Gadi, R., and Mandal, T. K.: Characterization of particulate-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and trace metals composition of urban air in Delhi, India, Atmospheric Environment, 45, 7653-7663, 2011.

Sun, Y., Zhang, Q., Macdonald, A. M., Hayden, K., Li, S. M., Liggio, J., Liu, P. S. K., Anlauf, K. G., Leaitch, W. R., Steffen, A., Cubison, M., Worsnop, D. R., van Donkelaar, A., and Martin, R. V.: Size-resolved aerosol chemistry on Whistler Mountain, Canada with a high-resolution aerosol mass spectrometer during INTEX-B, Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 3095-3111, 10.5194/acp-9-3095-2009, 2009.

Sun, Y. L., Zhang, Q., Schwab, J. J., Demerjian, K. L., Chen, W. N., Bae, M. S., Hung, H. M., Hogrefe, O., Frank, B., Rattigan, O. V., and Lin, Y. C.: Characterization of the sources and processes of organic and inorganic aerosols in New York city with a high-resolution time-of-flight aerosol mass apectrometer, Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 1581-1602, 10.5194/acp-11-1581-2011, 2011.

Takegawa, N., Miyazaki, Y., Kondo, Y., Komazaki, Y., Miyakawa, T., Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., Allan, J. D., and Weber, R. J.: Characterization of an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (AMS): Intercomparison with Other Aerosol Instruments, Aerosol Science and Technology, 39, 760-770, 10.1080/02786820500243404, 2005.

Takegawa, N., Miyakawa, T., Kondo, Y., Jimenez, J. L., Zhang, Q., Worsnop, D. R., and Fukuda, M.: Seasonal and diurnal variations of submicron organic aerosol in Tokyo observed using the Aerodyne aerosol mass spectrometer, Journal of Geophysical Research, 111, D11206, 10.1029/2005jd006515, 2006.

Tasdemir, Y. C., and Esen, F.: Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey, Atmospheric Research, 84, 1-12, 2007.

Tripathi, S. N., Dey, S., Tare, V., and Satheesh, S. K.: Aerosol black carbon radiative forcing at an industrial city in northern India, Geophysical Research Letters, 32, L08802, 10.1029/2005gl022515, 2005.

Tsapakis, M., and Stephanou, E. G.: Collection of gas and particle semi-volatile organic compounds: use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during high-volume air sampling, Atmospheric Environment, 37, 4935-4944, 2003.

Tsapakis, M., and Stephanou, E. G.: Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution, Environmental Pollution, 133, 147-156, 2005.

Turpin, B. J., and Lim, H.-J.: Species Contributions to $PM_{2.5}$ Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass, Aerosol Science and Technology, 35, 602-610, 10.1080/02786820119445, 2001.

Van Dingenen, R., Raes, F., Putaud, J.-P., Baltensperger, U., Charron, A., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.-C., Harrison, R. M., Hüglin, C., Jones, A. M., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Palmgren, F., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J. r., Brink, H. t., Tunved, P., Torseth, K., Wehner, B., Weingartner, E., Wiedensohler, A., and Wahlin, P.: A European aerosol phenomenology - 1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, Atmospheric Environment, 38, 2561-2577, 2004.

Vardar, N., Esen, F., and Tasdemir, Y. c.: Seasonal concentrations and partitioning of PAHs in a suburban site of Bursa, Turkey, Environmental Pollution, 155, 298-307, 2008.

Viana, M., Maenhaut, W., ten Brink, H. M., Chi, X., Weijers, E., Querol, X., Alastuey, A., Mikuska, P., and Vecera, Z.: Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities, Atmospheric Environment, 41, 5972-5983, 2007.

Virkkula, A., Mäkelä, T., Hillamo, R., Yli-Tuomi, T., Hirsikko, A., Hämeri, K., and Koponen, I. K.: A Simple Procedure for Correcting Loading Effects of Aethalometer Data, Journal of the Air & Waste Management Association, 57, 1214-1222, 10.3155/1047-3289.57.10.1214, 2007.

von der Weiden, S. L., Drewnick, F., and Borrmann, S.: Particle Loss Calculator - a new software tool for the assessment of the performance of aerosol inlet systems, Atmospheric Measurement and Techniques, 2, 479-494, 10.5194/amt-2-479-2009, 2009.

Wang, X., Cheng, H., Xu, X., Zhuang, G., and Zhao, C.: A wintertime study of polycyclic aromatic hydrocarbons in $PM_{2.5}$ and $PM_{2.5-10}$ in Beijing: Assessment of energy structure conversion, Journal of Hazardous Materials, 157, 47-56, 2008.

Weimer, S., Drewnick, F., Hogrefe, O., Schwab, J. J., Rhoads, K., Orsini, D., Canagaratna, M., Worsnop, D. R., and Demerjian, K. L.: Size-selective nonrefractory ambient aerosol measurements during the Particulate Matter Technology Assessment and Characterization Study - New York 2004 Winter Intensive in New York City, Journal of Geophysical Research, 111, D18305, 10.1029/2006jd007215, 2006.

Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., and Baltensperger, U.: Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers, Journal of Aerosol Science, 34, 1445-1463, 2003.

Xiang, Y., Delbarre, H., Sauvage, S., Léonardis, T., Fourmentin, M., Augustin, P., and Locoge, N.: Development of a methodology examining the behaviours of VOCs source apportionment with micro-meteorology analysis in an urban and industrial area, Environmental Pollution, 162, 15-28, 2012.

Yang, H., Yu, J. Z., Ho, S. S. H., Xu, J., Wu, W.-S., Wan, C. H., Wang, X., Wang, X., and Wang, L.: The chemical composition of inorganic and carbonaceous materials in $PM_{2.5}$ in Nanjing, China, Atmospheric Environment, 39, 3735-3749, 2005.

Zhang, Q., Jimenez, J. L., Worsnop, D. R., and Canagaratna, M.: A Case Study of Urban Particle Acidity and Its Influence on Secondary Organic Aerosol, Environmental Science & Technology, 41, 3213-3219, 10.1021/es061812j, 2007.

Zhang, X., Smith, K. A., Worsnop, D. R., Jimenez, J., Jayne, J. T., and Kolb, C. E.: A Numerical Characterization of Particle Beam Collimation by an Aerodynamic Lens-Nozzle System: Part I. An Individual Lens or Nozzle, Aerosol Science and Technology, 36, 617-631, 10.1080/02786820252883856, 2002.

Zhang, X., Smith, K. A., Worsnop, D. R., Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Kolb, C. E., Morris, J., and Davidovits, P.: Numerical Characterization of Particle Beam Collimation: Part II Integrated Aerodynamic-Lens-Nozzle System, Aerosol Science and Technology, 38, 619-638, 10.1080/02786820490479833, 2004.

Zorn, S. R., Drewnick, F., Schott, M., Hoffmann, T., and Borrmann, S.: Characterization of the South Atlantic marine boundary layer aerosol using an aerodyne aerosol mass spectrometer, Atmospheric Chemistry and Physics, 8, 4711-4728, 10.5194/acp-8-4711-2008, 2008.

2. Variabilités saisonnières

Nous nous sommes également intéressés à la variabilité saisonnière des espèces quantifiées lors des campagnes à partir des mesures différées (HAP, DCA, fractions carbonées de l'aérosol) et des mesures en temps réel (espèces majeures mesurées dans les NR-PM_1 et Black Carbon). Cette seconde partie se conclue par la présentation des profils granulométriques des NR-PM_1 et de ses principaux constituants.

2.1. Profils temporels de concentrations

2.1.1. Spéciation chimique des $PM_{2,5}$ collectées par filtration

Pour chaque famille chimique ciblée, les données sont présentées selon une structuration identique (respectée pour l'ensemble des paragraphes de ce chapitre) ; à savoir les résultats de la campagne hivernale puis estivale de Douai, et dans un second temps ceux de la campagne menée à Grande-Synthe en hiver puis en été.

2.1.1.1. Concentrations en HAP

La variabilité saisonnière des HAP présents dans les $PM_{2,5}$ collectés a déjà été en partie discutée dans le §3.4 de l'article soumis à ACP, et n'est donc pas reprise ici, seul les points supplémentaires seront abordés dans ce paragraphe. Pour chaque campagne, des profils de concentrations et de contributions des HAP individuels par rapport aux HAP totaux ont été tracés. Les contributions des HAP ont été calculées en utilisant le ratio de la moyenne de chaque HAP par rapport à la somme des HAP quantifiés pour chaque lot de prélèvement. La Figure 37 représente l'évolution des teneurs en HAP pour les 7 lots de filtres prélevés à Douai en hiver. Le lot 5 présente les concentrations les plus élevées en HAP totaux (34,8 ± 7,7 ng m^{-3}) tandis que le lot 1 présente les teneurs les plus faibles (3,6 ng m^{-3}, une seule mesure donc pas d'incertitude associée). Les concentrations moyennes en Benzo[a]pyrène (BaP) (1,41 ± 0,98 ng m^{-3}), seul HAP réglementé actuellement, dépassent la valeur cible moyenne annuelle de 1 ng m^{-3} (Directive 2004/107/CE) pour 3 lots (3, 5 et 6).

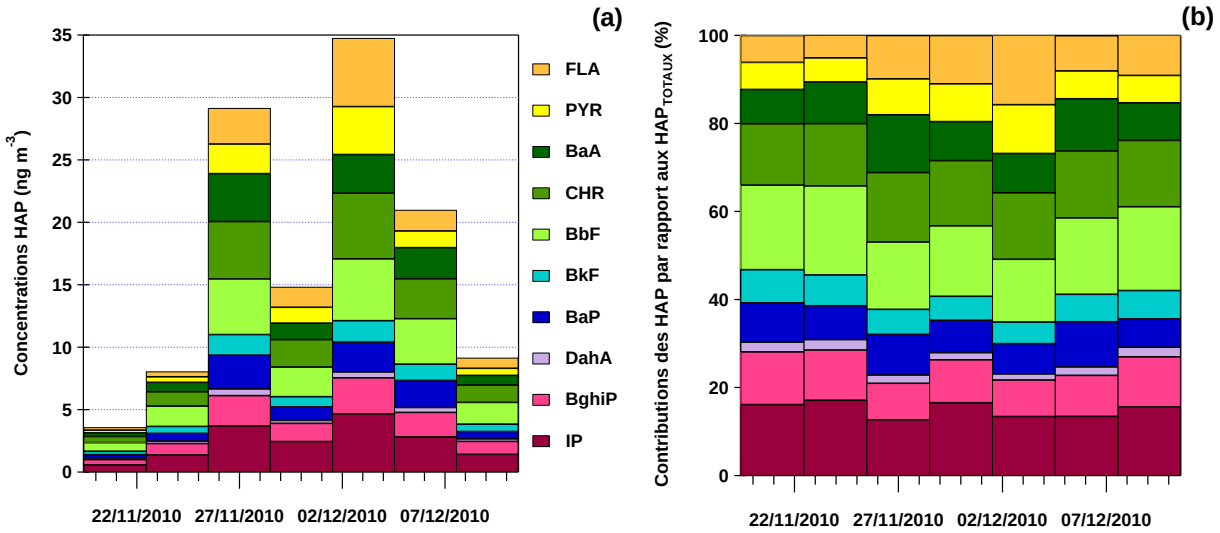


Figure 37 : Evolution temporelle des (a) concentrations et (b) contributions des HAP en phase particulaire dans les aérosols collectés pendant la campagne hivernale de Douai

Lors de la campagne estivale, les concentrations mesurées ont été relativement faibles pour les 8 premiers lots de filtres avant d'augmenter sensiblement pour les lots 9 et 10 (Figure 38). Les concentrations minimale et maximale en HAP ont été respectivement mesurées pour le lot 4 (0,23 ± 0,07 ng m^{-3}) et le lot 9 (1,28 ± 0,18 ng m^{-3}). Les contributions sont restées relativement constantes dans l'ensemble si on excepte le lot 10 qui a fortement été influencé par les variations du FLA. Les HAP comprenant 16 atomes de carbone (FLA et PYR) ont à nouveau montré la plus forte variabilité avec des coefficients de variation respectifs de 48% et 51%. Les contributions des HAP de plus haut poids moléculaire ont été relativement stables avec des coefficients de variation compris entre 19% pour le BaA et 27% pour le BghiP.

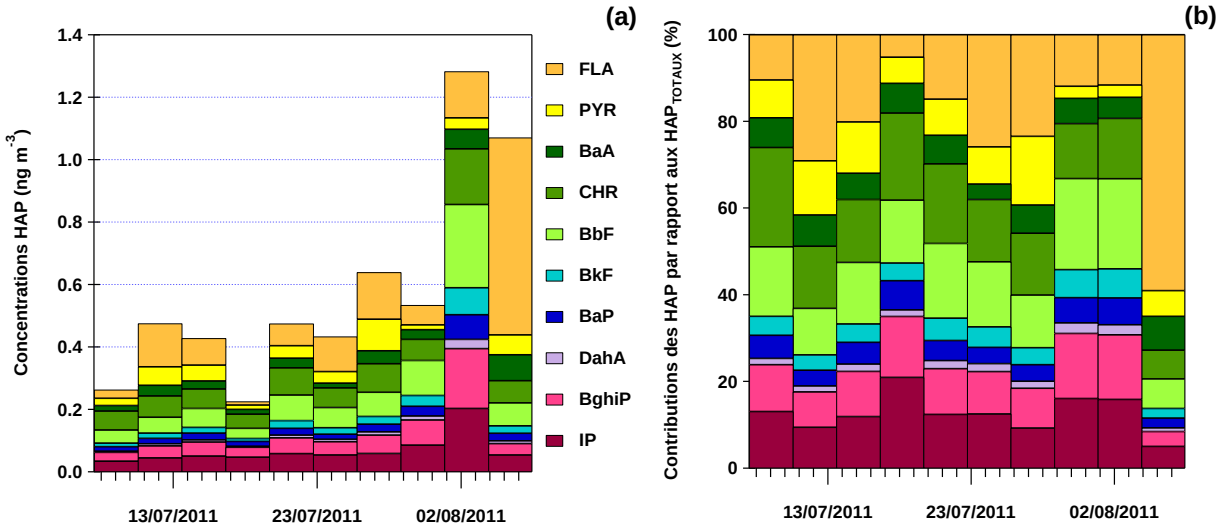


Figure 38 : Evolution temporelle des (a) concentrations et (b) contributions des HAP en phase particulaire dans les aérosols collectés pendant la campagne estivale de Douai

L'étude approfondie de l'impact potentiel du nouveau revêtement du toit sur les concentrations en HAP, présentée en Annexe 10, a révélé un effet négligeable du revêtement dans l'émission de HAP.

L'évolution des teneurs en HAP a également été étudiée pour les lots de filtres prélevés lors des campagnes de Grande-Synthe. Les résultats de la campagne hivernale sont présentés Figure 39. A partir du 8 février (lot 9), un filtre par jour a été collecté pour disposer d'un nombre suffisant de mesures en commun avec les autres instruments déployés comme l'AMS pour la comparaison des concentrations (cf. chapitre suivant).

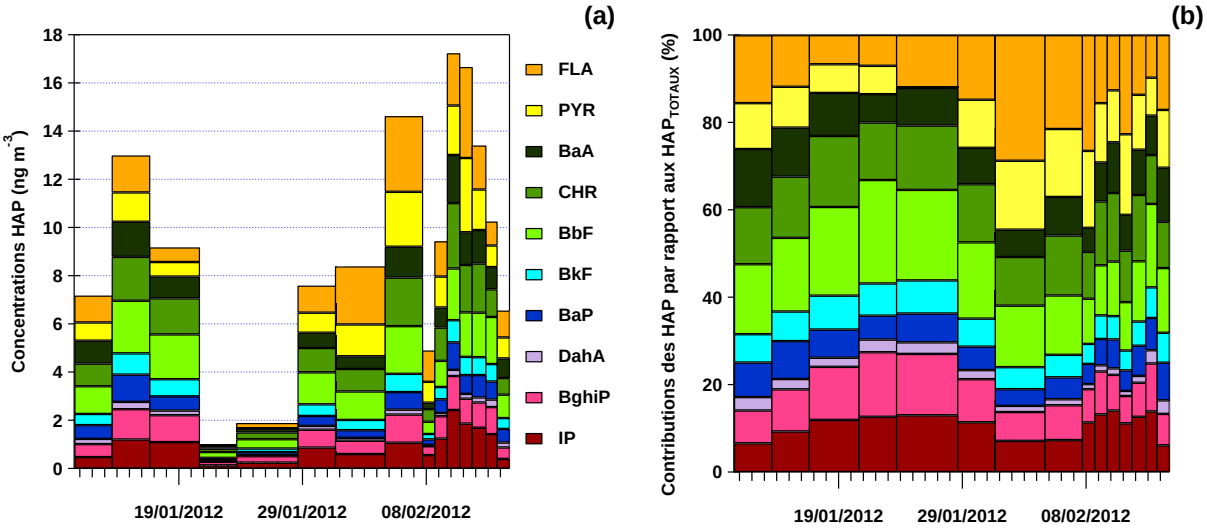


Figure 39 : Evolution temporelle des (a) concentrations et (b) contributions des HAP en phase particulaire dans les aérosols collectés pendant la campagne hivernale de Grande-Synthe

On observe une forte variabilité des concentrations en HAP au cours de la campagne avec des teneurs maximales de 17,2 ng m^{-3} pour le lot 11 et minimales de 1,03 ± 0,06 ng m^{-3} pour le lot 4. Le BaP a dépassé la valeur cible moyenne annuelle de 1 ng m^{-3} pour les lots 2 et 11 (1,13 et 1,14 ng m^{-3}, respectivement). Le CHR a montré la contribution la plus stable par rapport aux HAP totaux comme pour la campagne hivernale de Douai avec une variabilité de 14%. Identiquement à la campagne estivale de Douai, les HAP à 16 atomes de carbone ont montré le plus fort taux de variabilité avec des valeurs de 40% pour le FLA et 41% pour le PYR suivis du DahA avec 36%. Pour ce dernier, la variabilité peut s'expliquer par la faible contribution totale de ce HAP par rapport aux HAP totaux.

La Figure 40 représente la variabilité des HAP pendant la campagne estivale de Grande-Synthe. Le lot 1 présente les concentrations les plus élevées en HAP totaux (4,1 ± 0,5 ng m^{-3}) tandis que le lot 7 présente des teneurs 14 fois plus faibles (0,3 ± 0,1 ng m^{-3}). La

concentration moyenne en BaP (0,2 ± 0,5 ng m^{-3}) se situe sous la valeur cible moyenne annuelle de 1 ng m^{-3}, même si la concentration en BaP mesurée pour le lot 3 (1,4 ± 1,3 ng m^{-3}) dépasse la valeur cible, ce résultat étant à considérer avec prudence du fait de la forte variation observée entre réplicâts. Cette remarque vaut également pour la mesure du pyrène du lot 5.

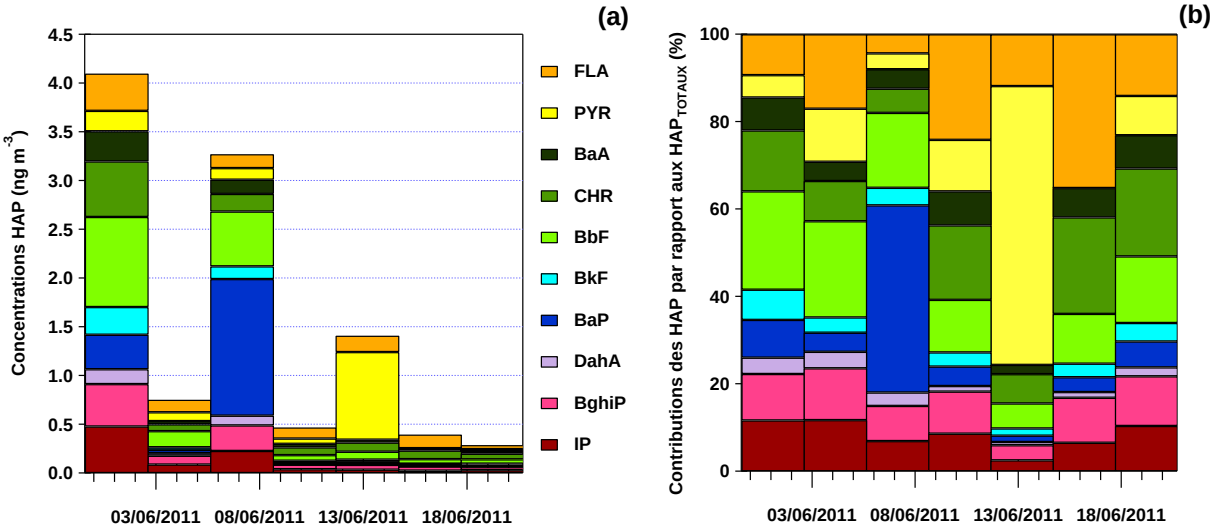


Figure 40 : Evolution temporelle des (a) concentrations et (b) contributions des HAP en phase particulaire dans les aérosols collectés pendant la campagne estivale de Grande-Synthe

Ces observations se traduisent par une forte contribution de ces composés par rapport aux HAP totaux comme le montre le profil de la phase particulaire. De plus, il apparaît difficile de conclure sur la variabilité des contributions en HAP compte tenu des faibles concentrations mesurées en été. En effet, nous observons des coefficients de variation supérieurs à 20% pour l'ensemble des HAP étudiés. Le BghiP, HAP le plus lourd, a montré le coefficient de variation le plus faible avec 23%.

2.1.1.2. Concentrations en diacides carboxyliques (DCA)

De manière identique aux HAP, nous avons tracé les évolutions temporelles des DCA pour les 4 campagnes de mesures. La Figure 41 présente l'évolution des teneurs en DCA pour les 7 lots de filtres prélevés à Douai en hiver. Le lot 5 présente les concentrations les plus élevées en diacides totaux (94,5 ± 13,3 ng m^{-3}) tandis que le lot 1 présente des teneurs environ 3 fois plus faibles (35,2 ng m^{-3}). Les diacides DCA-C_4 + iC_4, DCA-Ph et DCA-C_9 sont les diacides majoritaires et représentent environ 50% des diacides totaux mesurés et ce pour l'ensemble des lots prélevés. La contribution de chaque DCA est restée relativement constante pendant la campagne de mesures sauf pour certains DCA à chaînes carbonées

comprenant moins de 7 atomes de carbone qui ont montré des coefficients de variation relativement élevés du fait notamment des faibles concentrations mesurées dans certains lots. Les DCA les plus abondants (DCA-C_4 + iC_4, DCA-Ph et DCA-C_9) ont montré des coefficients de variation de 13%, 21% et 12% respectivement.

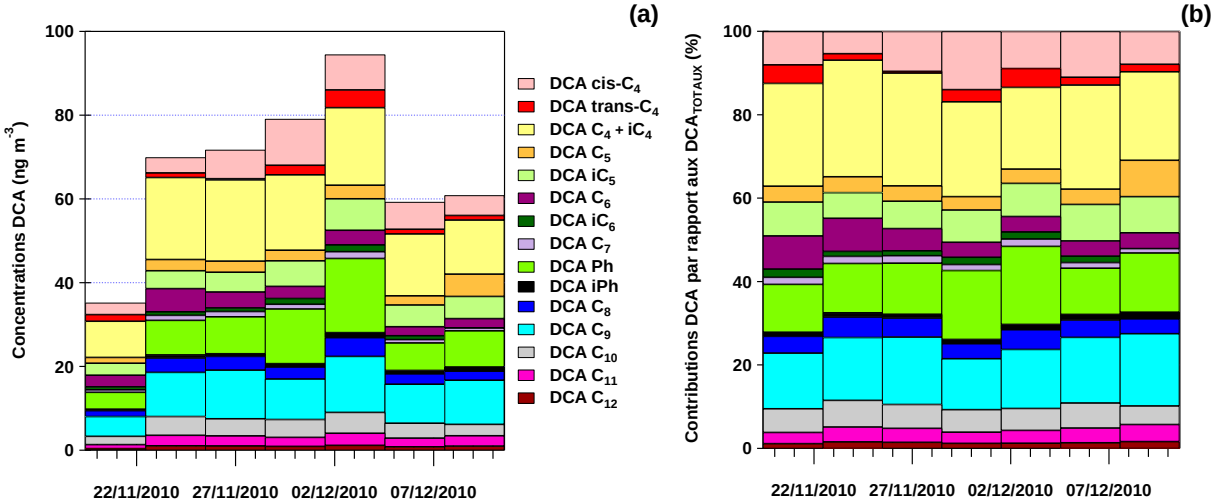


Figure 41 : Evolution temporelle des (a) concentrations et (b) contributions des DCA en phase particulaire dans les aérosols collectés pendant la campagne hivernale de Douai

La campagne estivale de Douai a mis en évidence une variabilité significative des concentrations en DCA (Figure 42).

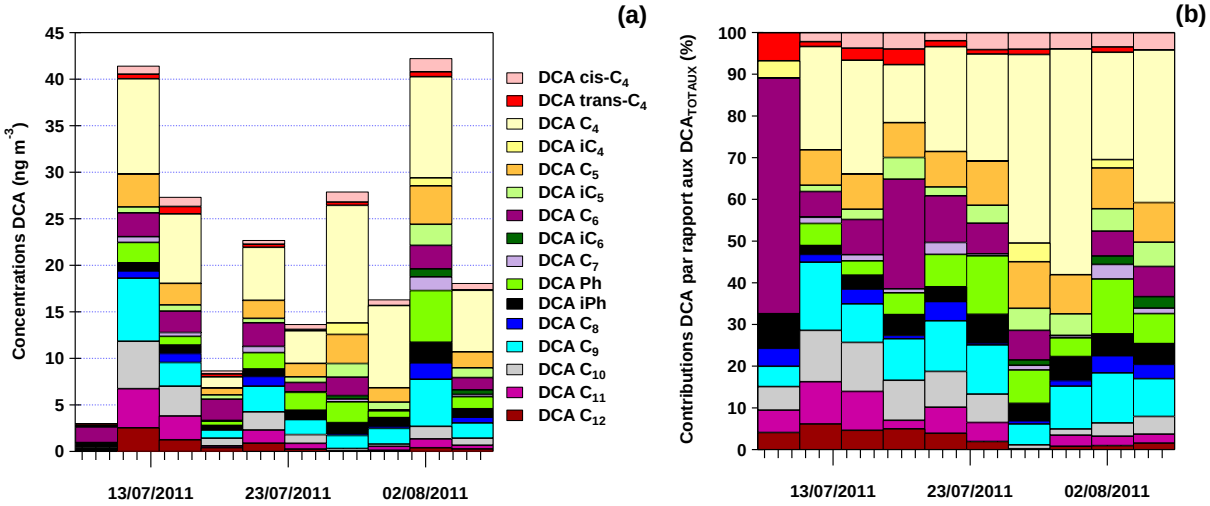


Figure 42 : Evolution temporelle des (a) concentrations et (b) contributions des DCA en phase particulaire dans les aérosols collectés pendant la campagne estivale de Douai

Les lots 2 et 9 ont montré les concentrations les plus élevées en DCA totaux avec des valeurs légèrement supérieures à 40 µg m^{-3} tandis que la valeur minimale a été observée pour le lot 1 avec une concentration inférieure d'un facteur 20. Ce lot ainsi que le lot 4 (second lot le moins concentré) sont caractérisés par une contribution anormalement forte du DCA-C_{11} par rapport à la concentration totale en diacides (57 et 26%, respectivement) malgré des

niveaux de concentrations dans la gamme des valeurs obtenues pour les autres lots de filtres. Dans les autres cas, le DCA-C_4 a été le DCA le plus abondant avec une contribution qui a varié entre 25 et 54%. Les concentrations totales en DCA quantifiés à partir des prélèvements du toit et du parking ont également été comparées. Malgré un coefficient de corrélation relativement satisfaisant des concentrations totales en DCA et une pente proche de l'unité, une dispersion des points relativement importante a été observée pour certains DCA individuels. L'ensemble des résultats est présenté et discuté en Annexe 11.

Identiquement à la campagne précédente, l'évolution temporelle des concentrations en DCA mesurées à partir des lots de filtres prélevés à Grande-Synthe en hiver a montré une variabilité importante des concentrations (Figure 43). Une concentration maximale de 173 ng m^{-3}, deux fois supérieure à celle relevée à Douai en hiver, a été relevée pour le lot 3 avant de décroître très rapidement au lot suivant. Le minimum (20,4 ng m^{-3}) a été relevé pour le dernier lot prélevé.

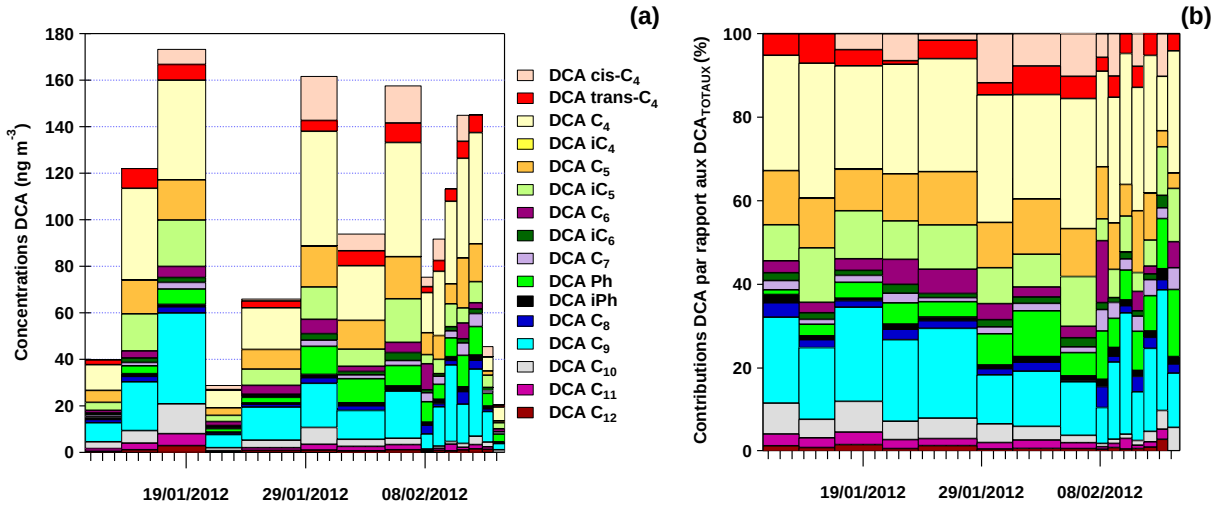


Figure 43 : Evolution temporelle des (a) concentrations et (b) contributions des DCA en phase particulaire dans les aérosols collectés pendant la campagne hivernale de Grande-Synthe

Comme pour la campagne hivernale de Douai, le DCA-C_4 a été le plus abondant pour l'ensemble des lots de filtres prélevés et le plus stable dans le temps avec un coefficient de variation de 18%, suivi du DCA-C_9. Les DCA-C_4 et DCA-C_9 ont respectivement contribué entre 13 et 33 % et entre 9 et 29% des concentrations totales en diacides.

Les résultats de l'analyse différée réalisée à partir des 7 lots de filtres prélevés à Grande-Synthe en été ont montré une variabilité moins importante des concentrations en DCA en été qu'en hiver comme l'illustre l'évolution temporelle présentée Figure 44. Une tendance

similaire avait été également remarquée sur le site urbain de Douai. Les lots 1 et 3 correspondent aux lots les plus chargés en diacides totaux avec des concentrations relevées proches de 70 ng m^{-3} comparativement au lot 4 qui présente des teneurs 2 fois plus faibles que celles du lot 1 (35,3 ± 9,2 ng m^{-3}). Les diacides DCA-C_4, -C_9, -C_{10} et -C_{11} sont les diacides majoritaires et représentent environ 65% des diacides totaux mesurés et ce pour l'ensemble des lots prélevés. Le DCA-C_4 et le DCA-C_9 ont déjà été identifiés parmi les DCA majoritaires lors de la campagne hivernale de Douai et dans de nombreuses autres études (Hsieh et al., 2007 ; Ho et al., 2007). A contrario, le DCA-C_{10} et le DCA-C_{11} n'avaient pas présenté de contributions significatives lors des études menées précédemment. Ici, leurs contributions respectives ont représenté jusqu'à 15% et 14% de la masse totale de diacides.

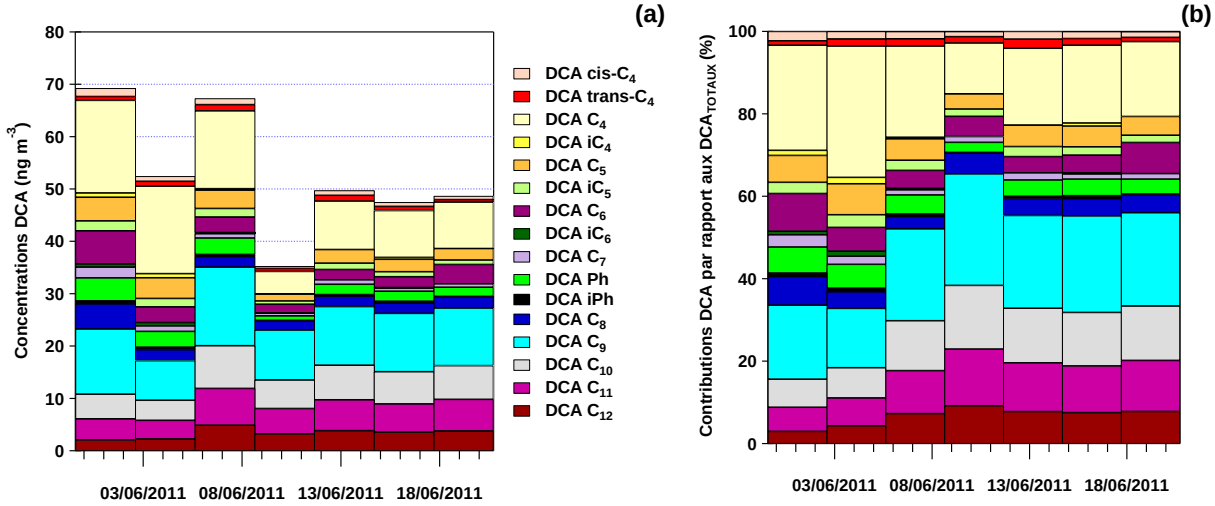


Figure 44 : Evolution temporelle des (a) concentrations et (b) contributions des DCA en phase particulaire dans les aérosols collectés pendant la campagne estivale de Grande-Synthe

La contribution de chaque DCA est restée relativement constante pour les lots 3, 5, 6 et 7 tandis que les lots 1, 2 et 4 ont montré une variabilité plus importante en termes de composition. De ce fait, les coefficients de variation des DCA ont atteint des pourcentages supérieurs à 30% au cours de la campagne. Cette observation doit être toutefois modérée compte tenu des faibles concentrations mesurées pour une grande partie des DCA (concentrations maximales inférieures à 2,1 ng m^{-3} pour les DCA cis-C_4, trans-C_4, iC_4, iC_5, iC_6, iC_7 et iPh). Parmi les DCA les plus abondants, seul le DCA-C_9 a montré un coefficient de variation inférieur à 20%.

2.1.1.3. Analyses EC/OC

La caractérisation de la composition chimique des $PM_{2,5}$ prélevées à Douai pendant la campagne hivernale a été complétée par l'analyse des fractions carbonées des aérosols collectés. La Figure 45 représente l'évolution temporelle de OC et EC. Le carbone organique représente la fraction majoritaire (moyenne : 84 ± 9% ; 77 – 93%) du carbone total des aérosols collectés. Aucune variation importante de EC n'a été observée pendant la campagne (EC_{max} = 2,01 ± 0,01 µgC m^{-3}). Les plus fortes concentrations de OC ont été observées pour le lot 5 (10,3 ± 0,3 µgC m^{-3}), pour lequel les concentrations maximales en $PM_{2,5}$ ont également été mesurées, de même que les teneurs maximales des autres composés ciblés (HAP et DCA) présents dans la matière organique de l'aérosol. De façon identique, le minimum de $PM_{2,5}$ coïncide avec le minimum de OC (2,7 ± 0,1 µgC m^{-3}).

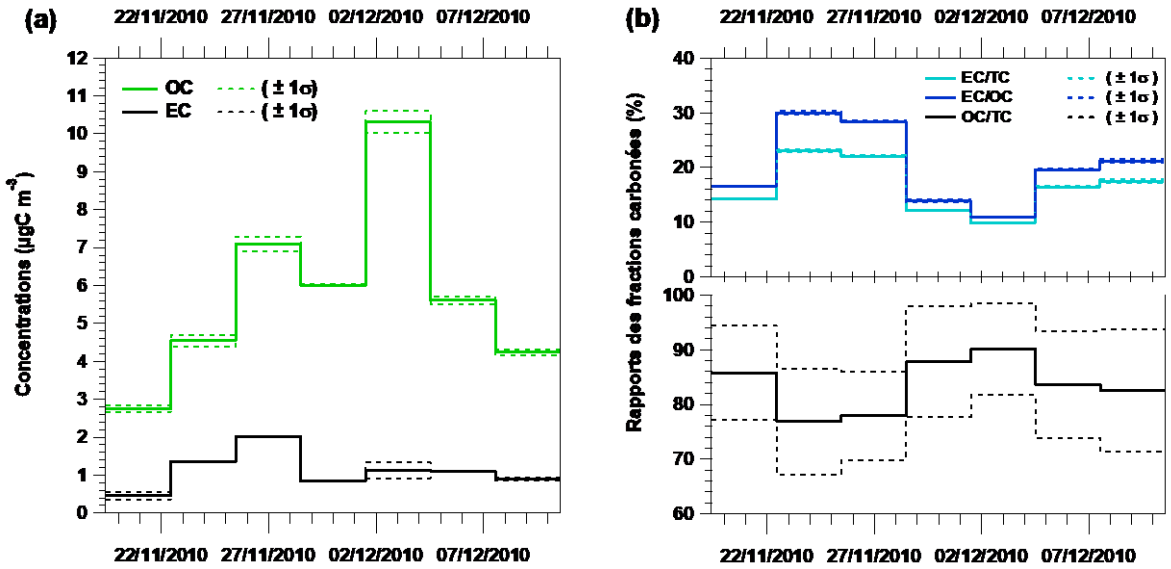


Figure 45 : Evolution temporelle des (a) concentrations en OC et EC et des (b) rapports des fractions carbonées des aérosols collectés pendant la campagne hivernale de Douai

La Figure 46 représente l'évolution temporelle de OC et de EC mesurés pendant la campagne estivale de mesures de Douai. La plus forte concentration de OC a été observée pour le lot 9 (5,61 ± 0,20 µgC m^{-3}). Ce lot a également présenté les concentrations maximales en $PM_{2,5}$, en HAP et en DCA. La fraction EC n'a représenté qu'un faible pourcentage du carbone total. La concentration maximale en EC mesurée a été de 0,92 ± 0,03 µgC m^{-3}. Le carbone organique représente 82 ± 3% (78 – 86%) du carbone total soit la même proportion qu'en hiver. L'évolution temporelle des ratios EC/TC, EC/OC et OC/TC du parking a montré des variations respectives de 16,6%, 20,1% et 35,5% probablement liée aux émissions locales des gaz d'échappements des véhicules stationnés non loin du préleveur. Les ratios EC/TC ont varié entre 14 et 22%. La comparaison des concentrations des fractions carbonées mesurées

sur le toit et le parking ont montré des différences significatives de teneurs qui sont détaillées en Annexe 12.

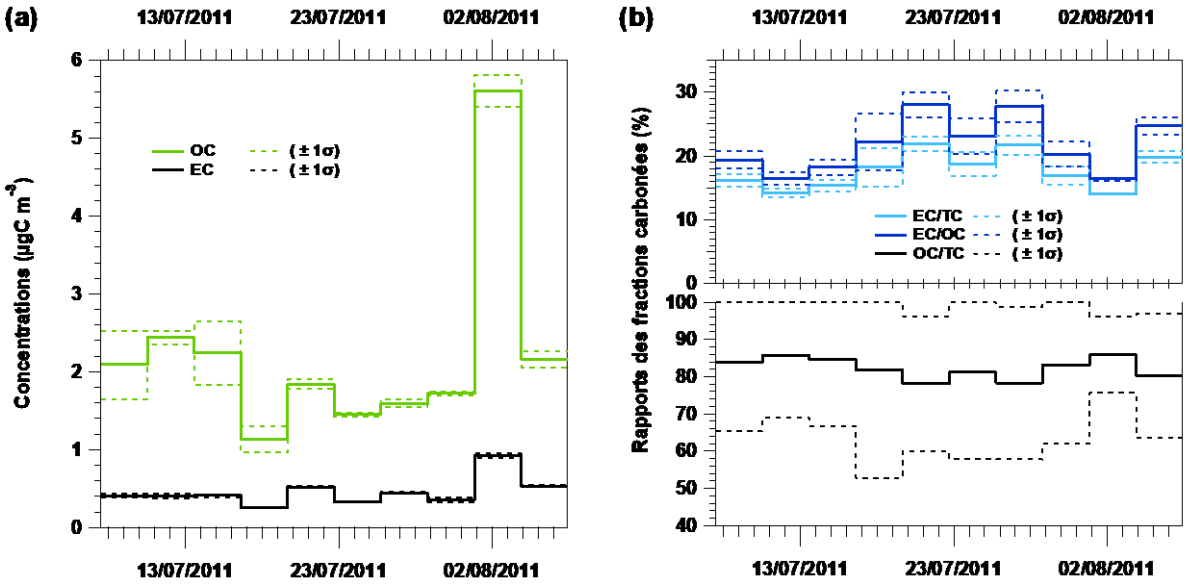


Figure 46 : Evolution temporelle des (a) concentrations en OC et EC et des (b) rapports des fractions carbonées des aérosols collectés pendant la campagne estivale de Douai

A Grande-Synthe, l'évolution temporelle des concentrations hivernales en OC et EC s'est caractérisée par un pic de concentration (32,5 µgC m^{-3}) dû à un artéfact de prélèvement provenant d'une fuite d'huile de la pompe d'un préleveur situé sur le toit du site atelier (Figure 47). Les données correspondant à cet événement ont été invalidées de même que celles relatives au 1er lot de filtres prélevés (lot 0), exclu pour les raisons invoquées dans les paragraphes précédents. Ces deux événements sont représentés à titre indicatif pour justifier les périodes de données manquantes des autres appareils mais n'ont pas été pris en compte dans le calcul de la concentration moyenne. Une forte variabilité des concentrations a été observée. Les lots 8 et 11 ont présentés des valeurs de OC supérieures à 10 µgC m^{-3} (10,5 et 10,8 µgC m^{-3} respectivement) tandis que les lots 2, 5, 6, 15 et 16 n'ont pas excédé 3 µgC m^{-3}. Les valeurs de EC sont restées inférieures à 1,5 µgC m^{-3} (lot 3. La contribution la plus forte de EC par rapport à TC a été de 37% pour le lot 5 tandis que la contribution la plus faible a été déterminée pour le lot 7 où EC a seulement représenté 8% du carbone total. La variation importante des contributions marque la présence de sources d'émissions locales différentes sur une période conséquente ou apportées par des masses d'air spécifiques tandis qu'un profil de contribution constant sera assimilable aux émissions continues d'une ou plusieurs sources.

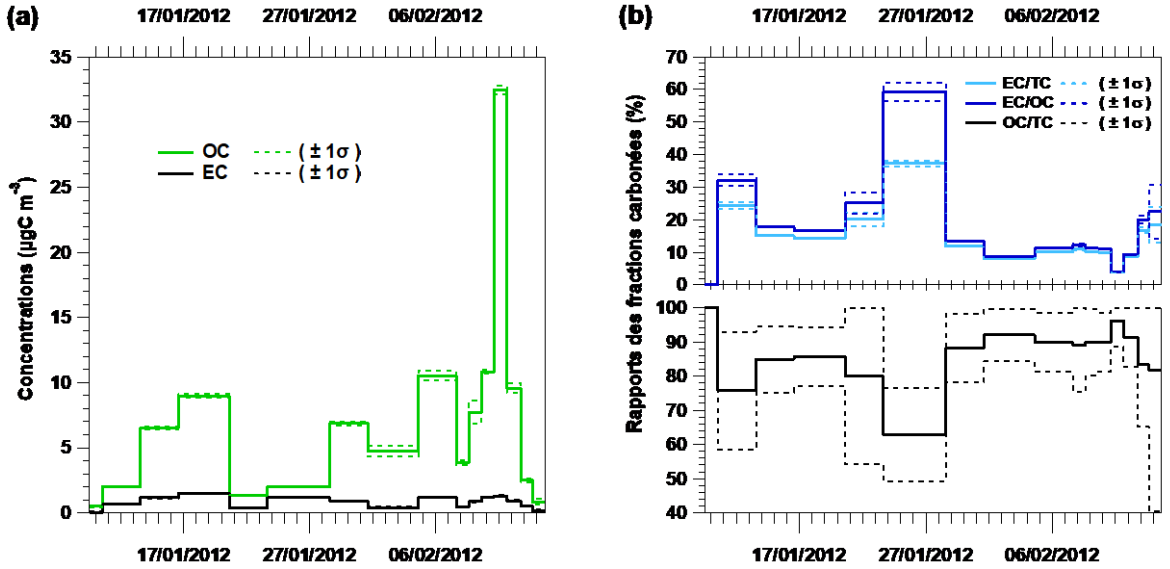


Figure 47 : Evolution temporelle des (a) concentrations en OC et EC et des (b) rapports des fractions carbonées des aérosols collectés sur le site atelier de Grande-Synthe pendant la campagne hivernale

La Figure 48 représente l'évolution temporelle de OC et de EC à Grande-Synthe en été. Une 1ère observation montre que le carbone organique représente la fraction majoritaire du carbone total des aérosols collectés. Le début de la campagne (lot 1) a présenté les plus fortes concentrations de OC (2,88 ± 0,43 µgC m^{-3}). Ce lot correspond également aux teneurs maximales mesurées en diacides mais aucune corrélation n'a toutefois été observée avec les $PM_{2,5}$ contrairement à ce qui avait été observé à Douai pour la période estivale.

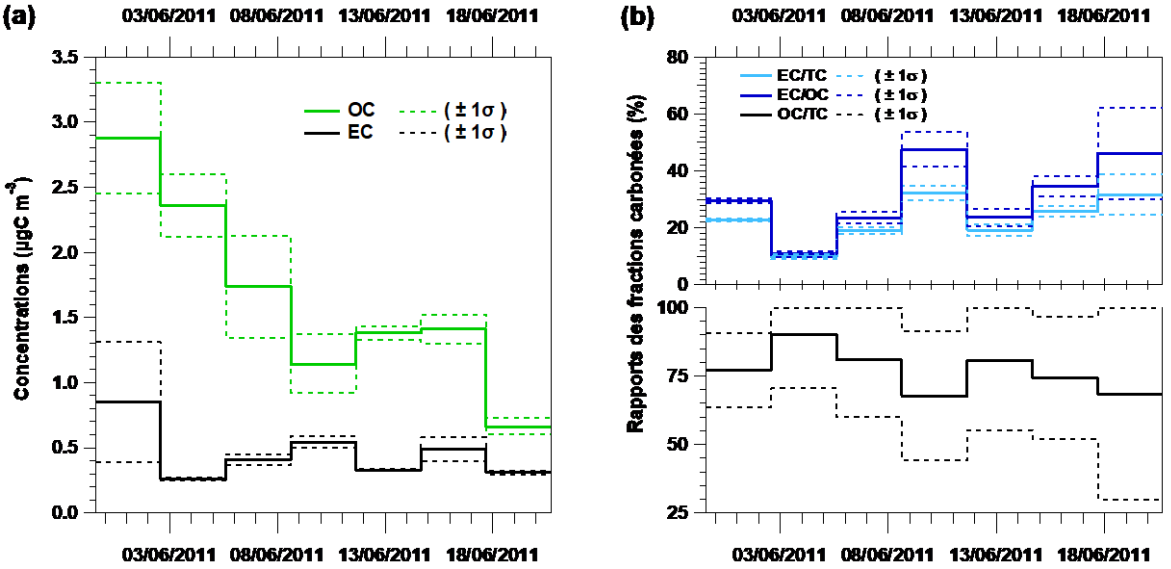


Figure 48 : Evolution temporelle des (a) concentrations en OC et EC et des (b) rapports des fractions carbonées des aérosols collectés sur le site atelier de Grande-Synthe pendant la campagne estivale

Les concentrations maximales mesurées en EC ont été de 0,46 ± 0,10 µgC m^{-3}. La fraction EC n'a représenté qu'un faible pourcentage du carbone total. Les concentrations en

OC ont été en moyenne 4,0 ± 2,4 fois plus élevées que les teneurs en EC (2,1 pour le lot 4 ; 9,2 pour le lot 2) représentant 77 ± 8 % (68 – 90 %) de TC.

Enfin, les concentrations des fractions carbonées de l'aérosol mesurées lors des campagnes de mesures sont représentatives des valeurs mesurées ponctuellement au cours de cette thèse à Douai comme illustré en Annexe 13, qui met en évidence un ratio OC/TC sur ce site.

2.1.2. Mesures en temps réel en relation avec les données gaz et particules

Afin de confronter les résultats AMS avec les autres polluants, un travail préparatoire a consisté à comparer et valider les concentrations des polluants particulaires mesurés par la station ATMO Nord – Pas-de-Calais située à Douai Theuriet et le site de Dorignies, en ce qui concerne le site de Douai, et Grande-Synthe, Cappelle-la-Grande, Mardyck, Malo-les-Bains, Saint-Pol-sur-Mer en ce qui concerne Grande-Synthe.

Les concentrations moyennes horaires en particules mesurées sur les deux sites de Douai pendant la campagne hivernale de mesures sont comparées Figure 49. Les résultats montrent des concentrations en PM sensiblement similaires (pentes proches de 1) et de très bonnes corrélations ($r^2 > 0,91$). Les données ATMO ont donc été utilisées dans le cadre de notre étude, le site récepteur de notre campagne de mesures se situant entre ces deux stations. Il est intéressant de noter que la fraction PM_1 a représenté environ 94% des $PM_{2,5}$ pendant cette campagne, elles-mêmes contribuant pour plus de 90% des PM_{10}.

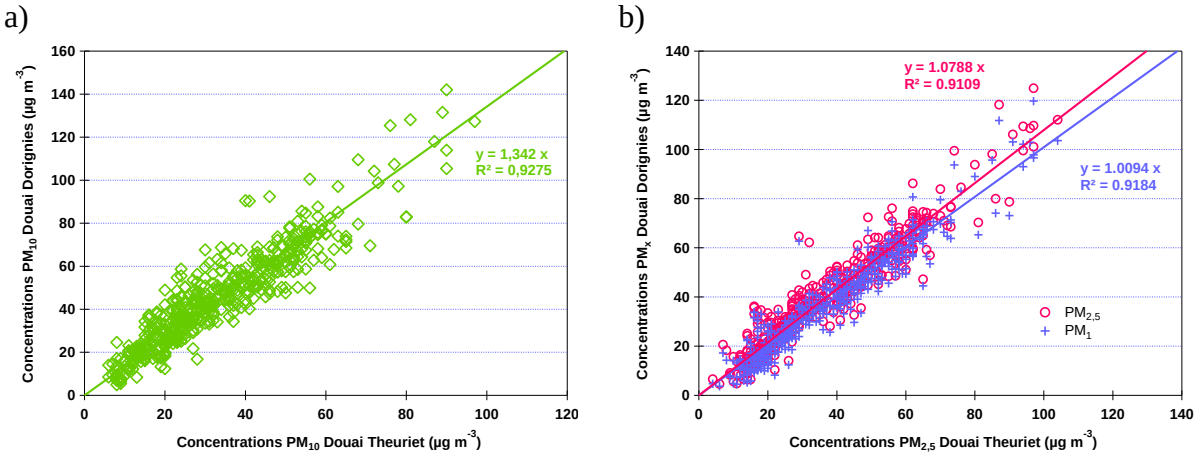


Figure 49 : Comparaison des concentrations horaires moyennes en PM_{10} et $PM_{2,5}$ relevées par la station ATMO Nord – Pas-de-Calais implantée à Douai Theuriet par rapport aux concentrations en (a) PM_{10}, (b) $PM_{2,5}$ et PM_1 mesurées à Douai Dorignies pendant la campagne hivernale

Suite à ce travail, nous avons examiné la variabilité saisonnière (i) des aérosols submicroniques non réfractaires et de leurs principaux composants chimiques mesurés par AMS en lien avec les paramètres météorologiques, (ii) des mesures de BC et (iii) des

polluants gazeux et particulaires. Avant de décrire individuellement chaque campagne de mesures, quelques généralités observées pour l'ensemble des campagnes sont exposées.

De manière générale, les paramètres météorologiques (température et humidité relative) ont été fortement anti-corrélés en raison des processus atmosphériques. Un ensoleillement plus important combiné à des émissions importantes de polluants primaires a pour effet d'augmenter les niveaux de concentrations d'ozone en été. Ce phénomène a été fortement mis en évidence pendant les campagnes estivales avec des productions importantes d'ozone en journée causées par la photochimie et qui s'est traduit par de fortes anti-corrélations avec les NO_X. En effet, l'élévation des températures liée à un ensoleillement plus intense en été conduit à une production d'ozone troposphérique dans l'atmosphère à partir des oxydes d'azote (NO et NO_2) *via* le cycle de Leighton :

R_1 : $NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O(^3P)$ $\lambda < 420$ nm

R_2 : $O(^3P) + O_2 \rightarrow O_3$

R_3 : $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$

De plus, NO est converti en NO_2 en présence des radicaux peroxyles RO_2 et HO_2, très réactifs et issus de l'oxydation de COV, sans consommer d'ozone selon les réactions R_4 et R_5 suivantes :

R_4 : $NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$

R_5 : $NO + RO_2 \rightarrow NO_2 + RO$

Ces réactions se matérialisent par la forte anti-corrélation de l'ozone avec NO et NO_2, eux-mêmes présentant des profils très fortement corrélés.

Les évolutions temporelles des campagnes hivernale et estivale de Douai et de Grande-Synthe sont présentées successivement en Figure 50, Figure 51, Figure 52 et Figure 53 et chacune des campagnes est traitée de manière indépendante.

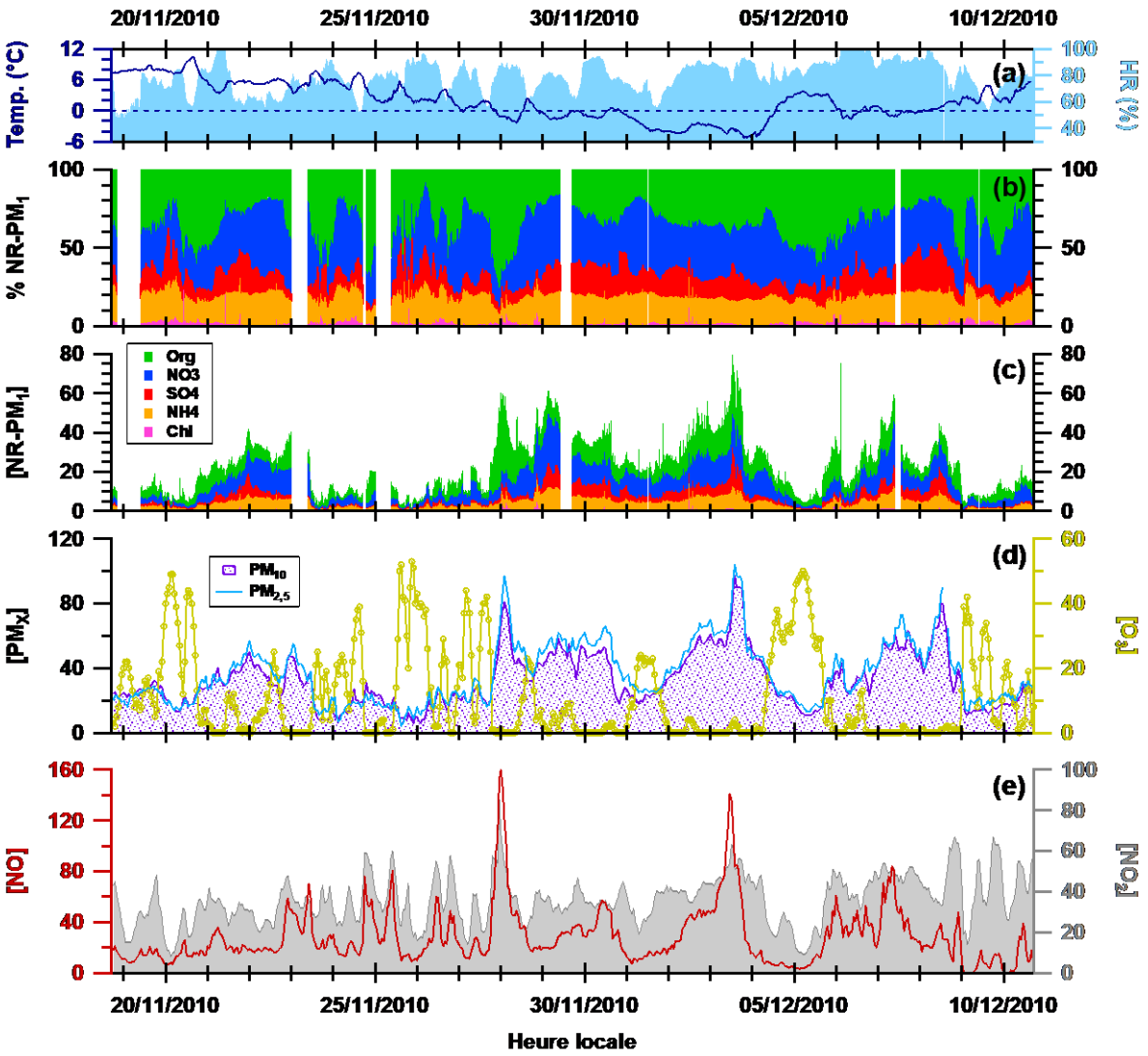


Figure 50 : Evolution temporelle de (a) la température et de l'humidité relative, (b) la contribution des espèces majeures (organiques, nitrates, sulfates, ammoniums, chlorures) des aérosols submicroniques non-réfractaires par rapport à la masse totale (en %) ainsi que des concentrations en µg m^{-3} (c) de ces espèces, (d) des $PM_{2,5}$, PM_{10}, et O_3 et (e) des oxydes d'azote NO et NO_2 pendant la campagne hivernale de Douai

A Douai, les concentrations hivernales mesurées en O_3, NO et NO_2 sont restées relativement faibles pendant la campagne avec des concentrations moyennes respectives de 11 ± 14, 28 ± 23 et 36 ± 12 µg m^{-3}. Cependant, on peut distinguer deux pics importants de concentrations de NO le 27/11 à 23h (160 µg m^{-3}) et le 03/12 à 10h (141 µg m^{-3}). Ces pics sont corrélés à une augmentation des concentrations en NO_2 (86 µg m^{-3}) et en particules, contrairement au 08/12 (13h) qui présente un pic de PM non corrélé à NO ni à NO_2. De manière générale, les $PM_{2,5}$ et PM_{10} ainsi que les aérosols submicroniques non réfractaires ont présenté des profils temporels très similaires et ont atteint des concentrations élevées avec une concentration maximale en $PM_{2,5}$ enregistrée le 03/12 à 13h (104 µg m^{-3}). Il est intéressant de noter que cette date correspond également à la période de la campagne où les températures

enregistrées étaient minimales, ce qui laisse supposer que ce pic de concentration est dû à une contribution conjuguée des émissions liées au chauffage domestique et aux activités de transport. Les pics de concentrations des espèces majeures des NR-PM_1 observés sur ce graphique sont caractérisés par l'augmentation d'une ou de plusieurs espèces chimiques. Par exemple, le pic de concentration du 27/11 est identifiable à une hausse des concentrations des composés organiques se traduisant par une forte augmentation de la contribution des organiques par rapport à la masse totale (78%) tandis que le pic de concentration observé le 03/12 est dû à l'augmentation conjuguée des espèces majeures présentes dans les aérosols collectés ne modifiant pas significativement la composition chimique des aérosols. De plus, la date où se situent le pic d'organiques et le pic de nitrates qui le suit immédiatement correspond à l'augmentation des concentrations en particules et en NO ce qui laisse supposer que NO a pu réagir avec des composés organiques pour former des nitrates présents en phase particulaire par des phénomènes de condensation favorisés par les températures relativement froides. Cette hypothèse n'a cependant pas été validée par l'analyse des spectres haute résolution de l'AMS où la présence d'organonitrates n'a pas été décelée.

Afin de toujours mieux caractériser la composition physico-chimique des aérosols prélevés sur le site urbain de fond de Douai, un Aéthalomètre a été déployé en été pour la mesure des composés réfractaires (BC) en complément de la fraction non-réfractaire mesurée (AMS). Ces données sont également renseignées pour les deux campagnes de Grande-Synthe. En été, les mesures en PM_{10} n'ont pas été effectuées par le réseau de surveillance pour la période relative à la campagne de mesures. Les concentrations en $PM_{2,5}$ sont restées relativement constantes (C_{moy} = 20 ± 10 µg m^{-3}) exceptées pour le 03/08 à 11h où un pic de concentration maximale de 97 µg m^{-3} a été observé. Cet épisode fait suite à la concentration maximale en NO_2 mesurée (57 µg m^{-3}) et se situe entre les deux périodes maximales de concentrations en ozone. La concentration moyenne en ozone est toutefois restée relativement faible (47 ± 24 µg m^{-3}). De même, la concentration maximale en ozone enregistrée (117 µg m^{-3} le 03/08 à 19h) n'a pas dépassé le seuil d'information pour la population (180 µg m^{-3} sur 1h).

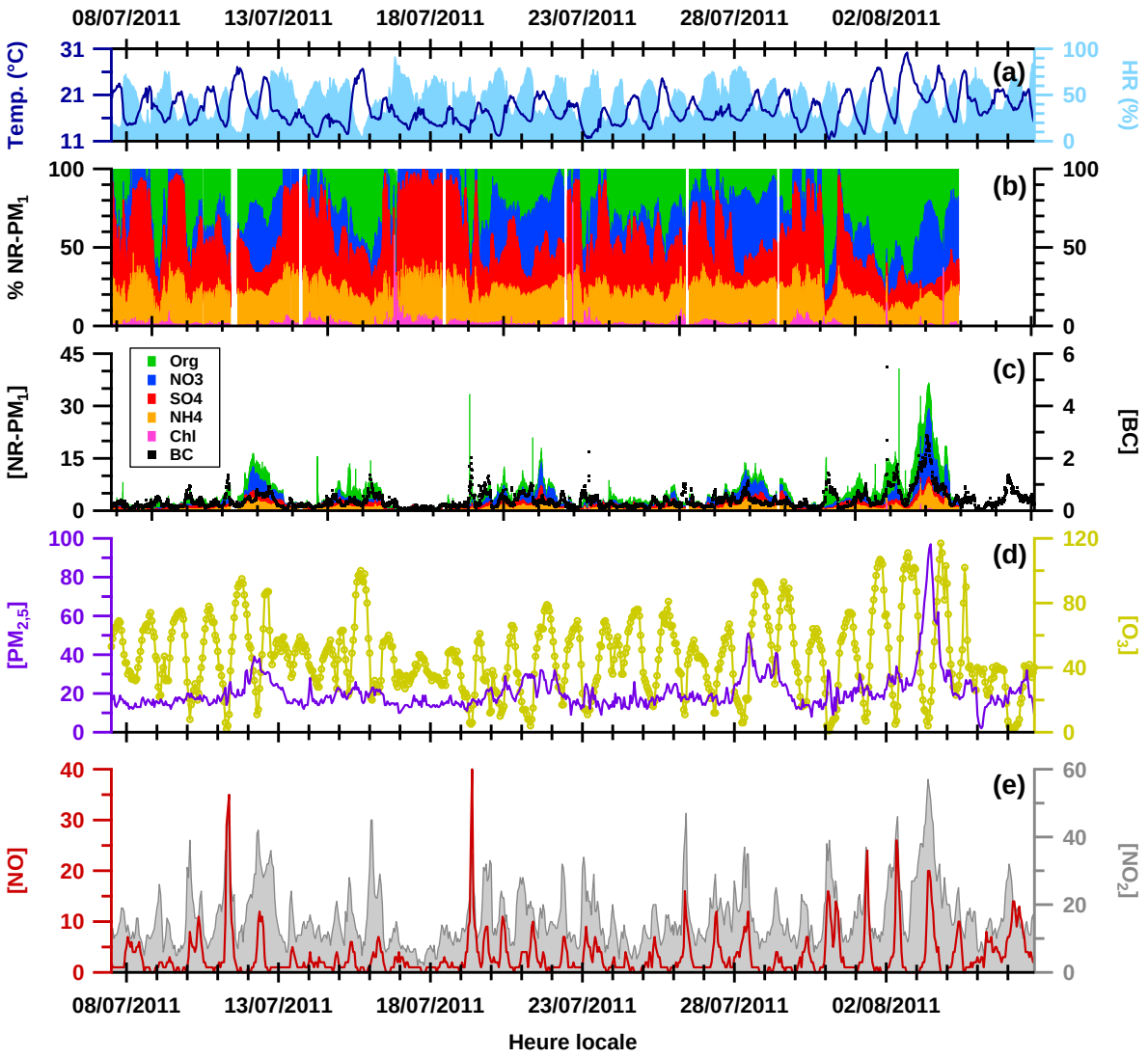


Figure 51 : Evolution temporelle de (a) la température et de l'humidité relative, (b) la contribution des espèces majeures (organiques, nitrates, sulfates, ammoniums, chlorures) des aérosols submicroniques non-réfractaires par rapport à la masse totale (en %) ainsi que des concentrations en µg m^{-3} (c) de ces espèces, (d) des $PM_{2,5}$, PM_{10}, et O_3 et (e) des oxydes d'azote NO et NO_2 pendant la campagne estivale de Douai

Les concentrations en NO et NO_2 mesurées ont été quasi-nulles pendant la campagne avec des concentrations moyennes respectives de 3 ± 4 µg m^{-3} et 16 ± 9 µg m^{-3} mais ont cependant suivies des variations cycliques identiques avec des maxima généralement observés le matin comme le prouvent les deux pics de concentrations de NO observés le 11/07 à 08h (35 µg m^{-3}) et le 19/07 à 08h (40 µg m^{-3}). Toutefois, ces pics sont 4 fois moins intenses que ceux mesurés pendant la campagne hivernale.

Avant de présenter les résultats des campagnes réalisées à Grande-Synthe, l'attention du lecteur est portée sur la présence de zones vertes sur les Figure 52 et Figure 53 correspondant aux directions de vents 270°–60°N et couvrant le secteur industriel et une

petite partie de la banlieue dunkerquoise (nord de la commune de Grande-Synthe et commune de Fort Mardyck). L'observation des données hivernales de Grande-Synthe a mis en évidence une variabilité temporelle significative des concentrations avec un bruit de fond relativement élevé. Les concentrations en PM_{10} ont été relativement importantes (46 ± 16 µg m^{-3}) avec des pics de concentrations atteignant les 100 µg m^{-3} (102 µg m^{-3} le 31/01 à 10h) et des dépassements réguliers de la valeur limite en moyenne journalière (50 µg m^{-3}) qui ne doit pas être dépassée plus de 35 jours par an. Les concentrations en NO, NO_2, SO_2 et CO ont respectivement été de 11 ± 14, 37 ± 16, 6 ± 6 µg m^{-3}, et 0,4 ± 0,2 mg m^{-3}. La concentration maximale en NO (103 µg m^{-3} le 02/06 à 20h) a coïncidé avec celle de NO_2 (90 µg m^{-3}). CO, gaz traceur de la combustion d'énergie fossile, a également montré une concentration maximale de 0,9 mg m^{-3} à cette heure, suivi d'un maximum de concentration en $PM_{2,5}$ décalé de 4 heures. La valeur maximale de SO_2 n'a pas été corrélée avec les autres espèces et a atteint 30 µg m^{-3} le 11/02 à 12h. Les concentrations en BC ont montré une variabilité importante avec des pics de concentrations principalement observés le matin et en soirée, caractéristiques d'émissions locales primaires liées au trafic ou au chauffage. Cette observation justifie la présence d'un maximum de concentration le 06/02 à 18h55, heure de pointe du trafic, qui coïncide avec les concentrations maximales des gaz cités précédemment, de la masse totale de NR-PM_1 (77,4 µg m^{-3}) et d'organiques (44,2 µg m^{-3}). Il est intéressant de noter que ces concentrations maximales se sont établies lors d'un basculement des masses d'air. Globalement, les concentrations en aérosols submicroniques ont parfaitement suivi l'évolution des teneurs des autres fractions particulaires. Cependant, certains épisodes distinctifs ont été mis en évidence par l'AMS mais pas par les stations de surveillance du réseau ATMO comme l'épisode de sulfate daté du 13/02 entre 22h et minuit se traduisant par une brutale modification de la composition chimique des particules. Pour cette période, SO_4^{2-} a contribué pour 75% de la masse totale des NR-PM_1 Cet événement associé à une forte acidité des particules (cf. article 1) n'a pas fait pas suite à une augmentation du SO_2 ni d'aucune autre espèce gazeuse ou particulaire, ce qui pourrait signifier que SO_2 a rapidement réagi pour former SO_4^{2-}. Les mécanismes de formation de SO_4^{2-} particulaires à partir de SO_2 gazeux ont été décrits par Talbot et al. (2007) à partir de mesures de gaz effectuées sur la zone de Dunkerque principalement lors d'épisodes de brises de mer et seront précisés en §2.2.2. La période suivant cet épisode s'est caractérisée par une forte variabilité de la composition chimique des NR-PM_1 principalement liée à la baisse conjuguée des concentrations en polluants gazeux et particulaires observée à partir du 13/02. La contribution en NO_3^- a fluctué cycliquement avec des ratios par rapport à la masse totale plus élevés le jour définissant un

coefficient de variation de 33% soit du même ordre de grandeur que celui des organiques (35%).

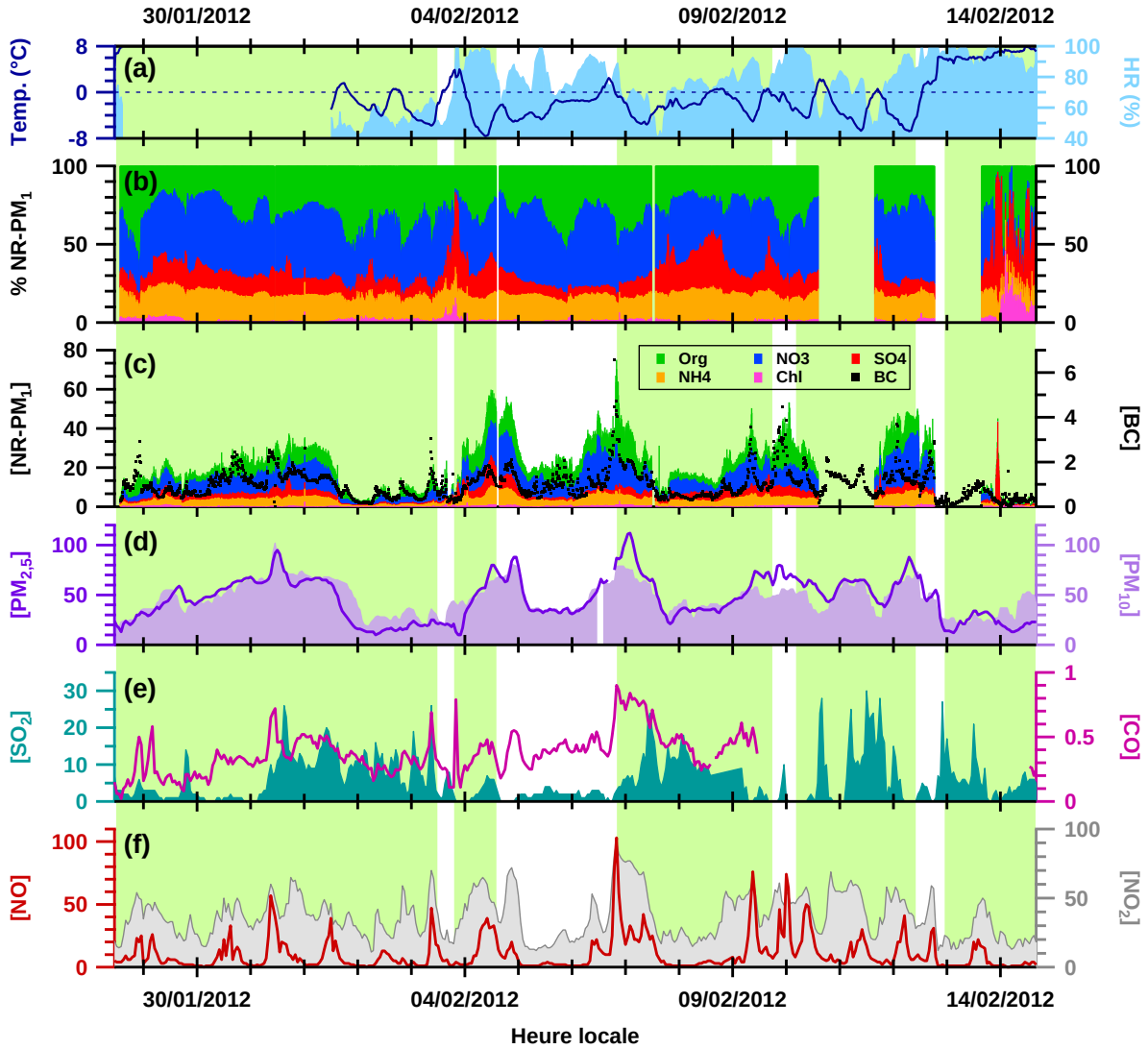


Figure 52 : Evolution temporelle de (a) la température et de l'humidité relative, (b) la contribution des espèces majeures (organiques, nitrates, sulfates, ammoniums, chlorures) des aérosols submicroniques non-réfractaires par rapport à la masse totale (en %) ainsi que des concentrations en µg m^{-3} (c) de ces espèces et du BC, (d) des $PM_{2,5}$ et PM_{10}, (e) de SO_2 et CO (en mg m^{-3}) et (f) des oxydes d'azote NO et NO_2 pendant la campagne hivernale de Grande-Synthe

Durant la campagne estivale de mesures, seule une période située en début de campagne a montré des concentrations significatives en polluants gazeux. Les concentrations mesurées en NO et NO_2 ont été inférieures aux teneurs hivernales mais du même ordre de grandeur que celles mesurées à Douai en été avec des concentrations moyennes respectives de 5 ± 15 µg m^{-3} et 16 ± 15 µg m^{-3}. Les concentrations maximales en gaz polluants NO, NO_2, SO_2 et CO, mesurées le 03/06 ont été respectivement de 100, 81, 158 µg m^{-3} et 6,4 mg m^{-3}. Toutefois, les pics mesurés de NO ont été 4 fois moins intenses que ceux enregistrés pendant

la campagne hivernale. Cette période correspond également au pic maximal de concentration de PM_{10} (80 µg m^{-3}) observé le 03/06 à 19h. Les concentrations en PM_{10} sont restées relativement constantes (21 ± 11 µg m^{-3}) et deux fois moins importantes que les teneurs hivernales. Au regard des directions de vents, cette période correspond à des vents issus de masses d'air océaniques ayant survolé les zones industrielles. La relation entre l'origine des masses d'air et les concentrations en polluants sera étudiée de manière plus détaillée dans le chapitre V du manuscrit. Malheureusement, l'AMS n'a pas enregistré de données pendant cette période en raison de problèmes instrumentaux évoqués dans le chapitre précédent. Les concentrations totales en aérosols submicroniques ont été faibles en moyenne (2,04 µg m^{-3}) avec quelques augmentations notables de concentrations jusqu'à l'obtention d'un maximum le 07/06 à 07h30. Lors de cet événement, la composition chimique des NR-PM_1 a sensiblement varié avec une contribution de NO_3^- avoisinant 50 % de la masse totale soit une augmentation de 42% comparativement à la contribution moyenne pendant la campagne. De plus, on peut souligner qu'une hausse de la contribution en SO_4^{2-} associée à une augmentation des teneurs ambiantes en SO_2 a été remarquée lors de la dernière période de masses d'air ayant survolé le secteur industriel. Cette observation est cependant moins marquée que celle de la campagne hivernale avec des concentrations plus faibles et n'a pas été mise en évidence par l'étude de neutralisation de SO_4^{2-} et NO_3^- par NH_4^+ (cf. article 1). Sur la période commune de mesures de l'AMS et de l'Aéthalomètre, une concentration plus élevée de BC (1,59 µg m^{-3}) a été identifiée le 10/06 à 9h25, concomitante avec l'augmentation des niveaux de NO_2 mais pas des PM contrairement à ce qui avait été observé en hiver. Le début de la campagne a montré deux épisodes de concentrations plus élevées que la moyenne le 01/06 à 16h50 (1,82 µg m^{-3}) et le 02/06 à 6h05 avec une concentration en BC maximale mesurée de 3,17 µg m^{-3}. Le premier pic révèle des profils temporels similaires à NO et NO_2 contrairement au second épisode où aucune corrélation n'a été observée ce qui laisse supposer une émission locale primaire. L'ensemble des observations a donc permis de mettre en évidence la capacité des industries à impacter de façon significative les zones d'exposition des populations dans le cas de masses d'air océaniques en accord avec de précédentes études (Rimetz-Planchon et al., 2008 ; Roukos et al., 2009). A contrario, les polluants ont été dispersés avec des vents issus de masses d'air continentales notamment lorsque les vents mesurés soufflaient à des vitesses supérieures à 60 km h^{-1}.

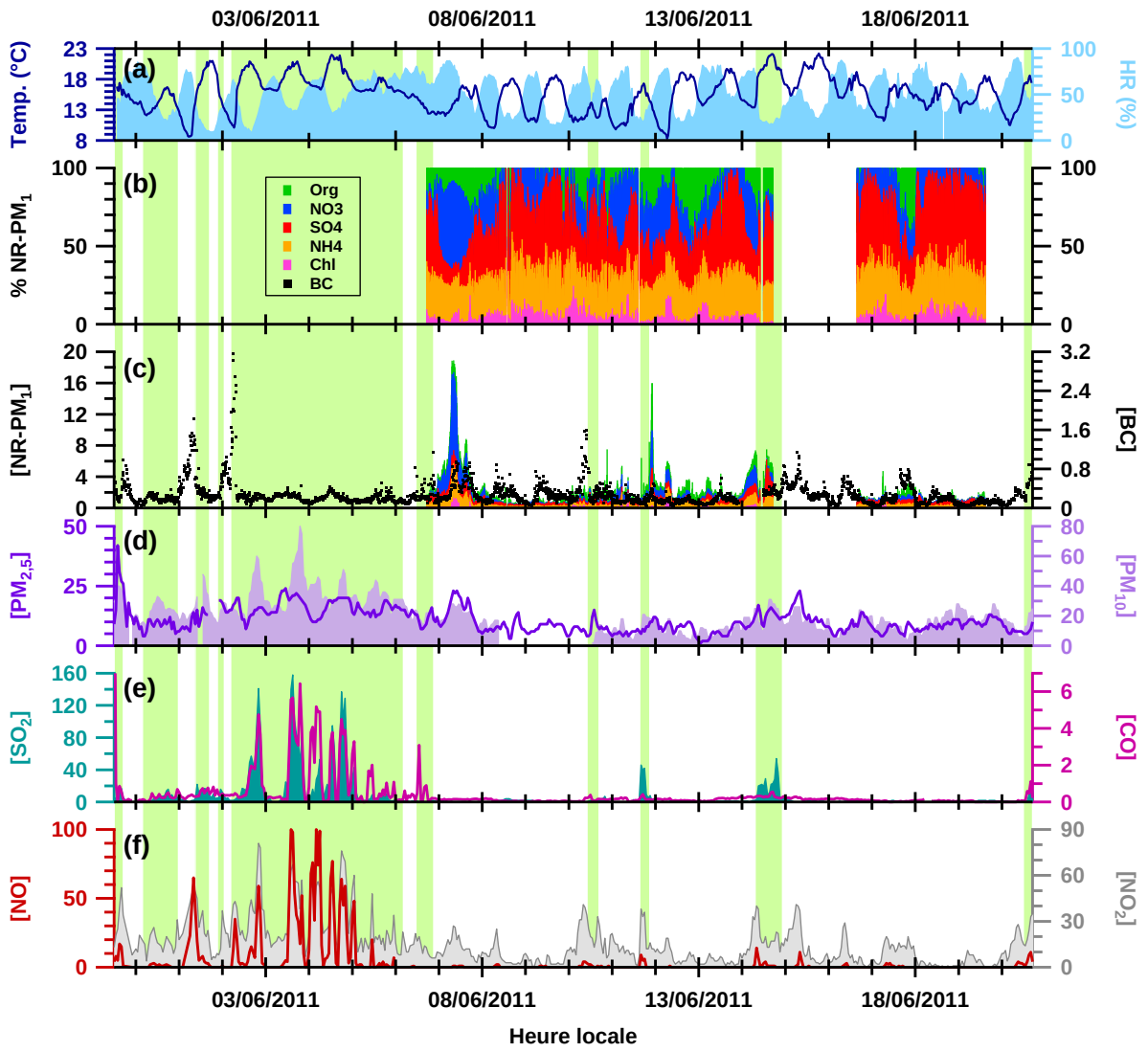


Figure 53 : Evolution temporelle de (a) la température et de l'humidité relative, (b) la contribution des espèces majeures (organiques, nitrates, sulfates, ammoniums, chlorures) des aérosols submicroniques non-réfractaires par rapport à la masse totale (en %) ainsi que des concentrations en µg m^{-3} (c) de ces espèces et du BC, (d) des $PM_{2,5}$ et PM_{10}, (e) de SO_2 et CO (en mg m^{-3}) et (f) des oxydes d'azote NO et NO_2 pendant la campagne estivale de Grande-Synthe

Enfin, les augmentations des concentrations en espèces gazeuses et particulaires citées ci-avant ont montré un lien étroit avec les lots de filtres les plus concentrés. Par exemple, les concentrations élevées en organiques mesurées par l'AMS dans les NR-PM_1 se situent pendant les périodes d'échantillonnage des lots de filtres qui ont présenté les teneurs les plus élevées en HAP et DCA et en carbone organique pour l'ensemble des campagnes. Une certaine homogénéité de ces familles chimiques dans la composition chimique moyenne de la fraction organique des aérosols collectés est ainsi envisagée sur les zones d'étude mais aussi de manière plus large à une échelle régionale.

2.2. Profils granulométriques

Les profils temporels des concentrations totales en aérosols submicroniques non réfractaires et de ses espèces majeures sont représentés en fonction du diamètre aérodynamique (D_{va}). Les bandes blanches verticales correspondent aux périodes d'acquisitions de blancs de mesures, de calibration de l'appareil (IE), de données exclues ou à la vérification des paramètres d'acquisition.

2.2.1. Profil granulométrique de l'aérosol total

Nous avons jugé intéressant d'illustrer le profil granulométrique de l'aérosol total pour les campagnes hivernales de Douai (Figure 54a) et de Grande-Synthe (Figure 54b) car il a été montré que le mode fin de l'aérosol a été favorisé par rapport aux domaines de taille plus importants à Douai contrairement à Grande-Synthe où le ratio NR-PM_1/$PM_{2.5}$ a représenté un faible pourcentage. Les modes sont relativement identiques entre les sites et constants dans le temps avec des modes centrés vers 400-600 nm à Douai soit du même ordre qu'à Grande-Synthe avec des concentrations maximales généralement centrées autour de 400-500 nm, et correspondent également aux concentrations totales mesurées les plus élevées. Cependant, l'évolution du diamètre granulométrique moyen à Grande-Synthe a balayé une gamme de taille plus importante comprise entre 200 et 800 nm ce qui suggère la présence d'aérosols de taille plus élevée. Les campagnes estivales présentent des profils similaires. Aucune concentration significative n'a été mesurée au-delà de la gamme de taille 300 – 900 nm. Ceci peut en partie s'expliquer par le fait que l'efficacité de collecte diminue quand on se rapproche des bornes du domaine de taille fixé par l'instrument. De plus, on peut noter que les concentrations maximales correspondent aux pics de concentrations des particules ($PM_{2,5}$, PM_{10}) mesurées par ATMO Nord–Pas de Calais ainsi qu'aux teneurs les plus élevées en HAP, DCA et OC déterminés pour les lots 3, 5 et 7.

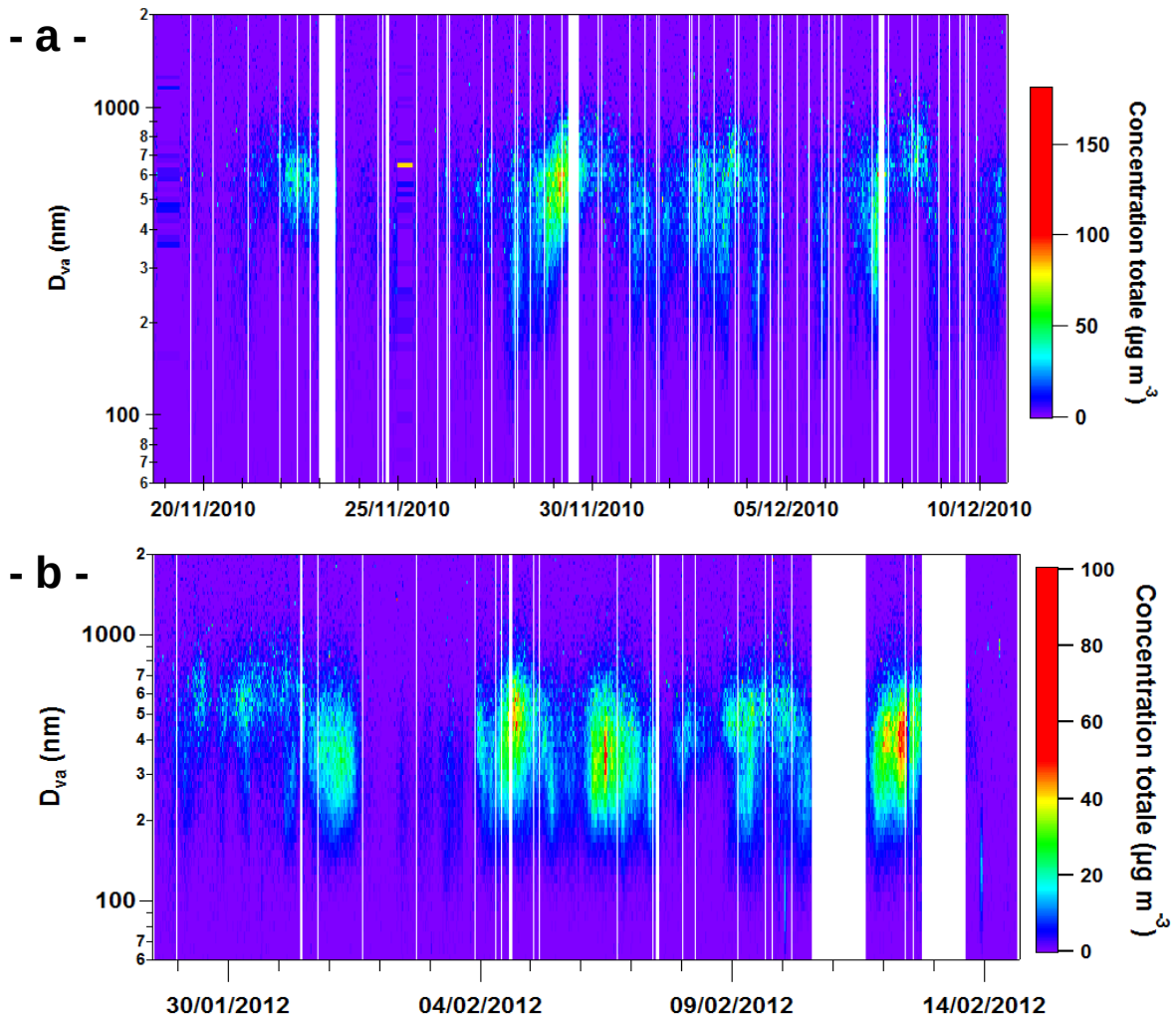


Figure 54 : Evolution temporelle du diamètre aérodynamique des aérosols collectés pendant la campagne hivernale de (a) Douai et (b) Grande-Synthe et concentrations totales associées

2.2.2. Profils granulométriques par espèces

Nous avons ensuite examiné les profils granulométriques individuels des espèces majeures présentes dans les NR-PM_1. La campagne hivernale de Grande-Synthe, où des augmentations significatives spécifiques à certains polluants comme les sulfates ont été observées, a été retenue comme illustration (Figure 55). Les évolutions temporelles montrent une homogénéité des profils de concentrations des espèces majeures entre elles ainsi qu'avec la concentration totale en aérosols submicroniques avec une hausse conjuguée des concentrations excepté pour les chlorures où compte tenu des faibles teneurs mesurées aucune tendance n'a pu être observée. Toutefois, les sulfates ont brièvement présenté une forte variabilité en fin de campagne (14/02) avec une baisse significative du diamètre granulométrique moyen vers 100-200 nm également caractérisée par une importante augmentation des concentrations.

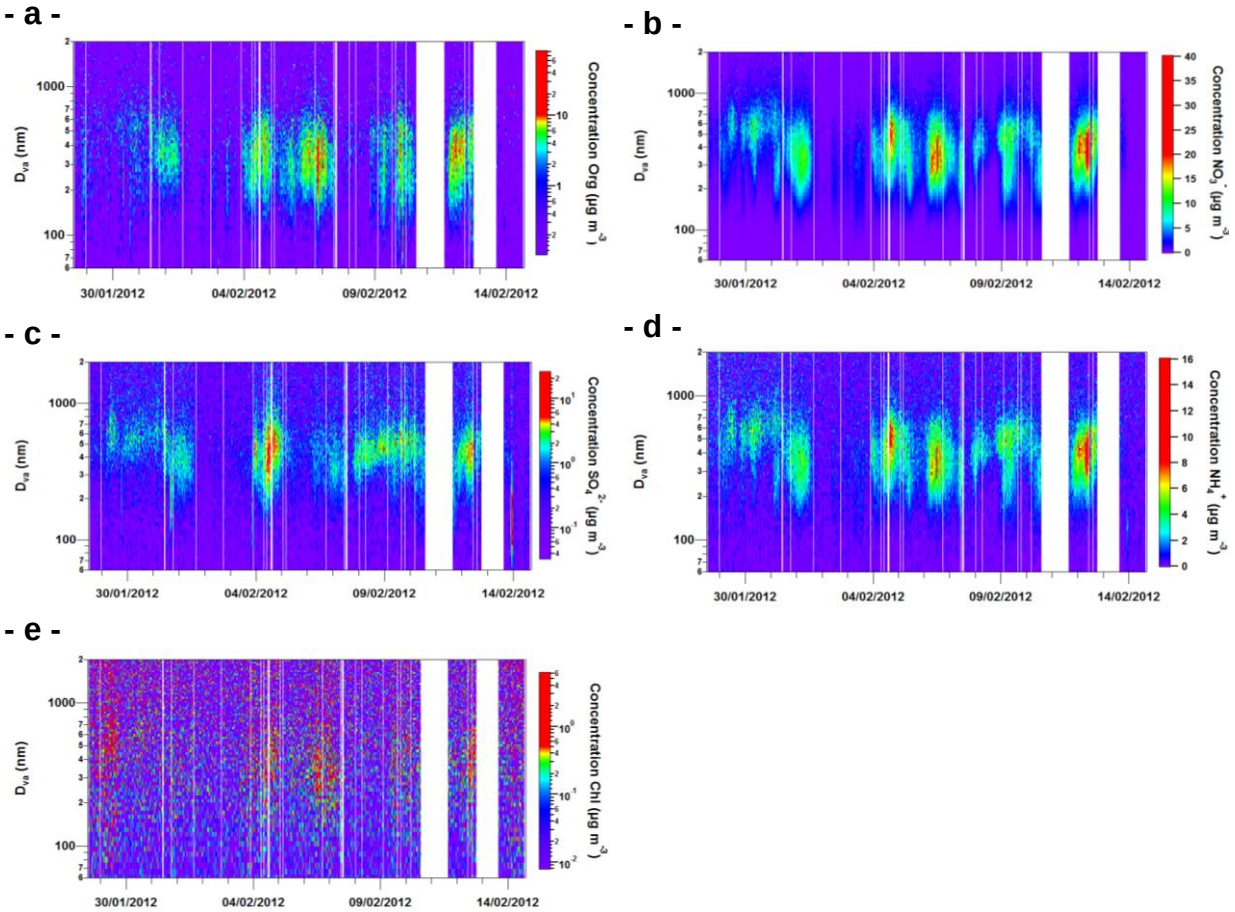


Figure 55 : Evolution temporelle du diamètre moyen et de la concentration des (a) organiques, (b) nitrates, (c) sulfates, (d) ammoniums et (e) chlorures à Grande-Synthe en hiver

Ce phénomène s'explique par une rapide conversion du SO_2 gazeux en sulfates particulaires selon les réactions suivantes :

$$R_6 : OH_{(g)} + SO_{2\,(g)} + M_{(g)} \rightarrow HSO_{3\,(g)}^{-} + M_{(g)}$$

$$R_7 : HSO_{3\,(g)}^{-} + O_{2\,(g)} \rightarrow SO_{3\,(g)} + HO_{2\,(g)}$$

$$R_8 : SO_{3\,(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow H_2SO_{4\,(g)}$$

où $M_{(g)}$ est une molécule de $N_{2\,(g)}$ ou $O_{2\,(g)}$.

De par sa faible pression de vapeur saturante, H_2SO_4 peut alors facilement condenser à la surface des particules pour former des sulfates particulaires. Du fait de la présence d'eau dans les mécanismes réactionnels, il a été démontré que le taux de conversion de SO_2 en sulfates particulaires est favorisé par une humidité relative élevée (Khoder et al., 2002) comme ce fut le cas pendant cette période de la campagne. Ces mesures concordent avec la présence de particules acides qui avait été précédemment observée.

Selon Talbot et al. (2007b), il a été notifié le rôle important des éléments métalliques tels que Fe ou Mn comme catalyseurs de la réaction d'oxydation par $O_{2\,(g)}$ (R_7), pour lesquels des concentrations importantes générées par les industries présentes dans la zone urbano-

industrielle (Arcelor Mittal ou Vale Manganèse France par exemple) ont été observées dans de nombreuses études ces dernières années (Flament et al., 2008 ; Choël et al., 2009 ; Alleman et al., 2010 ; Marris et al., 2012). Au final, la gamme de taille des sulfates particulaires observée pendant cette période est supérieure au diamètre de nucléation des particules mais est inférieure aux particules vieillies chimiquement, laissant entrevoir un grossissement partiel des particules pendant leur transport entre les émetteurs industriels et le site récepteur.

3. Variabilités hebdomadaires

Les variabilités hebdomadaires des polluants gazeux et particulaires, des espèces chimiques majeures des aérosols submicroniques non-réfractaires et du Black Carbon sont étudiées dans cette partie pour tenter d'isoler des profils caractéristiques des activités spécifiques aux jours du week-end ou de la semaine. Les résultats de la campagne hivernale de Grande-Synthe sont présentés Figure 56 sous la forme de profils hebdomadaires avec les concentrations moyennes, les médianes et l'écart interquartile (*interquartile range, IQR*) correspondant au domaine de concentrations compris entre les 25ème et 75ème percentiles pour chaque jour de la semaine sur la période relative à la campagne de mesures. Par souci de clarté et de lisibilité des graphiques, les concentrations minimale et maximale ne sont pas affichées. Les profils hebdomadaires des autres campagnes de mesures sont reportés en Annexe 14.

Au regard des profils hebdomadaires assez variables des moyennes et des médianes de concentrations, il apparaît délicat de proposer des conclusions définitives de variabilité pour les différents polluants et ce pour chaque campagne de mesures. Toutefois, des similitudes dans les profils ont été observées. De manière générale, la majorité des polluants présente des concentrations relativement élevées en début de semaine avant de diminuer à partir du mardi pour atteindre un minimum de concentration en milieu de semaine (mercredi ou jeudi selon les polluants) et de remonter fortement le samedi. Les espèces majeures non réfractaires suivent globalement un profil identique. De même, une corrélation de BC, HAP, NO et SO_2 a été obtenue ce qui suggère des émissions des activités trafic et industrielles plus importantes. La variabilité des émissions industrielles apparaît toutefois peu crédible du fait que les industries du secteur travaillent en continu. Dans ce cas, la variabilité peut en partie

s'expliquer par la présence prédominante des vents provenant du secteur industriel les jours de plus fortes concentrations.

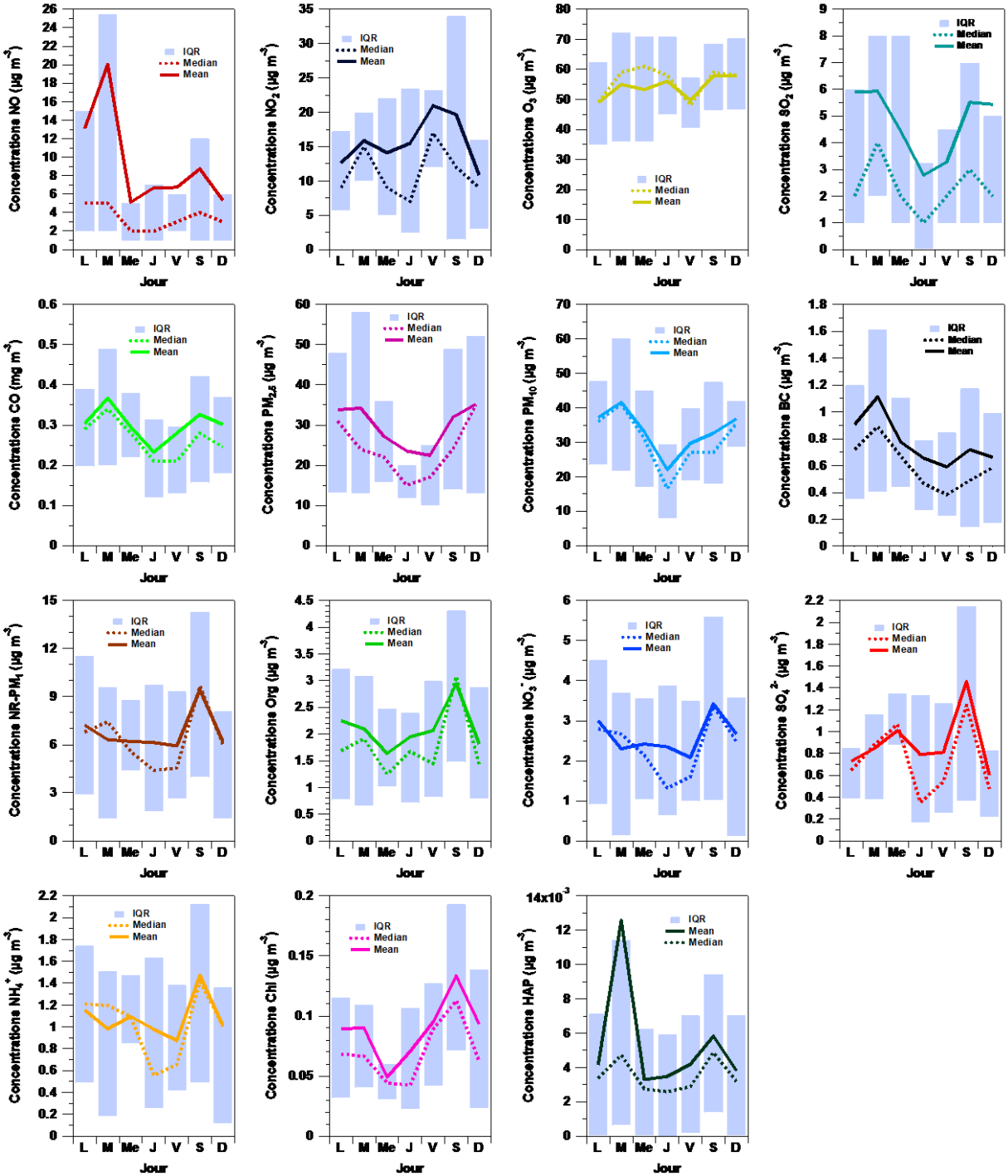


Figure 56 : Profils hebdomadaires moyens des concentrations en polluants gazeux (NO, NO_2, O_3, SO_2 et CO) et particulaires (PM_1, $PM_{2,5}$, PM_{10}) mesurées par les stations ATMO Nord – Pas-de-Calais, en BC (mesurées par l'Aéthalomètre dans les $PM_{2,5}$) et des espèces majeures (Org, NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, Chl et HAP) mesurées dans les aérosols submicroniques non-réfractaires collectés pendant la campagne hivernale de mesures de Grande-Synthe

IQR : écart interquartile (25ème – 75ème percentiles)

Cependant, les directions de vents ne peuvent pas être considérées comme un outil efficace à l'interprétation compte tenu de la variabilité trop importante pendant une journée. L'évolution des activités au cours de la semaine apparaît alors comme une alternative pour l'interprétation des résultats. A Grande-Synthe, la baisse enregistrée le mercredi et le jeudi pourrait en partie provenir respectivement des jours de « repos » et de « marché », ce dernier restreignant la circulation sur certaines routes adjacentes au site ce qui a eu pour effet de réduire considérablement les émissions liées au trafic. L'augmentation du samedi pourrait être liée à la présence d'une zone commerciale importante située à moins de 500 m et dont certains des principales routes d'accès longent le site récepteur entraînant une hausse du trafic routier et des activités extrascolaires se déroulant au gymnase et à l'école de musique attenants à l'école. La fermeture du centre le dimanche conjuguée à la baisse des concentrations confirme cette hypothèse.

Il faut souligner que ces interprétations doivent être traitées avec pragmatisme car les observations des variabilités hebdomadaires ont été établies sur des périodes courtes, relatives aux campagnes de mesures (3 à 5 semaines) et, par conséquent, ne sont donc pas représentatives d'une tendance générale qui doit être déterminée sur un nombre de jours plus important.

4. Variabilités journalières

Les résultats des variabilités journalières discutés dans ce paragraphe sont présentés sur un modèle semblable à l'étude des variabilités hebdomadaires. Une illustration des tendances journalières des concentrations moyennes horaires des polluants particulaires et gazeux observées pour la campagne hivernale de mesures de Douai est présentée Figure 57. Les profils de concentrations obtenus pour les autres campagnes de mesures ont suivi des tendances relativement identiques et sont présentés en Annexe 15.

De manière générale les concentrations moyennes et médianes ont des profils similaires. Cependant, des différences significatives ont été observées dans certains cas. Des moyennes supérieures aux médianes et à l'IQR correspondent à des épisodes ponctuels de fortes concentrations en polluants. Aussi, il est nécessaire d'observer l'évolution temporelle des moyennes et des médianes en polluants pour obtenir une représentation juste et globale de leurs variabilités. A contrario, les campagnes de mesures de Grande-Synthe été présentent des concentrations en $PM_{2,5}$ plus élevées en journée avec une légère augmentation à 9h et 18h

correspondant aux heures de pointe et qui peuvent donc être attribuées à des émissions de particules issues du trafic routier. Les courbes de PM_{10} présentent un profil en cloche entre 10h et 20h similaire à ceux du SO_2 et du CO, traceurs respectivement des activités industrielles et de transport ce qui semble montrer que les PM_{10} sont émis conjointement par ces deux sources d'émissions. Cette observation confirme l'étude de Rimetz-Planchon (2008) où une influence industrielle sur les concentrations en PM_{10} avait été également observée. De plus, les industries émettent principalement des particules appartenant au mode grossier de l'aérosol ce qui est en accord avec les observations réalisées. Il est à noter que cette corrélation n'a pas été mise en évidence en hiver en raison des profils constants de concentrations en SO_2 qui peuvent en partie s'expliquer par les rejets continus des industries fonctionnant jour et nuit. Les autres campagnes ont montré des évolutions temporelles de concentrations en PM relativement constantes. Les teneurs en ozone présentent un profil type lié à l'ensoleillement avec une augmentation vers 9 heures et une diminution au coucher du soleil. NO et NO_2 ont présenté de fortes similitudes de profils journaliers à l'exception de la campagne été de Grande-Synthe pour laquelle NO n'a pas montré de tendances du fait des faibles concentrations mesurées. Cette corrélation s'explique en partie par la relation de formation de NO_2 à partir de NO lors des combustions à haute température :

R_9 : $N_2 + O_2 + \text{chaleur} \rightarrow 2\ NO$

R_{10} : $2\ NO + O_2 \leftrightarrow 2\ NO_2$

R_{11} : $NO + O_3 \leftrightarrow NO_2 + O_2$

Une augmentation des concentrations en NO et NO_2 est remarquée à partir de 5h du matin jusqu'à une courbe en cloche entre 8h et 13h puis une diminution progressive dans l'après-midi avant une remontée en début de soirée vers un second pic de concentration observé à 20h en hiver mais pas visualisé en été laissant supposer que cette augmentation est principalement liée au chauffage domestique. En effet, le NO est émis par les processus de combustion (trafic et chauffage), ce dernier étant plus important l'hiver. L'hypothèse proposée pour l'augmentation diurne serait liée à une variation journalière de la couche de mélange et aux phénomènes de turbulence thermique (Alastuey et al., 2004). La stratification de l'atmosphère la nuit limiterait les concentrations au sol tandis que le réchauffement de l'atmosphère et du sol au lever du jour provoquerait une augmentation de la hauteur de la couche de mélange ainsi que son homogénéisation (Jacob et al., 1999). Selon Rimetz-Planchon (2006), il pourrait alors se produire un abattement des émissions vers le sol impliquant une augmentation des concentrations le matin.

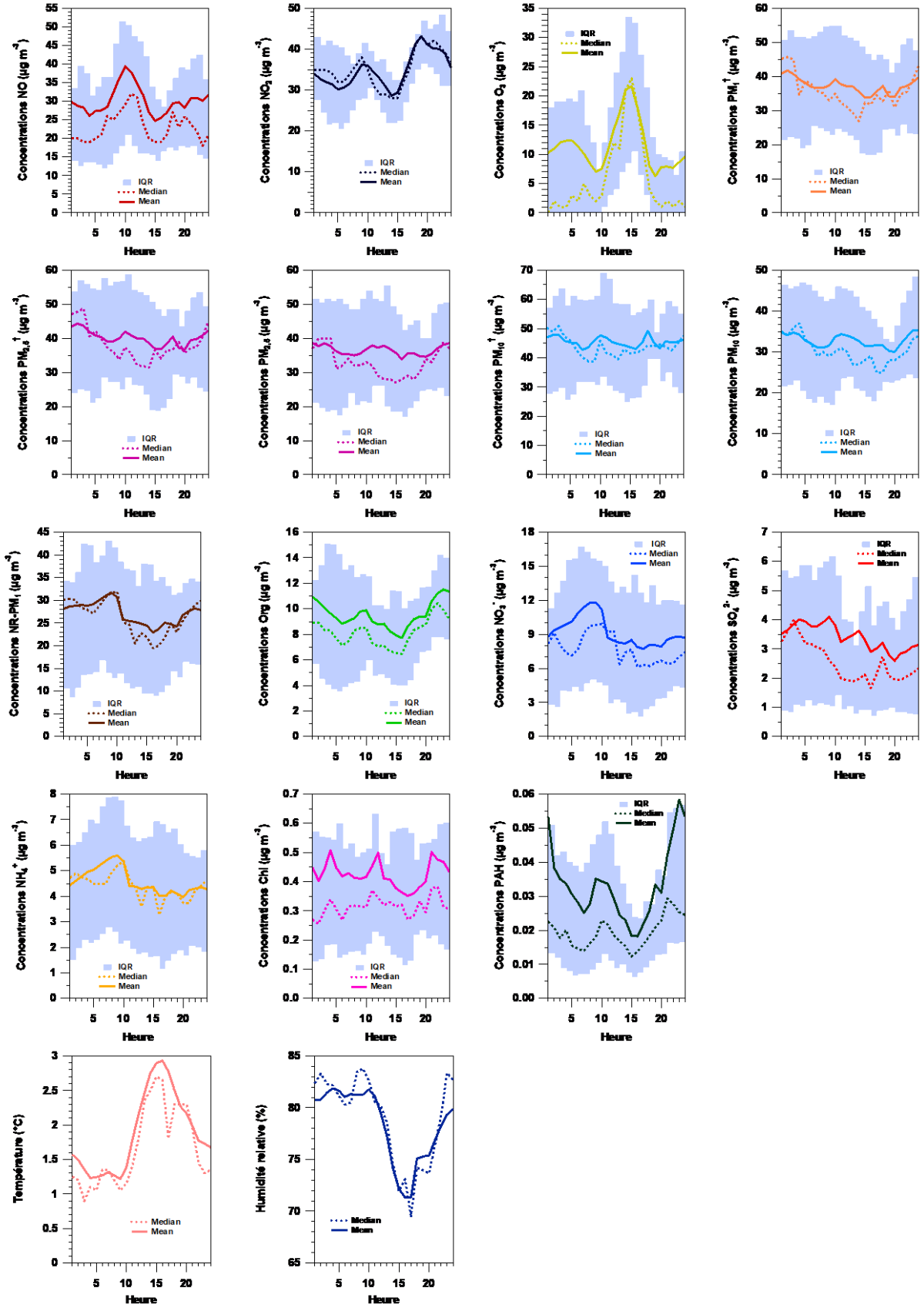


Figure 57 : Profils journaliers moyens des paramètres météorologiques (T et HR) et des concentrations en polluants gazeux (NO, NO_2, O_3, SO_2 et CO) et particulaires (PM_1, $PM_{2,5}$, PM_{10}) mesurées par les stations ATMO Nord – Pas-de-Calais, en BC (mesurées par l'Aéthalomètre dans les $PM_{2,5}$ et des espèces majeures (Org, NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, Chl et HAP) mesurées dans les aérosols submicroniques non-réfractaires collectés pendant la campagne hivernale de mesures de Douai

IQR : écart interquartile (25ème – 75ème percentiles), $PM_X^{\dagger}$: mesures site de Dorignies

En ce qui concerne les composés inorganiques (sulfates, nitrates, ammoniums), excepté pour les chlorures, des tendances journalières similaires ont été remarquées avec des concentrations maximales mesurées entre 8h et 9h. De plus, on peut noter que les profils d'oxydes d'azote coïncident parfaitement avec les nitrates submicroniques ce qui laisse suggérer le rôle important de NO_2 comme précurseur gazeux des nitrates particulaires ; la partition des ions nitrates entre la phase particulaire au profit de la phase gazeuse étant favorisée par les faibles températures hivernales. En second lieu, on observe une augmentation des concentrations en composés organiques aux heures de trafic (8–10h et 17–20h) qui se traduit par des émissions plus importantes des gaz d'échappements. L'identification de l'importance de la source trafic est corroborée par le profil identique des HAP, principalement émis par cette source d'émission. L'évolution des concentrations de l'aérosol organique submicronique semble principalement gouvernée par les émissions du secteur trafic si on se réfère aux augmentations des teneurs aux heures de pointe (6–10h, 16–20h) auxquelles peuvent éventuellement s'ajouter en hiver la contribution des émissions liées au chauffage domestique se traduisant par la présence d'une augmentation des concentrations en soirée (20–23h); phénomène amplifié par les températures très froides relevées lors des campagnes hivernales sur les deux sites. Crippa et al. (2012) ont observé un profil similaire et ont montré que cette seconde augmentation pouvait également provenir des émissions de cuisson et des phénomènes de dynamique atmosphérique nocturne qui favorise l'abaissement de la couche limite entraînant une concentration des polluants dans la couche basse de l'atmosphère. Les profils temporels des HAP et du BC, composés émis par l'ensemble des sources citées, valident les différentes hypothèses mais ne nous permettent pas d'identifier précisément la contribution de chacune de ces sources. Enfin, les concentrations des espèces majeures diminuent entre 10h et 11h et en début d'après-midi ce qui peut s'expliquer par une diminution du chauffage domestique et des activités liées au trafic.

Conclusion du chapitre III :

En confrontant les données météorologiques et les mesures en gaz et PM des stations proches des sites récepteurs avec nos mesures issues de l'analyse chimique des filtres et celles en temps réel de l'AMS et de l'aethalomètre, nous avons pu mener une étude poussée des profils temporels lors des 4 campagnes. Cette étude a été présentée en considérant plusieurs échelles de temps : la saison, la semaine et la journée.

Le taux de fonctionnement des appareils a été globalement satisfaisant pendant les campagnes de mesures si on excepte les problèmes rencontrés avec l'AMS notamment sur le site de Grande-Synthe nous privant d'un certain nombre d'événements potentiellement intéressants en provenance du secteur industriel.

Une faible proportion du mode fin des aérosols collectés à Grande-Synthe sur les deux saisons et à Douai en été a cependant entraîné une part importante non expliquée de la concentration massique en $PM_{2,5}$. Les principales conclusions de ce travail d'analyse sont reprises ci-dessous.

Observations générales sur la composition chimique moyenne des NR-PM_1 :

- Prédominance des espèces inorganiques dans les particules submicroniques non-réfractaires collectées à Douai et à Grande-Synthe représentant plus de 60% de la masse totale quelle que soit la saison ;
- Contribution des composés organiques plus importante en hiver notamment due à l'action conjuguée du trafic et du chauffage domestique et aux températures froides favorisant les phénomènes de condensation en modifiant la partition des espèces entre les phases gazeuse et particulaire ;
- Neutralisation des espèces inorganiques suggérant un mélange interne au sein des particules submicroniques et une masse d'air relativement âgée ;
- Episodes ponctuels de particules acides observées à Grande-Synthe liés à une conversion rapide du SO_2 émis par le secteur urbano-industriel de Dunkerque entraînant une forte augmentation des concentrations en sulfates et modifiant significativement la composition chimique des aérosols submicroniques non réfractaires. Cet exemple a mis en évidence le fort intérêt de disposer en temps réel de l'évolution temporelle du profil granulométrique des aérosols collectés en lien avec les

concentrations et de présenter ces profils pour chaque espèce majeure afin de comprendre les processus mis en jeu lors d'événements spécifiques, notamment pour des sites multi-influencés tels que la zone du Dunkerquois.

Variations et variabilités temporelles :

- Forte variation saisonnière des concentrations en HAP, DCA et OC avec des valeurs maximales mesurées en hiver mais l'absence d'une variation intersites marquée supposant une homogénéité des concentrations de ces espèces à l'échelle régionale ;
- Forte variabilité des teneurs et des contributions en composés au cours d'une campagne soulignant l'intérêt de disposer de mesures avec une résolution temporelle élevée ;
- Variabilité journalière marquée des polluants montrant des corrélations importantes entre traceurs qui ont permis d'identifier les sources trafic et chauffage domestique (hiver) ;

COMPARAISON DES RESULTATS

Lors des campagnes de mesures menées sur le site urbain de fond de Douai et le site urbano-industriel de Grande-Synthe, des mesures en temps réel (i) de la composition chimique des aérosols submicroniques non-réfractaire (NR-PM_1) par AMS et (ii) des concentrations en Black Carbon dans les $PM_{2,5}$ par un Aétaholmètre ont été couplées à des prélèvements par filtration de $PM_{2,5}$ qui ont permis la spéciation chimique de composés cibles (HAPs, acides dicarboxyliques) et la détermination des fractions carbonées de l'aérosol. Les teneurs ambiantes de certaines espèces ont ainsi pu être confrontées entre les méthodes d'analyse. L'article intitulé : « *Comparison of aerosols sampled on filters and by online HR-ToF-AMS and Aethalometer: focus on OC, EC, BC and PAH measurements* » soumis au journal *Atmospheric Chemistry and Physics* récapitule les résultats des comparaisons réalisées. Le supplementary material associé à cet article est fourni en Annexe 16.

Comparison of aerosols sampled on filters and by online HR-ToF-AMS and Aethalometer: focus on OC, EC, BC and PAH measurements

V. Crenn[1], V. Riffault[1*], I. Fronval[1] and D. Petitprez[2,3]

[1]{Mines Douai, CE, F-59508 Douai, France}

[2]{Université Lille Nord de France, F-59500, Lille, France}

[3]{PC2A, UMR CNRS-Lille1 8522, F-59655, Villeneuve d'Ascq, France}

Correspondence to Véronique Riffault (veronique.riffault@mines-douai.fr)

Abstract

Particulate matter was sampled at both an urban background site in Douai (DO) and an industrialized coastal site in Grande-Synthe (GS) located in Northern France during two summer and winter sampling periods. The ambient levels of carbonaceous material and PAHs in airborne particles were measured for each site and season by techniques using real-time measurements and analyses from filter collection. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) were analyzed on filters and measured online by the HR-ToF-AMS. The wintertime concentrations were highly correlated in DO with r^2 = 0.98 and to a lesser degree in GS with r^2 = 0.67. Overall, the determination coefficients determined for GS were lower than in DO, probably due to a more complex aerosol composition and a higher variability of its physical and chemical properties resulting from the coastal situation of GS and the diversity of the emission sources in the vicinity. The comparison between organic matter (OM) measured by a High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS) and organic carbon determined by a thermal-optical method showed good linear trends with determination coefficients ranging from 0.50 to 0.82 in GS and 0.86 to 0.92 in DO. However, significant OC concentration differences were observed between analytical methods and sites with OC ratios decreasing from 0.80 in DO during winter to ~0.20 for the other campaigns, suggesting that a large part of organic material was in the PM_1–$PM_{2.5}$ fraction. The simultaneous measurements of Black Carbon (BC) and Elemental Carbon (EC) concentrations were also well correlated at both sites with determination coefficients ranging from 0.61 to 0.97.

1. Introduction

The chemical composition of atmospheric particles has become a topic of major importance due to their harmful effects on human health and to their impact on global climate and ecosystems. Atmospheric fine particles ($PM_{2.5}$) could be responsible of up to a 9.3-month decrease of lifetime expectancy in France (CAFE, 2005). The determination of their chemical composition is thus crucial to better understand their origins, their formation mechanisms and the processes that occur at their surface.

The complexity of atmospheric particulate matter (PM) makes the characterization of their chemical composition by a single technique difficult. PM are classically sampled by filter collection or impaction but these offline methods are often subject to positive (adsorption of organic compounds on the filter surface) and/or negative (loss by volatilization and reactivity) sampling artifacts, partly due to the long sampling periods which can take several hours or days and the presence of a large number of semi-volatile organic compounds (SVOCs) mixed with atmospheric oxidants (McMurry, 2000). Those methods are also labor intensive and time consuming due to sample treatment (collection, extraction) and analysis. Moreover, the characterization of the chemical composition of organic aerosol (OA), which can account for 10-90% of the total mass of submicron aerosol (Zhang et al., 2007; Jimenez et al., 2009), is limited by the wide variety of organic compounds presenting different properties (oxidation state, volatility, hygroscopicity) requiring appropriate analytical techniques. GC/MS (Gas Chromatography/Mass Spectrometry), LC/MS (Liquid Chromatography/Mass spectrometry) and their more sensitive versions GC/MS-MS and LC/MS-MS, respectively, are classically used to identify OA at a molecular scale. Those techniques have improved the characterization of organic aerosol (OA) chemical composition with the identification of a few thousands organic compounds (Goldstein and Galbally, 2007). However, a large part of OA compounds still remain unknown (~80%). Therefore, analytical techniques such as FTIR (Fourrier Transfer Infrared) or NMR (Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy) were used to obtain a functional analysis of OA. In recent years, real time measuring instruments such as aerosol mass spectrometers (termed “AMS” hereafter) have been developed leading to a global analysis which covers the entire mass of OA but without the possibility of chemical speciation (DeCarlo et al., 2006; Canagaratna et al., 2007). Among online techniques, highly time-resolved AMS with Quadripole (Q-AMS) or Time-of-Flight (c-ToF-AMS and HR-ToF-AMS) analyzers (Canagaratna et al., 2007) provided new insights on the identification of emission sources and chemical transformations of atmospheric particles sampled throughout the world (Zhang et al., 2007; Jimenez et al., 2009). Offline and online mass spectrometry techniques used in aerosol applications have also been reported recently in several reviews (Aubriet and Carré, 2010; Pratt and Prather, 2012) highlighting the significant advances to better understand the aerosol formation and aging and their chemical composition thanks to the higher sensitivity and fast response time of those analytical techniques.

Another global analysis of OA consists in different thermal, optical and thermal/optical carbon methods for Organic Carbon (OC), Elemental Carbon (EC) or Black Carbon (BC) measurements. In that case, one of the critical parameters is to determine the ratio to convert the organic carbon mass (expressed in $\mu gC\ m^{-3}$) into organic matter mass ($\mu g\ m^{-3}$) which is essential for mass reconstruction studies (Turpin and Lim, 2001; Chan et al., 2010), and depends of factors such as the sampling site environment or the oxidation state of OA. EC and BC are commonly differentiated by the method used. BC concentrations are derived from optical measurements (from light absorbing Carbon (LAC) measurements) while EC is associated with thermal-optical analysis. It must be noted that there is no reference method for either method (Viana et al., 2007; Reisinger et al., 2008): an inaccurate determination of LAC by optical method can cause significant differences in the mass concentrations (Hitzenberger et al., 2006); for

OC and EC determination, no cross validation is available between data sets, which can lead to different EC/OC splits for the same sample (Schmid et al., 2001).

Thermo-Optical Reflectance (TOR) or Thermo-Optical Transmittance (TOT) methods are generally used for the measurement of the EC/OC fraction based on various thermal protocols, such as the NIOSH 5040 method (Birch and Cary, 1996) or the NIOSH-derived "quartz" method (Simpson et al., 2007), the ACE-Asia (Schauer et al., 2003), the IMPROVE (Chow et al., 1993) or the EUSAAR-2 (Cavalli et al., 2010) temperature programs.

Usually, the link between BC mass concentrations, optical attenuations and light absorption coefficients is determined from instrument inter-comparisons (Bae et al., 2007; Slowik et al., 2007; Snyder and Schauer, 2007; Müller et al., 2011) generally involving one- or multi-wavelengths Aethalometer models, Particle Soot Absorption Spectrometer (PSAP), Nephelometer and Multiangle absorption photometer (MAAP) whose characteristics are described in many studies (Bond and Bergstrom, 2006; Moosmüller et al., 2009; Müller et al., 2011; Rodriguez et al., 2012). However, the use of these different methods leads to a large degree of uncertainty as far as some parameters are concerned. Moreover, sampling artifacts can also affect attenuation measurements. This is a reason why algorithms and empirical expressions have been developed to correct the multiple scattering from the filter membrane and the collected aerosols, and the shadowing effect due to the mass accumulation of impacted particles (Weingartner et al., 2003; Arnott et al., 2005; Schmid et al., 2006; Virkkula et al., 2007; Collaud Coen et al., 2010). It has been demonstrated that the uncorrected BC concentrations measured by Aethalometers lead to an overestimation of absorption coefficients (Collaud Coen et al., 2010).

Like BC, PAHs are emitted from the incomplete combustion or pyrolysis of organic materials, mainly originating from several anthropogenic activities, such as traffic, industries, vehicle exhaust, coal and wood production (Sharma et al., 2007; Ravindra et al., 2008). PAHs are ubiquitous pollutants present in both the gas and particulate phases into the atmosphere, and are particularly monitored due to their known toxic, carcinogenic and/or mutagenic properties on human health (Billet et al., 2008). Their moderate vapor pressure favor their adsorption and condensation onto the surface of pre-existing particles to form an organic coating (Moosmüller et al., 2009). Many analytical methods have been developed for the quantitative detection of particle-phase PAHs (Liu et al., 2007). Chromatographic techniques such as gas (GC) or high-performance liquid chromatography (HPLC) coupled with fluorescence, ultraviolet (UV), Flame Ionization Detector (FID) or/and Mass Spectrometry (MS) are the most widespread ones for PAH quantification in samples previously collected on filters (Ma et al., 2010; Singh et al., 2011;Mirivel et al., in preparation). A few real or near-real time analytical techniques such as AMS (Dzepina et al., 2007; Poulain et al., 2011), single-particle laser desorption/ionization (LDI) coupled with time-of-flight mass spectrometry (Zimmermann et al., 2003; Sodeman et al., 2005) or two-step laser mass spectrometry analysis (L2MS) with impaction sampling (Kalberer et al., 2004) have also been developed for PAH measurements.

In this work, the chemical composition of fine particulate matter sampled during four summer and winter field campaigns at an urban background site and an industrialized coastal site located in Northern France was investigated to measure the ambient levels of PAHs and the carbonaceous fractions. The results obtained from real-

time measurements with a HR-ToF-AMS and offline analyses from 24-h filter samples were compared in an attempt to highlight the correlations between the two analytical methods. For the last decades, many studies in the literature have reported results obtained with one of those methods but to the best of our knowledge, the comparison of techniques with very different time resolutions had not yet been carried out in a single study for the aforementioned chemical families associated with fine particulate matter, and for such a large dataset obtained during two seasons and for two site typologies.

2. Methodology

2.1. Field campaign description

Atmospheric aerosols were sampled at two sites located in Northern France. One was an industrialized coastal site in Grande-Synthe (abbreviated "GS" hereafter) (51°00'N, 02°18'E and 9 m above sea level), located 6 km Southwest of Dunkirk. This densely populated area is highly impacted by several major industries. Previous field experiments performed at this location indicate that GS is potentially subject to the influence of industrial pollutant emissions such as Volatile Organic Compounds (VOCs) (Badol et al., 2008; Roukos et al., 2009; Roukos et al., 2011; Xiang et al., 2012), heavy metals (Flament et al., 2008; Alleman et al., 2010; Choël et al., 2010; Marris et al., 2012) or PM (Rimetz-Planchon et al., 2008; Cazier et al., 2011). The other site was located near the city center of Douai (abbreviated "DO" hereafter) (50°22'N, 03°04'E and 24 m above sea level), close to the Scarpe River channel (about 50 m), and surrounded almost exclusively with residential areas and traffic roads, representing a typical urban background site. Previous studies from our group at this location have determined the chemical composition of toxic organic compounds like PAHs and their oxygenated and nitrated derivates (O-PAHs and N-PAHs, respectively) as well as long-chain mono- and dicarboxylic acids which have been already quantified from $PM_{2.5}$ and PM_{10} filter sampling (Mirivel et al., 2009, 2011, 2012, in preparation). The exact sampling periods were 18/11/2010 – 10/11/2010 and 7/7/2011 – 8/8/2011 for the winter and summer field campaigns, respectively in DO, and 30/05/2011 – 20/06/2011 (summer) and 28/01/2012 – 14/02/2012 (winter) in GS. The meteorological conditions encountered during the field campaigns demonstrated that the sampling periods are representative of warm and cold seasons.

Similar instrumentation was deployed during all field campaigns. A low volume sampler (Partisol Speciation 2300 Model, Rupprecht & Patashnick Co.) allowed for the collection of $PM_{2.5}$ 24-hour samples on filters at a flow rate of 10 L min^{-1}. Quartz fiber filters (∅ = 47 mm, Tissuquartz 2500QAT-UP Pallflex, VWR) were pre-baked during 24h at 550°C in clean aluminum foil to remove any absorbed organic material. After sampling, filters were wrapped individually in sealed Petri dishes and stored in a freezer at −20°C during transport and until analysis to prevent post-collection evaporation. All filter samples were analyzed in triplicates for each targeted chemical species and ambient levels were determined after removing the blank filter concentrations.

Additional online instruments were installed in an air-conditioned room. Aerosols were sampled through a $PM_{2.5}$ cutoff inlet (2000-30EH, URG Cyclone) at a flow rate of 16.7 L min^{-1} and transferred through stainless steel tubing using mass flow controllers to ensure isokinetic sampling toward: (i) an Aethalometer (Model AE-21, Magee Scientific) for [BC] measurements; (ii) a High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS; Aerodyne Research Inc.) measuring the real-time mass concentrations of non-refractory submicron aerosols (NR-PM_1). The ambient aerosol was not dried prior to its injection into the AMS. The aethalometer was not available for the winter field campaign in DO. The concentrations of additional particulate and gas species have been measured at both sites during the field campaigns and have been described in another paper from our group (Crenn et al., submitted paper).

2.2. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)

In this study, only 10 PAHs – 2 C_{16} (fluoranthene, FLA; pyrene, PYR); 2 C_{18} (benzo(a)anthracene, BaA; chrysene, CHR); 3 C_{20} (benzo(b)fluoranthene, BbF; benzo(k)fluoranthene, BkF; benzo(a)pyrene, BaP) and 3 C_{22} (dibenzo(a,h)anthracene, DahA; benzo(g,h,i)perylene, BghiP; and indeno(1,2,3-c,d)pyrene, IP) – mainly present in the particulate phase (Tasdemir and Esen, 2007) were quantified. Filters were extracted by pressurized fluid extraction (ASE 200 Model, Dionex SA) in acetonitrile, using a specific and optimized method described in Mirivel et al. (in preparation). Extract volumes were reduced to a final volume of less than 1 mL under N_2 flow in a water bath held at 60°C (TurboVap® LV, Zymark) and then filtrated with a syringe membrane filter (Nylon, 0.2 µm pore size, Supelco Analytical) without further sample clean-up. PAHs were analyzed by High Performance Liquid Chromatography coupled to fluorescence detection (Alliance 2695/2475; Waters) at room temperature (20°C). The separation was performed on a Nucleosil C_{18} PAH column (250 mm × 2 mm, 5 µm; Macherey-Nagel) maintained at 30°C. A binary mobile phase consisting of (A) water and (B) acetonitrile (60:40, v/v) was used for the PAH elution at a constant flow rate of 0.3 mL min^{-1}. The elution program consisted of three linear gradients: first, from the initial proportions to 95% B (0 – 27.5 min); second, from 95 to 100% B (27.5 – 37.5 min) and third, from 100 to 40% B (37.5 – 45 min), followed by a 15-minute equilibration step in isocratic mode at 60% A (45 – 60 min). PAH calibrations (with were performed using an external standard method, with standard solutions ranging from 0.03 µg L^{-1} to 4 mg L^{-1} prepared from a PAH mixture containing 16 PAHs at various concentrations in acetonitrile (Ultra Scientific). The stability of the standards was measured over time with a new calibration performed when values exceeded ± 10% of the initial solution concentrations.

2.3. EC and OC measurements

$PM_{2.5}$ samples were analyzed for EC and OC concentrations by an EC/OC analyzer (Model 6.2, Sunset Laboratory Inc.) using a thermo-optical transmittance (TOT) method. A NIOSH-derived temperature program summarized in Table 1 was used, consisting in the introduction of a 1.5 cm^2 rectangular punch from filter subsamples in an oven heated stepwise, first in a non-oxidizing helium atmosphere leading to the gradual desorption of organic compounds as CO_2; second, the oven is cooled down and heated up to 870°C under a He/O_2 atmosphere following

increasing temperature steps then held at 870°C for the determination of EC. The transmittance or optical-attenuation (ATN) is continuously monitored by a red light He-Ne laser (λ = 658 nm) through the quartz filter and is used to define the EC/OC split-point and make correction for pyrolyzed carbon (PC) produced during the He gas heating cycle.

Table 1. Experimental parameters of the NIOSH-derived program

	Temperature (°C)	Hold time (s)	Gas
OC1	310	105	He
OC2	475	85	He
OC3	615	50	He
OC4	870	25	He
	Oven off		He
EC1	550	65	He:O_2 (90%/10%)
EC2	625	48	He:O_2 (90%/10%)
EC3	700	40	He:O_2 (90%/10%)
EC4	775	35	He:O_2 (90%/10%)
EC5	850	25	He:O_2 (90%/10%)
EC6	870	25	He:O_2 (90%/10%)

A 10µL injection of an external standard of sucrose (Sigma Aldrich) at the concentration of 42.06 µgC cm^{-2} was performed every six samples as part of QC. An uncertainty of the standard value higher than ±10 % was automatically rejected. An internal calibration using a CH_4 mixture was automatically injected at the end of every analysis in a fixed volume loop in order to compensate for the variability of the response of the Flame Ionization Detector (FID). The measurement uncertainties were calculated combining statistical and systematic instrument uncertainties given by the manufacturer.

2.4. Determination of BC by Aethalometer measurements

A dual-wavelength Aethalometer operating at a flow rate of 3L min^{-1} was deployed during the sampling periods to measure automatically every 10 minutes refractory BC and BC_{UV} concentrations, which cannot be detected by the AMS. BC_{UV} designates the aromatic organic material (e.g. some polycyclic aromatic hydrocarbons found in tobacco smoke, fresh diesel exhaust, or/and woodfire smoke) which absorbs in the ultraviolet portion of the spectrum. The concentrations are calculated from the transmission intensity through the spot of $PM_{2.5}$ collected on a roll of quartz fiber filter. An unloaded section of the filter which is monitored continuously by the light beams at λ = 880nm (BC) and λ = 370 nm (BC_{UV}) serves as a blank. Given the flow conditions and the averaging time, the Limit of Quantification (LOQ) for BC was calculated to be 167 ngC m^{-3}. The operating principle of the Aethalometer and the correction procedure applied to BC concentrations to correct for sampling artifacts affecting filter-based measurements such as multiple scattering and shadowing effects are available elsewhere (Weingartner et al., 2003; Crenn et al., submitted paper).

2.5. HR-ToF-AMS measurements

A complete description of the instrument principle can be found elsewhere (DeCarlo et al., 2006; Canagaratna et al., 2007). Standard calibration protocols used during the field campaigns, data saving and analysis can be found elsewhere, as well as the seasonal variations of the major families measured in non-refractory submicron particles by AMS (Crenn et al., submitted paper). This paper is specifically dealing with AMS organic and PAH data and thus this paragraph will focus only on the data treatment linked to these two species. The basic principle of the AMS consists in sampling ambient particles through a critical orifice of 100 µm diameter at a flow rate of ~ 80 mL min^{-1} focused into a narrow beam by an aerodynamic lens system (Zhang et al., 2002; Zhang et al., 2004) that is transmitted into a vacuum chamber where particles are accelerated according to their aerodynamic diameter. Then, particle components are flash-vaporized by impaction at 600°C, where the more volatile compounds undergo desorption process while the heavier compounds and refractory species are not desorbed. The resultant vapor molecules are immediately ionized by electron impact at 70 eV. Positive ions are guided into the time-of-flight mass spectrometer before being detected by Micro Channel Plates (MCP) detector.-The shape and the porosity of the conical vaporizer can lead to particle bouncing, therefore to an incomplete detection of aerosol species (Matthew et al., 2008). This effect can be amplified by particle losses due to the lens transmission (Huffman et al., 2005). Collection efficiency (CE) may be influenced by several factors (Middlebrook et al., 2012) such as particle phase and water content in aerosol composition , high acidity, high fraction of nitrates (Crosier et al., 2007; Matthew et al., 2008) and the origins of emission sources. Therefore CE was corrected for PAH and organic species following the procedure given in Middlebrook et al. (2012).

AMS data were analyzed using the standard AMS data analysis software packages (SQUIRREL v1.51H and PIKA v1.10H respectively) written in Igor Pro 6.22A (Wavemetrics). Following Dzepina et al. (2007), the AMS fragmentation table developed by Allan et al. (2004) to determine mass concentrations has been altered to take into account PAH masses with the same carbon number as the 10 PAHs measured from filter analysis. Besides the "PAH" class already defined by default (with masses ranging from C_{16} to C_{34}), a second "$PAH_{AMS-C16-C22}$" was created considering only PAHs with 16 to 22 carbons (m/z 202; 228; 252; 276; 278). PAHs and organics were defined separately in the fragmentation table.

2.6. Data validation and comparison

The analytical methods used in this work have different time resolutions ranging from a few minutes (4-minute timebase for the AMS for instance) to several hours (filter collection). In order to compare the ambient levels of pollutants, all concentrations were averaged over the instrument with the lowest time resolution. For example, BC concentrations (10-minute timebase) were averaged over the same period as filter sampling (1-3 days) for intercomparison with EC. However, during some periods one or the other instrument were not operating (due to technical problems) thus measurement comparison was performed only when some criteria were met, which explains the different numbers of compared data. Data from the Aethalometer were validated only when they represented more than 80% of the corresponding sampling period of the filters.

Organic matter concentrations ($[OM]_{AMS}$) from AMS measurements could be converted to $[OC]_{AMS}$ using the OM_{AMS}/OC_{AMS} ratios determined by the instrument and averaged for each filter period in order to compare them with OC measurements from filter analyses ($[OC]_F$). When AMS data were missing in the High (mass) Resolution mode (several short periods during winter) or were invalidated (i.e AMS sampling time was less than 80% of the filter collection time), the average OM_{AMS}/OC_{AMS} ratio measured during the field campaign was used to replace the missing values. Moreover, summer datasets for which elemental analysis was not available due to the lower sensitivity of the High Resolution mode and the low concentrations measured were divided by 1.6 (Turpin and Lim, 2001).

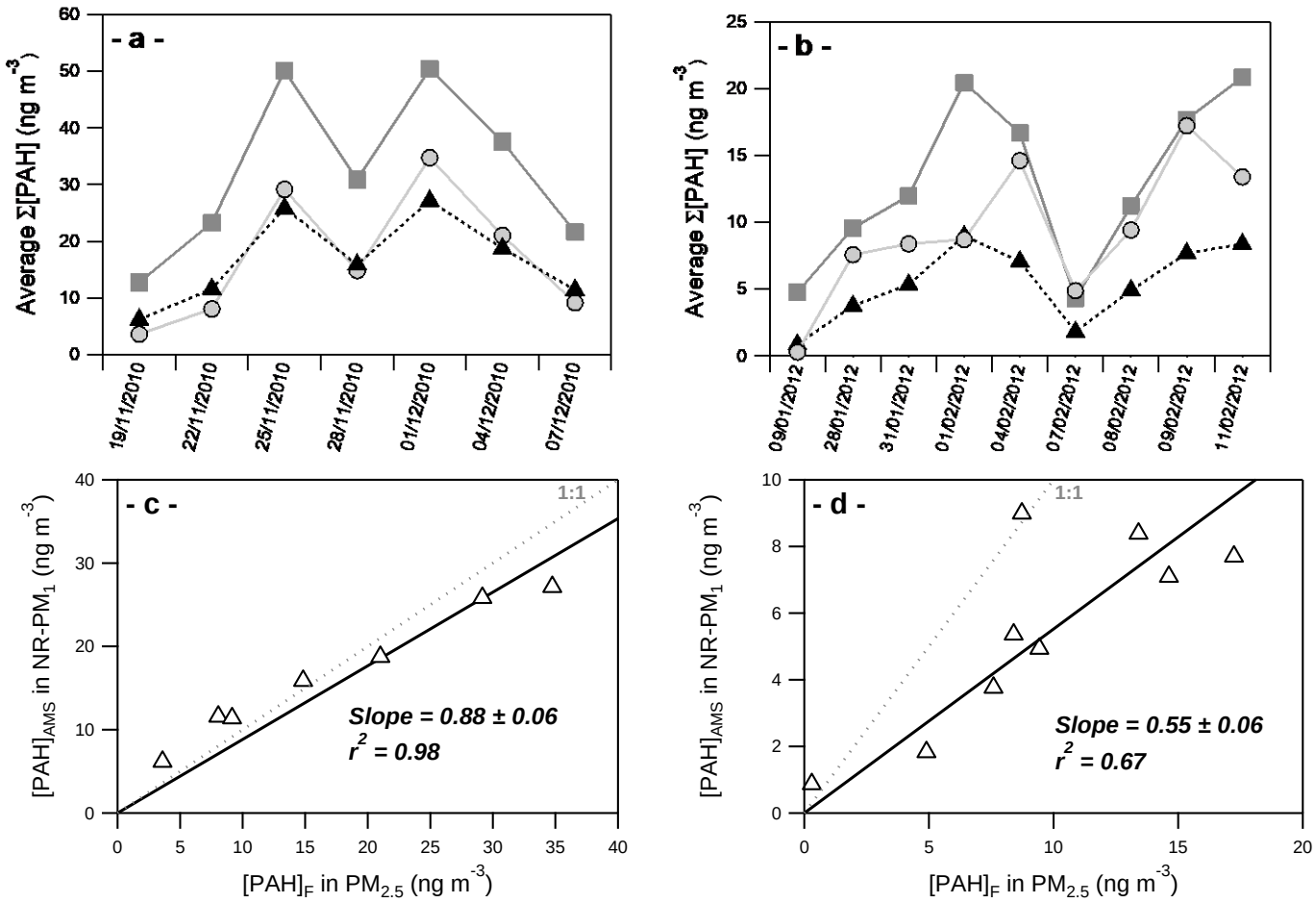
PAH concentrations measured by the AMS during both summer sampling periods were below the limit of quantification for the 4-minute timebase used in this work. Therefore, only winter data are presented here.

3. Results and discussion

3.1. Comparison of PAH concentrations

The time series of the total PAH concentrations measured from daily $PM_{2.5}$ filter analysis ($[PAH]_F$) and by the AMS ($[PAH]_{AMS}$) are shown in Figure 1(a and b) for the winter field campaigns at both sites. Results for $[PAH]_{AMS}$ considering PAHs from C_{16} to C_{34} and from C_{16} to C_{22} are both presented. $[PAH]_F$ and $[PAH]_{AMS}$ with the same carbon number for both sites are compared in Figures 1c and 1d. Despite the large difference in time resolutions, a strong similarity between the PAH time series was observed whatever the site. The profiles of $[PAH]_{AMS}$ with the same carbon number as measured on filters were consistent in DO where $[PAH]_{AMS}$ C_{16}-C_{34} logically overestimated the filter concentrations. Remarkably good correlations between PAH concentrations were observed with $[PAH]_F$ highly correlated with both $[PAH]_{AMS}$ C_{16}-C_{34} ($r^2 = 0.97$; n = 7) and $[PAH]_{AMS}$ C_{16}-C_{22} ($r^2 = 0.98$). The obtained results are consistent with Poulain et al. (2011) who found a high correlation ($r^2 = 0.97$; slope = 0.77) between PAH concentrations measured by a Q-AMS and the sum of 18 PAH identified in PM_1 filter samples collected at a mid-level mountain site in Seiffen, Germany.

On the contrary in GS, $[PAH]_{AMS}$ C_{16}-C_{34} were lower than $[PAH]_F$ whatever the period and the discrepancy was even more pronounced with $[PAH]_{AMS}$ C_{16}-C_{22}. Total PAH concentrations were also well correlated but to a lesser degree than in DO with determination coefficients ranging from 0.62 between $[PAH]_F$ and $[PAH]_{AMS}$ C_{16}-C_{34} (n = 9) up to 0.67 between $[PAH]_F$ and $[PAH]_{AMS}$ C_{16}-C_{22}.



One outlier was excluded from the winter PAH dataset of Grande-Synthe

Figure 1. Time series of the total PAH concentrations measured by the AMS (solid squares: sum of C_{16} to C_{34} PAHs; solid triangles: sum of C_{16} to C_{22} PAHs) and from daily $PM_{2.5}$ filter samples collected in winter (solid circles: sum of C_{16} to C_{22} PAHs) at (a) an urban site in Douai (DO, n = 7) and (b) an industrialized coastal site in Grande-Synthe (GS, n = 9). PAH_{AMS} concentrations were averaged for the same sampling time as filters. Scatter plots comparing C_{16} to C_{22} PAH concentrations between both methods is also given for (c) DO and (d) GS, together with the linear regression fits forced through zero (slopes are given with a 1σ statistical uncertainty).

Several reasons could explain the non-unity slopes observed, i.e. 0.88 ± 0.06 in DO and above all 0.55 ± 0.06 in GS:

(i) the HPLC analysis focuses on 10 PAHs specifically identified while AMS, based on mass-to-charge ratios can also measure isomers of these ten PAHs, which could lead to an underestimation of the ambient PAH concentrations measured on filters. Rather a slight overestimation is observed in DO, and a strong one in GS;

(ii) due to longer sampling times, the collection of PAH on filters can be subject to sampling artifacts, either positive like adsorption of gaseous PAHs (leading to an overestimation of $[PAH]_F$) or negative like desorption or reactivity with atmospheric oxidants (which was suggested by Dzepina et al. (2007) to understand some of the differences between the Q-AMS and GC–MS measurements for the quantification of the particulate phase). The negative artifacts seem negligible because of the low concentrations of oxidants expected during the winter season (the maximum hourly concentrations of ozone did not exceed 53 and 66 µg m^{-3} in DO and GS, respectively, during

the campaigns) and the low temperatures measured preventing PAH desorption (T_{avg} = 1.9 and -1.0°C in DO and GS, respectively). Moreover, negative artifacts would lead to an underestimation of $[PAH]_F$ contrary to the trend observed. As for the adsorption artifact, organic compounds in the gas phase can be adsorbed on the surface of the collected particles or the filter fibers during sampling, which may lead to their overestimation in the particulate phase up to 50% (Turpin et al., 2000). However, high humidity levels, like those observed in this work (78% in DO and 77% in GS) may prevent the adsorption of hydrophobic organic compounds such as PAHs (Pankow et al., 1993; Storey et al., 1995) and no significant trend was observed between semi-volatile species like C_{16} and C_{18} PAHs and the non volatile C_{20} and C_{22} ones (see Figures S1 and S2 in Supplementary material);

(iii) furthermore, the uncertainties on PAH identification by the AMS have been estimated at 35-38% (Dzepina et al., 2007) which encompass the overall discrepancy observed at the DO site;

(iv) finally, there may be a significant contribution of PM_1-$PM_{2.5}$ to the $PM_{2.5}$ fraction. During the winter campaign in DO, thanks to a PM_1 analyzer available at a monitoring station close to our sampling site, the contribution of PM_1 and NR-PM_1 to the $PM_{2.5}$ total mass could be estimated at 94% and ~70% , respectively. In GS, only $PM_{2.5}$ mass concentrations were available with NR-PM_1 representing only 52% of the fine particulate matter. This observation is consistent with previous measurements from Cazier et al. (2011) at an urban site in Dunkirk, where $PM_1/PM_{2.5}$ ratios of 35% and 53% have been determined under urban and industrial influences, respectively. PAHs emitted by urban and/or industrial combustion processes could then be adsorbed on the surface of particles in the range 1-2.5 µm (like coarse-mode marine aerosols) and thus explain the large discrepancy between $[PAH]_{AMS}$ in NR-PM_1 and $[PAH]_F$ in $PM_{2.5}$.

The PAH_{AMS} time series showed several short events from local sources, which could not be observed with the sampling times classically used for filter collection: the PAH_{AMS} C_{16}-C_{22} maximum concentration reached 336 ng m^{-3} in GS (while the PAH_{AMS} and PAH_F mean concentrations over the filter sampling period were 5.2 ng m^{-3} and 9.4 ± 4.7 ng m^{-3}, respectively) and 802 ng m^{-3} in DO (17 ng m^{-3} and 17 ± 12 ng m^{-3}, respectively). These observations highlight the relevance to the deployment of field instruments with minute-timebase resolution for the identification of PAH sources Poulain et al. (2011). However, the low concentrations encountered during the summer sampling periods would constrain the user to increase the averaging acquisition time to reach lower detection limits.

3.2. Determination of the organic fraction

The organic fraction was measured both online in NR-PM_1 ($[OM]_{AMS}$) and offline after $PM_{2.5}$ collection on filter and OC determination ($[OC]_F$). In DO, the average $[OC]_F$ values ranged from 2.23 ± 1.25 µgC m^{-3} (summer) to 5.79 ± 0.13 µgC m^{-3} (winter). The highest levels were also measured during the cold period in GS with an average concentration of 5.49 ± 0.43 µgC m^{-3} compared to 1.65 ± 0.22 µgC m^{-3} in summer, highlighting a clear seasonal variation at both sites but no significant differences between sites. Similar conclusions could be drawn from the average $[OM]_{AMS}$ values with 7.7 ± 5.7 µg m^{-3} observed in DO in winter and 1.6 ± 2.0 µg m^{-3} in summer, whereas in GS 6.8 ± 5.1 µg m^{-3} were measured in winter (and 0.40 ± 0.56 µg m^{-3} in summer).

The elemental analysis performed using high mass resolution data from the AMS (Aiken et al., 2007) allowed for the determination of the temporal evolution of the OM_{AMS}/OC_{AMS} ratio in winter (Figure 2).

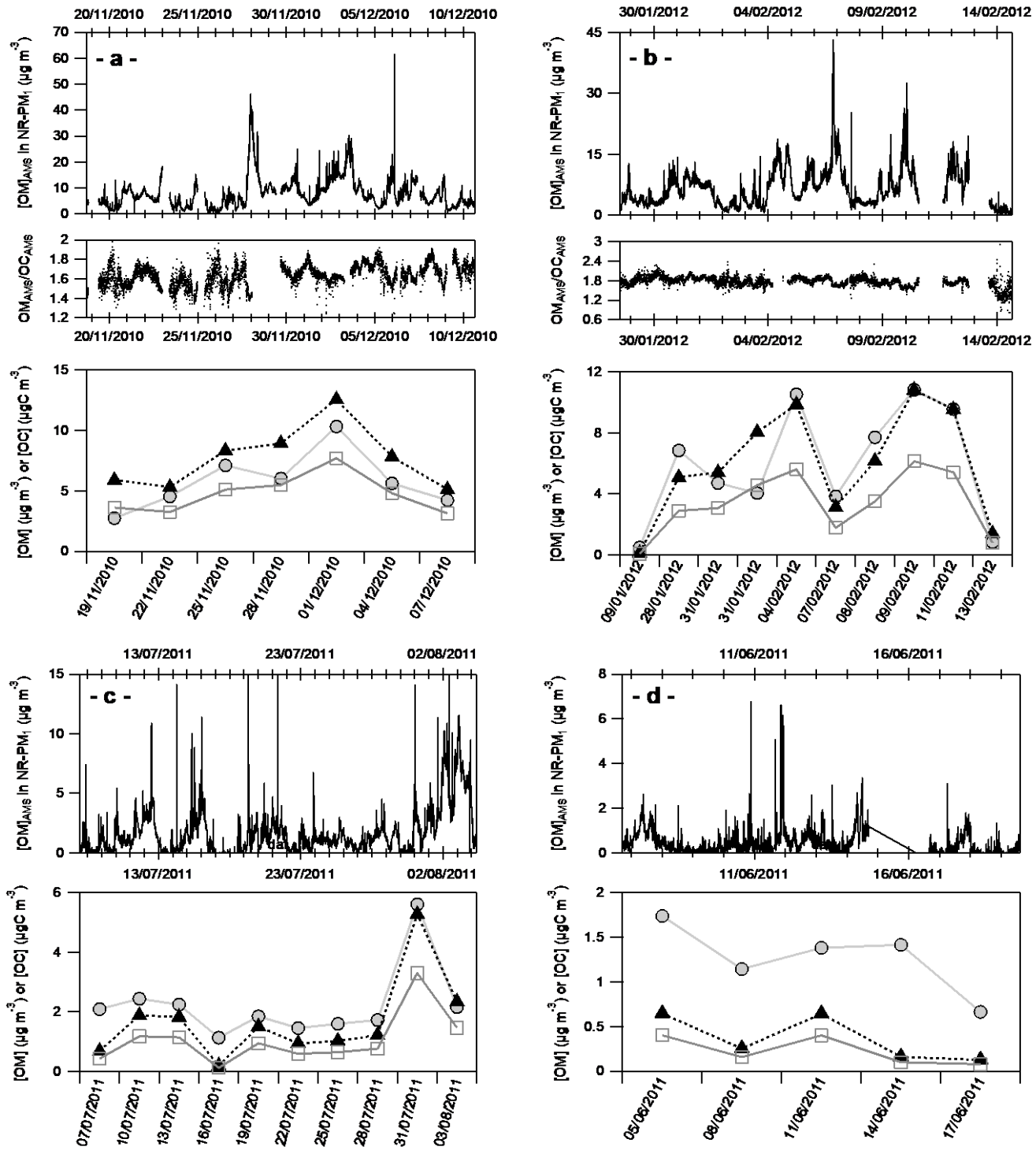


Figure 2. Time series observed in (a) DO in winter, (b) GS in winter, (c) DO in summer and (d) GS in summer for OM concentrations in $NR\text{-}PM_1$ measured by the AMS (top), OM_{AMS}/OC_{AMS} ratios determined from AMS elemental analysis in winter (middle) and averaged $[OM]_{AMS}$ (solid triangles), $[OC]_{AMS}$ (open squares; see text) and $[OC]_F$ (solid circles) measured by the EC/OC analyzer from $PM_{2.5}$ filter collection (bottom).

On average, the wintertime OM_{AMS}/OC_{AMS} ratios were 1.63 in DO and 1.76 in GS. The results of the elemental analysis showed that organic aerosols in GS were more oxidized than in DO, and representative of relatively

functionalized aerosols resulting from chemical ageing during their transport in the atmosphere. The ratio was stable during the campaign at both sites with a variation of 8.4% in GS and 6.6% in DO, respectively, suggesting similar emissions sources. As mentioned in §2.6, the summertime ratio was considered constant at 1.6 at both sites.

The oxidation state of organic carbon was estimated by plotting OC_{AMS} in NR-PM_1 vs. OC_F in $PM_{2.5}$ and determining the slope for each campaign (Figure 3a and Figure 3b).

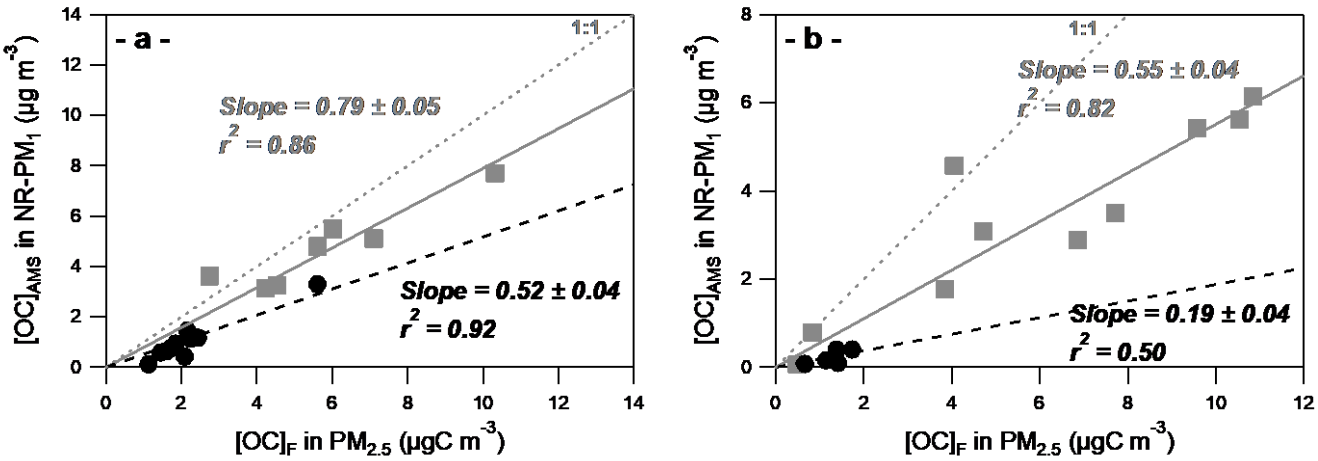


Figure 3. Comparison of OM and OC concentrations measured by the AMS and the EC/OC analyzer, respectively during the winter (solid squares) and summer (solid circles) sampling periods in (a) Douai and (b) Grande-Synthe. The solid and dotted lines are the corresponding linear regression fits forced through zero (slopes are given with a 1σ statistical uncertainty).

Good linear trends were observed between OC real-time measurements from the HR-ToF-AMS and organic carbon determined by a thermal-optical method. The lowest determination coefficients were observed at the industrialized coastal site with values ranging from 0.50 in summer to 0.82 in winter and the highest values at the urban background site (r^2 = 0.86 and 0.92 in winter and summer, respectively). However, significant OC_{AMS}-to-OC_F ratio differences were observed; the highest slope (0.79) was measured in DO in winter where PM_1 represented 94% of the total $PM_{2.5}$ mass, and the lowest one (0.19) during the summer campaign in GS, suggesting in that case that a large part of organic material was in the $PM_{1\text{-}2.5}$ fraction with more complex mixed aerosols, whereas the elevated wintertime concentrations could correspond to a more freshly emitted aerosol. The winter-to-summer slopes of 1.5 and 2.9 in DO and GS, respectively, varied less than the winter-to-summer NR-PM_1/$PM_{2.5}$ ratio in DO (2.9) but more than the one observed in GS (2.4), probably pointing out some seasonal contribution of refractory or inorganic species in the $PM_{1\text{-}2.5}$ fraction, especially in DO (Crenn et al., submitted paper) where the sum of inorganics contributed around two thirds of the NR-PM_1 total mass for both seasons (65% and 66% in winter and summer, respectively). In GS, the total mass of NR-PM_1 was also dominated by inorganics but with values varying from 69% (winter) to 81% (summer).

Figure 2 also shows the time series of $[OC]_F$, $[OC]_{AMS}$ and averaged $[OM]_{AMS}$ following similar trends whatever the sampling sites and periods but differing significantly in term of concentration levels between the two analytical methods and the two size fractions.

For the same reasons as already mentioned in §3.1, no significant losses (by desorption and/or reactivity) of SVOCs are expected. If reactivity would occur with atmospheric oxidants, it would indeed not alter the number of carbons but only the oxidation state. Viana et al. (2006) also showed that OC concentrations measured during a summer field campaign at an urban site were not affected by a significant desorption artifact using a device with front and backup filters. By comparing between undenuded filters and denuded ones, they also estimated that the positive adsorption artifact could account for as much as 1/3 of the total OC measured on filter, which would reduce the discrepancy observed in our study. Nevertheless, they suggested that part of the difference could be due to the volatilization of semi-volatile species to re-establish the equilibrium with the gas phase. The slope differences can be partly explained by the uncertainty on the EC/OC split which can significantly modify OC measurements, and is affected by the use of different protocols involving different temperature steps. Schauer et al. (2003) have estimated measurement precision ranges from 4 to 13% for OC and 6 to 21% for EC between ACE-Asia and IMPROVE protocols. Differences of the order of 20% (Schmid et al., 2001) or 25% (Husain et al., 2007) have been observed between NIOSH and IMPROVE programs and have been estimated as quite consistent. Finally, the high values of ambient relative humidity combined with the sampling of non-dried aerosols into the AMS have possibly led to high water content in fine aerosol composition and an increase of the collection efficiency (Matthew et al., 2008), resulting in an underestimation of the OM_{AMS} concentrations.

The values of OM_{AMS}/OC for the DO and GS winter campaigns are given in Table 2 together with other studies performed around the world, where OC values are either coming from the AMS or from filter analysis by thermo-optical methods. Some of these studies used a cut-off diameter of 1 µm for filter collection to overcome the $PM_{1-2.5}$ coarse fraction thus avoiding the possible difference in the oxidation state of organic aerosol between PM_1 and $PM_{2.5}$. Indeed, PM_1 are generally associated to relatively fresh emissions growing by condensation during their transport into the atmosphere, resulting in more oxidized organic matter.

Despite this consideration and the differences of instrumentation and analytical methods between the studies, OM_{AMS}/OC_{AMS} and OM_{AMS}/OC_F values were in the same order of magnitude, with OM_{AMS}/OC_F 16% higher than OM_{AMS}/OC_{AMS} for both sites. Results for urban aerosols are comprised in the range 1.61 to 1.79 with highest values observed in winter. No significant OM_{AMS}/OC_{AMS} ratio differences were observed between the two sampling sites; however it can be noticed that the values determined at the rural site in Ontario, Canada, showed a high variability as a function of the wind directions with values ranging from 1.58 to 2.08. The winter value in DO was very close to the summer OM/OC measurement found at an urban site in Marseilles, France. The winter OM/OC ratio in GS was in excellent agreement with Huang et al. (2011), who found an average ratio of 1.77 highly correlated with O/C ratio ($r^2 = 0.98$) for rural aerosols sampled in the Pearl River Delta, China. The rural site was not influenced by local emissions, which suggests aerosols sampled in GS reflected relatively aged air masses with oxidized organic aerosols and/or underwent a very quick modification of their physical and chemical properties between the local emission sources and the receptor site. If the value determined in Grenoble, France, was also very close to the OM/OC ratio obtained in GS, it appears difficult to draw a comparison considering the different atmospheric

dynamic processes between sites caused by the particular situation of Grenoble which is surrounded by mountains trapping pollutants into the valley.

Table 2. OM_{AMS}/OC ratios measured in DO and GS during the winter field campaigns and at various sites around the world.

References	**OC analytical method (PM size)**	**AMS version (NR-PM_1)**	**OM_{AMS}/OC**	**CE**	**Sampling site**	**Site**	**Seasons / Observations**
This work	NIOSH-derived method ($PM_{2.5}$)	HR-ToF-AMS	1.63 [a] 1.88 [b] *	CE†	DO (FR)	urban	winter
Takegawa et al., 2005	NIOSH method ‡ (PM_1)	Q-AMS	1.61 [b] 1.79 [b]	0.5 0.5	Tokyo (JAP)	urban	spring summer
Zhang et al., 2005	IMPROVE method ($PM_{2.5}$)	Q-AMS	1.69 [b]	0.5	Pittsburgh (USA)	urban	autumn
Aiken et al., 2008	-	HR-ToF-AMS	1.71 [a]	0.5	Mexico (MEX)	urban	aircraft
Favez et al., 2010	EUSAAR 2 method ($PM_{2.5}$)	c-ToF-AMS	1.78 [b]	0.5	Grenoble (FR)	urban	winter
This work	NIOSH-derived method ($PM_{2.5}$)	HR-ToF-AMS	1.76 [a] 2.05 [b] *	CE†	GS (FR)	industrialized coastal	winter
El Haddad et al., 2011	NIOSH-method (PM_1)	c-ToF-AMS	1.67 [b]	0.5	Marseilles (FR)	urban / industrial	summer
Chan et al., 2010	"EnCan Total-900" method (PM_1)	c-ToF-AMS	1.58 [b] 2.08 [b]	0.5 0.5	Ontario (CAN)	rural	North wind South wind
Huang et al., 2011	-	HR-ToF-AMS	1.77 [a]	0.5	PRD (China) *	rural	winter (Asian monsoon)

[a] OM_{AMS}/OC_{AMS} ; [b] OM_{AMS}/OC_F; * the ratio was corrected to take into account the difference in size fraction (NR-PM_1/$PM_{2.5}$); † CE collection efficiency obtained from the equation given by Middlebrook et al. (2012); ‡ OC values were compared to those obtained with the IMPROVE protocol.

3.3. Comparison of EC and BC measurements

Figure 4 presents the time series of Black Carbon concentrations (termed as $[BC]_{AE}$) in $PM_{2.5}$ samples monitored continuously by the Aethalometer and averaged $[BC]_{AE}$ calculated on the same time resolution as the concentrations of elemental carbon (termed as $[EC]_F$) determined by the EC/OC analyzer from $PM_{2.5}$ filter analysis at both sites.

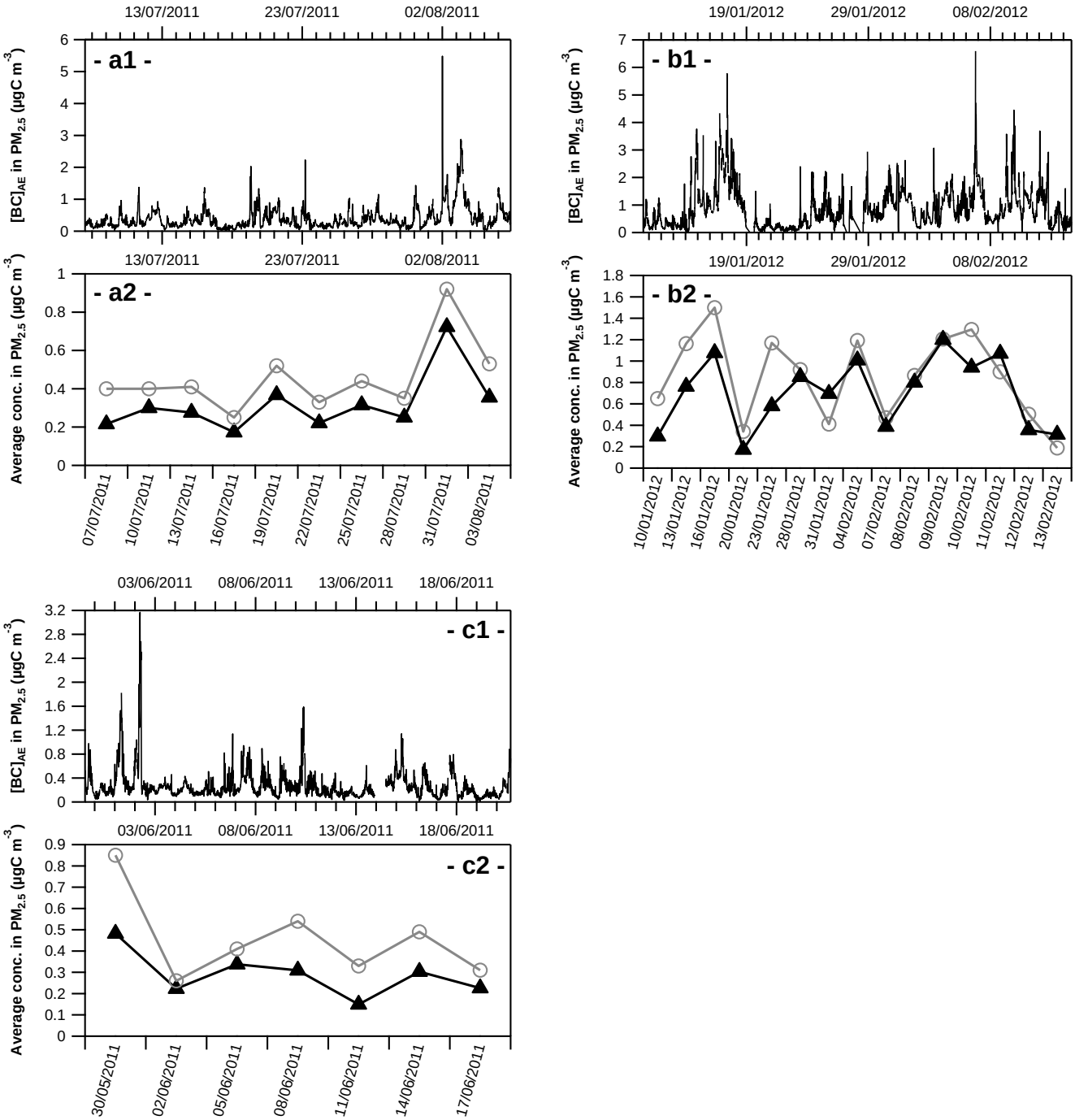


Figure 4. (a1, b1, c1) Time series of $[BC]_{AE}$ and (a2,b2,c2) averaged $[BC]_{AE}$ (solid triangles) and$[EC]_F$ (open circles) in $PM_{2.5}$ sampled in Douai in (a) summer and in Grande-Synthe during the (b) winter and (c) summer campaigns.

$[EC]_F$ were relatively low whatever the sampling sites and periods, from 0.46 ± 0.10 µgC m^{-3} (summer) to 0.80 ± 0.39 µgC m^{-3} (winter) in GS; and from 0.46 ± 0.18 µgC m^{-3} (summer) to 1.11 ± 0.10 µgC m^{-3} (winter) in DO. On average, $[BC]_{AE}$ were roughly lower than $[EC]_F$ with values varying from 0.32 ± 0.28 µgC m^{-3} during the warm period in DO to 0.67 ± 0.57 µgC m^{-3} (winter) and a summer average of 0.29 ± 0.31 µgC m^{-3} in GS. If $[BC]_{AE}$ and $[EC]_F$ were relatively similar on average, the $[BC]_{AE}$ time series showed several short-term events with values ranging up to 5.48 µgC m^{-3} in DO, 3.17 µgC m^{-3} and 6.60 µgC m^{-3} in GS in summer and winter, respectively.

The comparison of $[BC]_{AE}$ vs. $[EC]_F$ is shown Figure 5. BC and EC concentrations were highly correlated for the summer campaigns with good determination coefficients in GS (r^2 = 0.81, n = 7) and DO (r^2 = 0.97, n = 10) but to a lesser degree in winter (r^2 = 0.64), where BC vs. EC measurements are pretty scattered. On average, the BC/EC ratios were lower than unity with values of 0.72 for DO and varying from 0.61 (summer) to 0.79 (winter) for GS. The ratio of winter-to-summer slopes in GS (1.3) is in good agreement with the value of 1.1 obtained from the comparison of OC and OM measurements.

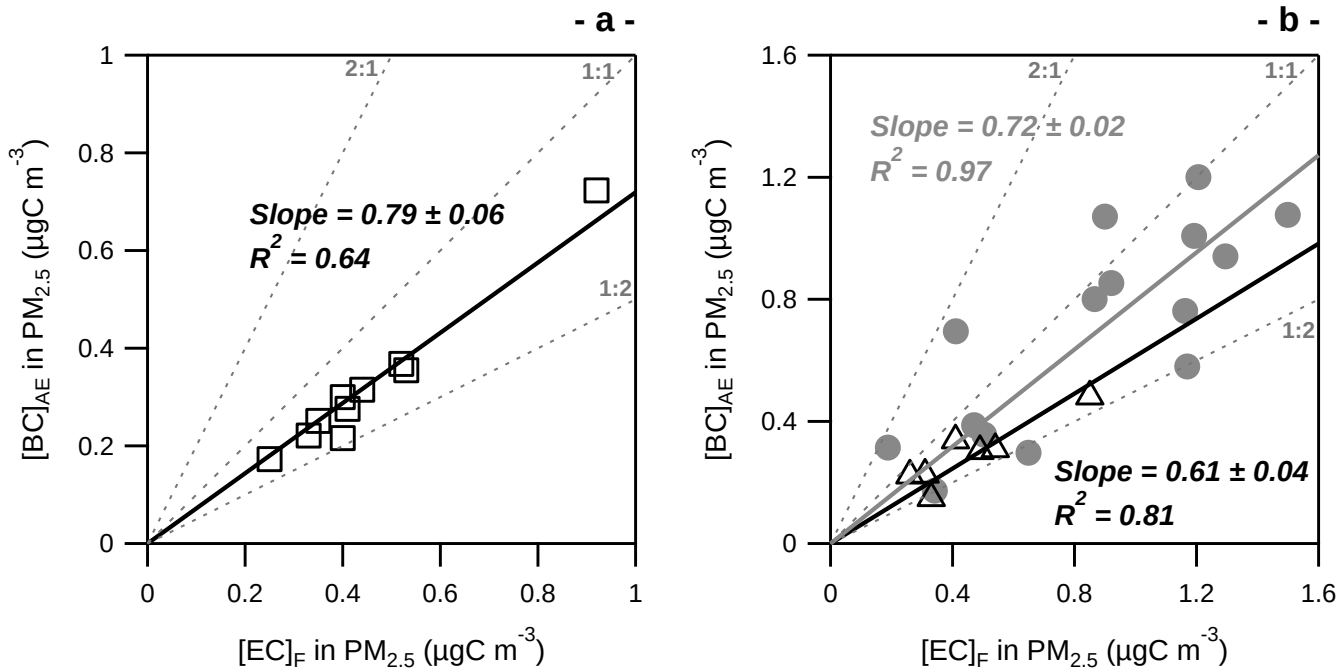


Figure 5. Scatter plots of filter-based EC and BC concentrations measured by the Aethalometer in (a) Douai in summer (open squares; n = 15) and (b) Grande-Synthe during the winter (solid circles; n = 10) and summer (open triangles; n = 7) sampling periods. The solid lines are the result of linear regression fits forced through zero (slopes are given with a 1σ statistical uncertainty).

BC/EC ratios were then compared to values found in the literature (Table 3). The majority of these studies have reported good linear trends with r^2 ranging up to 0.97 but poor correlations were also observed for rural/remote environments with r^2 values below 0.5. The BC/EC ratio reported in the literature varied widely from 0.61 to 3.3 for sampling sites influenced by traffic, with a majority of values close to unity or with EC concentrations slightly higher than BC.

Table 3. Comparison between EC and BC concentrations (in µgC m^{-3}) and the corresponding linear regression from aerosol sampled at the two sampling sites and throughout the world.

Sampling site	Sampling period	EC		BC		BC/EC ratio	r^2	n	Reference
		[EC] (µgC m^{-3})	Analytical method	[BC] (µgC m^{-3})	Instrument				
Douai, FR (UB)	July–Aug., 2011	0.46 ± 0.18	NIOSH-derived method	0.32 ± 0.28	AE-21 Aethalometer	0.795 ± 0.058	0.97	10	This work[a]
Grande-Synthe, FR (IC)	May–June, 2011	0.46 ± 10		0.29 ± 0.11		0.614 ± 0.042	0.81	7	
	Jan.–Feb., 2012	0.80 ± 0.39		0.67 ± 0.57		0.720 ± 0.022	0.64	15	
Kanpur, India (U)	Jan. 07 – Feb., 2008	3.8	NIOSH method	4.5	Aethalometer	1.20	0.62	32	Ram et al., 2010[a]
Hanimaadhoo, Maldives Islands (C)	Aug. 04 – Jan., 2005	1.11 ± 0.09†	ACE-Asia method	n/a	Aethalometer	n/a	0.968	n/a	Stone et al., 2007[b]
Gan, Maldives Islands (C)	Sept.–Nov., 2004	0.254 ± 0.055†		n/a					
Rochester, USA (T)	June 2002	0.4	NIOSH method	0.9	AE-20 Aethalometer	3.3	0.84	60	Jeong et al., 2004[c]
Philadelphia, USA (T)	July–Aug., 2002	0.4		0.9		2.7	0.60	281	
Lahore, Pakistan (U)	Nov. 05 – Jan., 2006	17.4	based on NIOSH method	21.7 ± 6.6	AE-21 Aethalometer	1.25	0.71	81	Husain et al., 2007[c]
Albany, USA (U)	May–June 2002 and Oct.–Dec., 2003	0.560	NIOSH method	0.550	OT-21Optical Transmissiometer	1.02	0.88†	35	Ahmed et al., 2009[c]
Antalya, Turkey (C)	Sept.–Dec., 1993	0.590		0.640		1.02	0.50	41	
Whiteface Mountain, USA (R)	1996 and Jan.–Feb., 2002	0.215		0.215		0.92	0.58	206	
Mayville, USA (R)	Aug. 1990., 1998., 2002 and July 2002	0.520		0.435		0.75	0.44	192	

UB: urban background; IC: industrialized coastal; U: urban; C: coastal; T: traffic; R: remote/rural; RB: regional background; TOT: thermal-optical transmittance; n/a: no data available; † after exclusion of two outliers. BC concentrations were corrected from reported procedures proposed by: [a] Weingartner et al., 2003; [b] Arnott et al., 2005; [c] BC correction not mentioned.

The use of different analytical techniques could be one of the reasons that contributed to an important measurement uncertainty. For example, Müller et al. (2011) have obtained unit to unit variability of 30% for Aethalometers in inter-comparisons pointing out the lack of a generally accepted calibration standard and the need to measure regularly the spot area size and flow rate. Mallet et al. (2008) have estimated the uncertainties to be of 10% only for Aethalometer measurements during field campaigns. The measurement uncertainties can also come from the EC/OC analyzer like previously mentioned for OC measurements (see §3.2.).

The ratio differences could also result from the use of artifact correction algorithms; in particular, it can be noticed that the highest values obtained in Rochester, USA, have not been corrected.

In our work, the relative underestimation of the corrected $[BC]_{AE}$ comparatively to the measured $[EC]_F$ can be explained by the constant values given in the correction procedure described by Weingartner et al. (2003). While a higher constant value of C_{ref} (i.e. C_{ref} values ranging from 2.9 to 4.3 defined by Collaud Coen et al. (2010) from an intercomparison between five correction schemes applied to several datasets) would decrease b_{abs} and $[BC]_{AE}$ (see §2.3.), a lower value of the single scattering albedo (or ω_0) will increase b_{abs} and $[BC]_{AE}$. Collaud Coen et al. (2010) have shown a clear seasonal dependence of C_{ref} with higher values during summer partly due to the dependence of SSA with C_{ref} which highlights the need to monitor SSA values with high resolution timing during field campaigns. Indeed, the SSA has a great temporal variability with lower and noisier values in winter due to many reasons described by Andrews et al. (2011). In addition, industrial plumes were likely to significantly alter the SSA values in GS by increasing the aerosol optical depth (Mallet et al., 2006). Thus, a better knowledge of the aerosol physical and chemical composition and aerosol light scattering measurements (C_{ref} and SSA) are needed for a good assumption of the AE correction procedure. As shown in Table 3, the intercomparisons pointed out slope differences between seasons and sites for thermal and thermal-optical methods suggesting that the composition of the sampled aerosol and its physical and chemical properties as well as the local environment (urban, rural or remote) also play an important role for instrument correlation (Liousse et al., 1993) especially for the determination of σ_{ATN}. The chemical ageing process can change the chemical composition of BC aerosols by reactivity with other species present during their transport in the atmosphere to the sampling site. As far as our study is concerned, the poor winter correlation in GS might have been due to the variable aerosol characteristics during strong sulfate events where acidic particles have been observed under a high relative humidity (Crenn et al., 2012; submitted paper). The presence of sulfur compounds emitted by the industrial sector can indeed lead to the formation of a sulfate shell around BC particles (Schnaiter et al., 2005),which increases particle size and can affect optical properties by decreasing the σ_{ATN} value (Ahmed et al., 2009). Jeong et al. (2004) have also concluded that $[BC]_{AE}$ might be overestimated due to the hygroscopic behavior of carbonaceous materials during the sulfate haze events. This is also consistent with the results found in Ahmed et al. (2009) which showed that a lower r^2 might be caused by the large variability in optical properties of BC aerosols due its mixing state.

Ram et al. (2010) suggested that the non-zero intercept in the linear regression plot may come from the contribution of absorbing species other than BC such as mineral aerosols (Bodhaine, 1995) affecting BC optical measurements

by scattering light. It has been demonstrated that among mineral dust components, the variability of the free iron content, especially the hematite (Fe_2O_3) fraction, could strongly affect the SSA of mineral dust particles as well as their mixtures with non-absorbing minerals (Moosmüller et al., 2009) and thus artificially increase [BC] values. In recent years, the high contribution of Fe_2O_3-containing mineral dust to the total aerosol mass in the Dunkirk area has been widely observed (Flament et al., 2008; Choël et al., 2010; Marris et al., 2012). Following these observations, $[BC]_{AE}$ vs $[EC]_F$ were plotted with a non-zero intercept for all datasets but the intercept values ranging from -0.06 (DO summer) to 0.14 (GS winter) did not validate this hypothesis.

The variability of the slopes may also be attributed to the condensation of SVOCs onto particles, aerosol water content or the presence of liquid organic particles which could also affect the C_{ref} value (Weingartner et al., 2003). As previously described, the near-UV wavelength of the AE-21 Aethalometer (λ = 370 nm) can be used to identify the presence of UV absorbing organic compounds such as aromatics even if values of $(BC_{UV})_{AE}$ cannot be quantified as "real" mass concentrations. Overall, $[BC]_{AE}$-to-$(BC_{UV})_{AE}$ varied from 0.87 (winter) to 1.07 (summer) in GS and was 1.12 in DO in summer. No significant correlation was observed between $[PAH]_{AMS}$ and $(BC_{UV})_{AE}$ for the only winter campaign with both instruments (GS), indicating that PAHs were not the only chemical species absorbing in the UV. Aromatic VOCs (22) have largely been identified and quantified from measurements in the Dunkirk area (Roukos et al., 2009). The presence of other aromatic SVOCs – either directly emitted or as oxidation products of primary VOCs – have to be considered as a potential influencing parameter which can explain $(BC_{UV})_{AE}$ levels. Further investigations will be necessary to determine the organic species responsible of absorption in the near UV-region.

4. Conclusion

This study has compared real-time measurements and chemical analyses of aerosols collected on filters for two seasons and two sites. The comparison showed significant correlations for the total PAH measurements with linearity between 0.67 and 0.98. However, the limits of detection obtained by chromatography techniques were better than the AMS and thus useful in summer when the compounds were present in low concentrations in the atmosphere. Linear trends were also observed for organic carbon, whatever the type of sampling site and season. The study of OM/OC ratios suggested that a large part of the organic fraction was in the $PM_{1-2.5}$ size range except in DO during winter where 80% of the organic carbon was in the NR-PM_1 fraction. The elemental analysis showed more highly oxidized organic aerosols at the industrial and coastal site during the cold period. Good data consistency was also obtained between thermal-optical EC and optical BC measurements with high correlations ranging from 0.64 to 0.97 but BC/EC ratios less than unity. It has been demonstrated that many parameters depending on aerosol composition and its physical and chemical properties, various artifacts and uncertainties in the analytical techniques can explain the observed differences, highlighting the need to combine both types of methods to provide chemical speciation as well as temporal resolution which is critical to identify specific pollution events.

Acknowledgements

Our laboratory participates in the Research Institute of Industrial ENvironment (IRENI), which is financed by the Communauté Urbaine de Dunkerque, the Nord-Pas de Calais Regional Council, the French Ministry of Higher Education and Research, the CNRS and the European Regional Development Fund (ERDF). V. Crenn would like to gratefully thank Armines and the Nord-Pas de Calais Regional Council for his PhD grant.

References

Ahmed, T., Dutkiewicz, V. A., Shareef, A., Tuncel, G., Tuncel, S., and Husain, L.: Measurement of black carbon (BC) by an optical method and a thermal-optical method: Intercomparison for four sites, Atmospheric Environment, 43, 6305-6311, 2009.

Aiken, A. C., DeCarlo, P. F., and Jimenez, J. L.: Elemental Analysis of Organic Species with Electron Ionization High-Resolution Mass Spectrometry, Analytical Chemistry, 79, 8350-8358, 10.1021/ac071150w, 2007.

Aiken, A. C., DeCarlo, P. F., Kroll, J. H., Worsnop, D. R., Huffman, J. A., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Mohr, C., Kimmel, J. R., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P. J., Canagaratna, M. R., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A., Baltensperger, U., and Jimenez, J. L.: O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry, Environmental Science & Technology, 42, 4478-4485, 10.1021/es703009q, 2008.

Allan, J. D., Alfarra, M. R., Bower, K. N., Williams, P. I., Gallagher, M. W., Jimenez, J. L., McDonald, A. G., Nemitz, E., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Coe, H., and Worsnop, D. R.: Quantitative sampling using an Aerodyne aerosol mass spectrometer 2. Measurements of fine particulate chemical composition in two U.K. cities, Journal of Geophysical Research, 108, 4091, 10.1029/2002jd002359, 2003a.

Allan, J. D., Jimenez, J. L., Williams, P. I., Alfarra, M. R., Bower, K. N., Jayne, J. T., Coe, H., and Worsnop, D. R.: Quantitative sampling using an Aerodyne aerosol mass spectrometer 1. Techniques of data interpretation and error analysis, Journal of Geophysical Research, 108, 4090, 10.1029/2002jd002358, 2003b.

Allan, J. D., Delia, A. E., Coe, H., Bower, K. N., Alfarra, M. R., Jimenez, J. L., Middlebrook, A. M., Drewnick, F., Onasch, T. B., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., and Worsnop, D. R.: A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data, Journal of Aerosol Science, 35, 909-922, 2004.

Alleman, L. Y., Lamaison, L., Perdrix, E., Robache, A., and Galloo, J.-C.: PM_{10} metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone, Atmospheric Research, 96, 612-625, 2010.

Andrews, E., Ogren, J. A., Bonasoni, P., Marinoni, A., Cuevas, E., Rodriguez, S., Sun, J. Y., Jaffe, D. A., Fischer, E. V., Baltensperger, U., Weingartner, E., Coen, M. C., Sharma, S., Macdonald, A. M., Leaitch, W. R., Lin, N. H., Laj, P., Arsov, T., Kalapov, I., Jefferson, A., and Sheridan, P.: Climatology of aerosol radiative properties in the free troposphere, Atmospheric Research, 102, 365-393, 2011.

Arnott, W. P., Hamasha, K., Moosmüller, H., Sheridan, P. J., and Ogren, J. A.: Towards Aerosol Light-Absorption Measurements with a 7-Wavelength Aethalometer: Evaluation with a Photoacoustic Instrument and 3-Wavelength Nephelometer, Aerosol Science and Technology, 39, 17-29, 10.1080/027868290901972, 2005.

Aubriet, F., and Carré, V.: Potential of laser mass spectrometry for the analysis of environmental dust particles - A review, Analytica Chimica Acta, 659, 34-54, 2010.

Badol, C., Locoge, N., Léonardis, T., and Galloo, J.-C.: Using a source receptor approach to characterise VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions Part I: Study area description, data set acquisition and qualitative data analysis of the data set, Science of The Total Environment, 389, 441-452, 2008.

Bae, M.-S., Hong, C.-S., Kim, Y. J., Han, J.-S., Moon, K.-J., Kondo, Y., Komazaki, Y., and Miyazaki, Y.: Intercomparison of two different thermal-optical elemental carbons and optical black carbon during ABC-EAREX2005, Atmospheric Environment, 41, 2791-2803, 2007.

Billet, S., Abbas, I., Le Goff, J., Verdin, A., André, V., Lafargue, P.-E., Hachimi, A., Cazier, F., Sichel, F., Shirali, P., and Garçon, G.: Genotoxic potential of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-coated onto airborne Particulate Matter ($PM_{2.5}$) in human lung epithelial A549 cells, Cancer Letters, 270, 144-155, 2008.

Birch, M. E., and Cary, R. A.: Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust, in: Aerosol Science and Technology, Taylor & Francis, 221-241, 1996.

Bodhaine, B. A.: Aerosol absorption measurements at Barrow, Mauna Loa and the south pole, Journal of Geophysical Research, 100, 8967-8975, 10.1029/95jd00513, 1995.

Bond, T. C., and Bergstrom, R. W.: Light Absorption by Carbonaceous Particles: An Investigative Review, Aerosol Science and Technology, 40, 27-67, 10.1080/02786820500421521, 2006.

CAFE: Thematic strategy on air pollution., 2005.

Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Jimenez, J. L., Allan, J. D., Alfarra, M. R., Zhang, Q., Onasch, T. B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L. R., Trimborn, A. M., Northway, M. J., DeCarlo, P. F., Kolb, C. E., Davidovits, P., and Worsnop, D. R.: Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer, Mass Spectrometry Reviews, 26, 185-222, 10.1002/mas.20115, 2007.

Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., and Putaud, J. P.: Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol, Atmos. Meas. Tech., 3, 79-89, 10.5194/amt-3-79-2010, 2010.

Cazier, F., Dewaele, D., Delbende, A., Nouali, H., Garçon, G., Verdin, A., Courcot, D., Bouhsina, S., and Shirali, P.: Sampling analysis and characterization of particles in the atmosphere of rural, urban and industrial areas, Procedia Environmental Sciences, 4, 218-227, 2011.

Chan, T. W., Huang, L., Leaitch, W. R., Sharma, S., Brook, J. R., Slowik, J. G., Abbatt, J. P. D., Brickell, P. C., Liggio, J., Li, S. M., and Moosmüller, H.: Observations of OM/OC and specific attenuation coefficients (SAC) in ambient fine PM at a rural site in central Ontario, Canada, Atmospheric Chemistry and Physics, 10, 2393-2411, 10.5194/acp-10-2393-2010, 2010.

Choël, M., Deboudt, K., and Flament, P.: Development of Time-Resolved Description of Aerosol Properties at the Particle Scale During an Episode of Industrial Pollution Plume, Water, Air, & Soil Pollution, 209, 93-107, 10.1007/s11270-009-0183-9, 2010.

Chow, J. C., Watson, J. G., Pritchett, L. C., Pierson, W. R., Frazier, C. A., and Purcell, R. G.: The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. Air quality studies, Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 27, 1185-1201, 1993.

Collaud Coen, M., Weingartner, E., Apituley, A., Ceburnis, D., Fierz-Schmidhauser, R., Flentje, H., Henzing, J. S., Jennings, S. G., Moerman, M., Petzold, A., Schmid, O., and Baltensperger, U.: Minimizing light absorption measurement artifacts of the Aethalometer: evaluation of five correction algorithms, Atmospheric Measurement and Techniques, 3, 457-474, 10.5194/amt-3-457-2010, 2010.

Crenn, V., Riffault, V., Fronval, I., and Petitprez, D.: Seasonal variations and characterization of $PM_{2.5}$ particles sampled at an urban background site and an industrialized coastal site (Northern France), in: Atmospheric Chemistry and Physics, 2012.

Crosier, J., Jimenez, J. L., Allan, J. D., Bower, K. N., Williams, P. I., Alfarra, M. R., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., and Coe, H.: Technical Note: Description and Use of the New Jump Mass Spectrum Mode of Operation for the Aerodyne Quadrupole Aerosol Mass Spectrometers (Q-AMS), Aerosol Science and Technology, 41, 865-872, 10.1080/02786820701501899, 2007.

DeCarlo, P. F., Kimmel, J. R., Trimborn, A., Northway, M. J., Jayne, J. T., Aiken, A. C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K. S., Worsnop, D. R., and Jimenez, J. L.: Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer, Analytical Chemistry, 78, 8281-8289, 10.1021/ac061249n, 2006.

Drewnick, F., Jayne, J. T., Canagaratna, M., Worsnop, D. R., and Demerjian, K. L.: Measurement of Ambient Aerosol Composition During the PMTACS-NY 2001 Using an Aerosol Mass Spectrometer. Part II: Chemically Speciated Mass Distributions Special Issue of Aerosol Science and Technology on Findings from the Fine Particulate Matter Supersites Program, Aerosol Science and Technology, 38, 104-117, 10.1080/02786820390229534, 2004a.

Drewnick, F., Schwab, J. J., Jayne, J. T., Canagaratna, M., Worsnop, D. R., and Demerjian, K. L.: Measurement of Ambient Aerosol Composition During the PMTACS-NY 2001 Using an Aerosol Mass Spectrometer. Part I: Mass Concentrations Special Issue of Aerosol Science and Technology on Findings from the Fine Particulate Matter Supersites Program, Aerosol Science and Technology, 38, 92-103, 10.1080/02786820390229507, 2004b.

Dzepina, K., Arey, J., Marr, L. C., Worsnop, D. R., Salcedo, D., Zhang, Q., Onasch, T. B., Molina, L. T., Molina, M. J., and Jimenez, J. L.: Detection of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City using an aerosol mass spectrometer, International Journal of Mass Spectrometry, 263, 152-170, 2007.

El Haddad, I., Marchand, N., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J. L., Cozic, J., Chauvel, C., Armengaud, A., Robin, D., and Jaffrezo, J. L.: Primary sources of $PM_{2.5}$ organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille, Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 2039-2058, 10.5194/acp-11-2039-2011, 2011.

Favez, O., El Haddad, I., Piot, C., Boréave, A., Abidi, E., Marchand, N., Jaffrezo, J. L., Besombes, J. L., Personnaz, M. B., Sciare, J., Wortham, H., George, C., and D'Anna, B.: Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France), Atmospheric Chemistry and Physics, 10, 5295-5314, 10.5194/acp-10-5295-2010, 2010.

Flament, P., Mattielli, N., Aimoz, L., Choël, M., Deboudt, K., de Jong, J., Rimetz-Planchon, J., and Weis, D.: Iron isotopic fractionation in industrial emissions and urban aerosols, Chemosphere, 73, 1793-1798, 2008.

Freney, E. J., Sellegri, K., Canonaco, F., Boulon, J., Hervo, M., Weigel, R., Pichon, J. M., Colomb, A., Prévôt, A. S. H., and Laj, P.: Seasonal variations in aerosol particle composition at the puy-de-Dôme research station in France, Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 13047-13059, 10.5194/acp-11-13047-2011, 2011.

Goldstein, A. H., and Galbally, I. E.: Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere, Environmental Science & Technology, 41, 1514-1521, 10.1021/es072476p, 2007.

Hitzenberger, R., Petzold, A., Bauer, H., Ctyroky, P., Pouresmaeil, P., Laskus, L., and Puxbaum, H.: Intercomparison of Thermal and Optical Measurement Methods for Elemental Carbon and Black Carbon at an Urban Location, Environmental Science & Technology, 40, 6377-6383, 10.1021/es051228v, 2006.

Huang, X. F., He, L. Y., Hu, M., Canagaratna, M. R., Kroll, J. H., Ng, N. L., Zhang, Y. H., Lin, Y., Xue, L., Sun, T. L., Liu, X. G., Shao, M., Jayne, J. T., and Worsnop, D. R.: Characterization of submicron aerosols at a rural site in Pearl River Delta of China using an Aerodyne High-Resolution Aerosol Mass Spectrometer, Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 1865-1877, 10.5194/acp-11-1865-2011, 2011.

Huffman, J. A., Jayne, J. T., Drewnick, F., Aiken, A. C., Onasch, T., Worsnop, D. R., and Jimenez, J. L.: Design, Modeling, Optimization, and Experimental Tests of a Particle Beam Width Probe for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, Aerosol Science and Technology, 39, 1143-1163, 10.1080/02786820500423782, 2005.

Husain, L., Dutkiewicz, V. A., Khan, A. J., and Ghauri, B. M.: Characterization of carbonaceous aerosols in urban air, Atmospheric Environment, 41, 6872-6883, 2007.

Jeong, C.-H., Hopke, P. K., Kim, E., and Lee, D.-W.: The comparison between thermal-optical transmittance elemental carbon and Aethalometer black carbon measured at multiple monitoring sites, Atmospheric Environment, 38, 5193-5204, 2004.

Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., E., Dunlea, J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U., and Worsnop, D. R.: Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere, Science, 326, 1525-1529, 10.1126/science.1180353, 2009.

Kalberer, M., Henne, S., Prevot, A. S. H., and Steinbacher, M.: Vertical transport and degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in an Alpine Valley, Atmospheric Environment, 38, 6447-6456, 2004.

Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., and Prévôt, A. S. H.: Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra, Atmospheric Chemistry and Physics, 7, 1503-1522, 10.5194/acp-7-1503-2007, 2007.

Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., Szidat, S., Wehrli, M. N., Wacker, L., Weimer, S., Caseiro, A., Puxbaum, H., and Prévôt, A. S. H.: Source Attribution of Submicron Organic Aerosols during Wintertime Inversions by Advanced Factor Analysis of Aerosol Mass Spectra, Environmental Science & Technology, 42, 214-220, 10.1021/es0707207, 2008.

Liousse, C., Cachier, H., and Jennings, S. G.: Optical and thermal measurements of black carbon aerosol content in different environments: Variation of the specific attenuation cross-section, sigma, Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 27, 1203-1211, 1993.

Liu, L.-B., Liu, Y., Lin, J.-M., Tang, N., Hayakawa, K., and Maeda, T.: Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: A review, Journal of Environmental Sciences, 19, 1-11, 2007.

Ma, W.-L., Li, Y.-F., Qi, H., Sun, D.-Z., Liu, L.-Y., and Wang, D.-G.: Seasonal variations of sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to a northeastern urban city, China, Chemosphere, 79, 441-447, 2010.

Mallet, M., Pont, V., Liousse, C., Roger, J. C., and Dubuisson, P.: Simulation of aerosol radiative properties with the ORISAM-RAD model during a pollution event (ESCOMPTE 2001), Atmospheric Environment, 40, 7696-7705, http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.08.031, 2006.

Mallet, M., Pont, V., Liousse, C., Gomes, L., Pelon, J., Osborne, S., Haywood, J., Roger, J. C., Dubuisson, P., Mariscal, A., Thouret, V., and Goloub, P.: Aerosol direct radiative forcing over Djougou (northern Benin) during the African Monsoon Multidisciplinary Analysis dry season experiment (Special Observation Period-0), J. Geophys. Res., 113, D00C01, 10.1029/2007jd009419, 2008.

Marris, H., Deboudt, K., Augustin, P., Flament, P., Blond, F., Fiani, E., Fourmentin, M., and Delbarre, H.: Fast changes in chemical composition and size distribution of fine particles during the near-field transport of industrial plumes, Science of The Total Environment, 427-428, 126-138, 2012.

Matthew, B. M., Middlebrook, A. M., and Onasch, T. B.: Collection Efficiencies in an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer as a Function of Particle Phase for Laboratory Generated Aerosols, Aerosol Science and Technology, 42, 884-898, 10.1080/02786820802356797, 2008.

McMurry, P. H.: A review of atmospheric aerosol measurements, Atmospheric Environment, 34, 1959-1999, 2000.

Middlebrook, A. M., Bahreini, R., Jimenez, J. L., and Canagaratna, M. R.: Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data, Aerosol Science and Technology, 46, 258-271, 10.1080/02786826.2011.620041, 2012.

Mirivel, G., Riffault, V., and Galloo, J.-C.: Development and validation of an ultra-high-performance liquid chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry method to quantify benzoic acid and long-chain monocarboxylic acids (C_{12}-C_{28}) in atmospheric aerosols, Journal of Chromatography A, 1216, 6481-6489, 2009.

Mirivel, G., Riffault, V., and Galloo, J.-C.: Analysis of phthalic, isophthalic and long-chain (C_4-C_{12}) dicarboxylic acids in atmospheric aerosols by UPLC/ESI/ToF-MS, Analytical Methods, 3, 1172-1179, 2011.

Mirivel, G., Riffault, V., and Galloo, J.-C.: Optimization of a pressurized liquid extraction method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles using experimental design, in: Journal of Chromatography A, 2012.

Moosmüller, H., Chakrabarty, R. K., and Arnott, W. P.: Aerosol light absorption and its measurement: A review, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 110, 844-878, 2009.

Müller, T., Henzing, J. S., de Leeuw, G., Wiedensohler, A., Alastuey, A., Angelov, H., Bizjak, M., Collaud Coen, M., Engström, J. E., Gruening, C., Hillamo, R., Hoffer, A., Imre, K., Ivanow, P., Jennings, G., Sun, J. Y., Kalivitis, N., Karlsson, H., Komppula, M., Laj, P., Li, S. M., Lunder, C., Marinoni, A., Martins dos Santos, S., Moerman, M., Nowak, A., Ogren, J. A., Petzold, A., Pichon, J. M., Rodriquez, S., Sharma, S., Sheridan, P. J., Teinilä, K., Tuch, T., Viana, M., Virkkula, A., Weingartner, E., Wilhelm, R., and Wang, Y. Q.: Characterization and intercomparison of aerosol absorption photometers: result of two intercomparison workshops, Atmospheric Measurement and Techniques, 4, 245-268, 10.5194/amt-4-245-2011, 2011.

Pankow, J. F., Storey, J. M. E., and Yamasaki, H.: Effects of relative humidity on gas/particle partitioning of semivolatile organic compounds to urban particulate matter, Environmental Science & Technology, 27, 2220-2226, 10.1021/es00047a032, 1993.

Poulain, L., Spindler, G., Birmili, W., Plass-Dülmer, C., Wiedensohler, A., and Herrmann, H.: Seasonal and diurnal variations of particulate nitrate and organic matter at the IfT research station Melpitz, Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 12579-12599, 10.5194/acp-11-12579-2011, 2011.

Pratt, K. A., and Prather, K. A.: Mass spectrometry of atmospheric aerosols—Recent developments and applications. Part I: Off-line mass spectrometry techniques, Mass Spectrometry Reviews, 31, 1-16, 10.1002/mas.20322, 2012.

Ram, K., Sarin, M. M., and Tripathi, S. N.: Inter-comparison of thermal and optical methods for determination of atmospheric black carbon and attenuation coefficient from an urban location in northern India, Atmospheric Research, 97, 335-342, 2010.

Reisinger, P., Wonaschütz, A., Hitzenberger, R., Petzold, A., Bauer, H., Jankowski, N., Puxbaum, H., Chi, X., and Maenhaut, W.: Intercomparison of Measurement Techniques for Black or Elemental Carbon Under Urban Background Conditions in Wintertime: Influence of Biomass Combustion, Environmental Science & Technology, 42, 884-889, 10.1021/es0715041, 2008.

Rimetz-Planchon, J., Perdrix, E., Sobanska, S., and Brémard, C.: PM_{10} air quality variations in an urbanized and industrialized harbor, Atmospheric Environment, 42, 7274-7283, 2008.

Rodriguez, S., Alastuey, A., and Querol, X.: A review of methods for long term in situ characterization of aerosol dust, Aeolian Research, 6, 55-74, 2012.

Roukos, J., Riffault, V., Locoge, N., and Plaisance, H.: VOC in an urban and industrial harbor on the French North Sea coast during two contrasted meteorological situations, Environmental Pollution, 157, 3001-3009, 2009.

Roukos, J., Locoge, N., Sacco, P., and Plaisance, H.: 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, 45, 755-763, 2011.

Schauer, J. J., Mader, B. T., DeMinter, J. T., Heidemann, G., Bae, M. S., Seinfeld, J. H., Flagan, R. C., Cary, R. A., Smith, D., Huebert, B. J., Bertram, T., Howell, S., Kline, J. T., Quinn, P., Bates, T., Turpin, B., Lim, H. J., Yu, J. Z., Yang, H., and Keywood, M. D.: ACE-Asia Intercomparison of a Thermal-Optical Method for the Determination of Particle-Phase Organic and Elemental Carbon, Environmental Science & Technology, 37, 993-1001, 10.1021/es020622f, 2003.

Schmid, H., Laskus, L., Jürgen Abraham, H., Baltensperger, U., Lavanchy, V., Bizjak, M., Burba, P., Cachier, H., Crow, D., Chow, J., Gnauk, T., Even, A., ten Brink, H. M., Giesen, K.-P., Hitzenberger, R., Hueglin, C., Maenhaut, W., Pio, C., Carvalho, A., Putaud, J.-P., Toom-Sauntry, D., and Puxbaum, H.: Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I, Atmospheric Environment, 35, 2111-2121, 2001.

Schmid, O., Artaxo, P., Arnott, W. P., Chand, D., Gatti, L. V., Frank, G. P., Hoffer, A., Schnaiter, M., and Andreae, M. O.: Spectral light absorption by ambient aerosols influenced by biomass burning in the Amazon Basin. I: Comparison and field

calibration of absorption measurement techniques, Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 3443-3462, 10.5194/acp-6-3443-2006, 2006.

Schnaiter, M., Linke, C., Möhler, O., Naumann, K. H., Saathoff, H., Wagner, R., Schurath, U., and Wehner, B.: Absorption amplification of black carbon internally mixed with secondary organic aerosol, Journal of Geophysical Research, 110, D19204, 10.1029/2005jd006046, 2005.

Simpson, D., Yttri, K. E., Klimont, Z., Kupiainen, K., Caseiro, A., Gelencsér, A., Pio, C., Puxbaum, H., and Legrand, M.: Modeling carbonaceous aerosol over Europe: Analysis of the CARBOSOL and EMEP EC/OC campaigns, Journal of Geophysical Research, 112, D23S14, 10.1029/2006jd008158, 2007.

Singh, D. P., Gadi, R., and Mandal, T. K.: Characterization of particulate-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and trace metals composition of urban air in Delhi, India, Atmospheric Environment, 45, 7653-7663, 2011.

Slowik, J. G., Cross, E. S., Han, J.-H., Davidovits, P., Onasch, T. B., Jayne, J. T., Williams, L. R., Canagaratna, M. R., Worsnop, D. R., Chakrabarty, R. K., Moosmüller, H., Arnott, W. P., Schwarz, J. P., Gao, R.-S., Fahey, D. W., Kok, G. L., and Petzold, A.: An Inter-Comparison of Instruments Measuring Black Carbon Content of Soot Particles, Aerosol Science and Technology, 41, 295-314, 10.1080/02786820701197078, 2007.

Snyder, D. C., and Schauer, J. J.: An Inter-Comparison of Two Black Carbon Aerosol Instruments and a Semi-Continuous Elemental Carbon Instrument in the Urban Environment, Aerosol Science and Technology, 41, 463-474, 10.1080/02786820701222819, 2007.

Sodeman, D. A., Toner, S. M., and Prather, K. A.: Determination of Single Particle Mass Spectral Signatures from Light-Duty Vehicle Emissions, Environmental Science & Technology, 39, 4569-4580, 10.1021/es0489947, 2005.

Stone, E. A., Lough, G. C., Schauer, J. J., Praveen, P. S., Corrigan, C. E., and Ramanathan, V.: Understanding the origin of black carbon in the atmospheric brown cloud over the Indian Ocean, Journal of Geophysical Research, 112, D22S23, 10.1029/2006jd008118, 2007.

Storey, J. M. E., Luo, W., Isabelle, L. M., and Pankow, J. F.: Gas/Solid Partitioning of Semivolatile Organic Compounds to Model Atmospheric Solid Surfaces as a Function of Relative Humidity. 1. Clean Quartz, Environmental Science & Technology, 29, 2420-2428, 10.1021/es00009a039, 1995.

Takegawa, N., Miyazaki, Y., Kondo, Y., Komazaki, Y., Miyakawa, T., Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., Allan, J. D., and Weber, R. J.: Characterization of an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (AMS): Intercomparison with Other Aerosol Instruments, Aerosol Science and Technology, 39, 760-770, 10.1080/02786820500243404, 2005.

Takegawa, N., Miyakawa, T., Kondo, Y., Jimenez, J. L., Zhang, Q., Worsnop, D. R., and Fukuda, M.: Seasonal and diurnal variations of submicron organic aerosol in Tokyo observed using the Aerodyne aerosol mass spectrometer, Journal of Geophysical Research, 111, D11206, 10.1029/2005jd006515, 2006.

Tasdemir, Y., and Esen, F.: Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey, Atmospheric Research, 84, 1-12, 2007.

Turpin, B. J., Saxena, P., and Andrews, E.: Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, Atmospheric Environment, 34, 2983-3013, http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00501-4, 2000.

Turpin, B. J., and Lim, H.-J.: Species Contributions to $PM_{2.5}$ Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass, Aerosol Science and Technology, 35, 602-610, 10.1080/02786820119445, 2001.

Viana, M., Chi, X., Maenhaut, W., Cafmeyer, J., Querol, X., Alastuey, A., Mikuska, P., and Vecera, Z.: Influence of Sampling Artefacts on Measured PM, OC, and EC Levels in Carbonaceous Aerosols in an Urban Area, Aerosol Science and Technology, 40, 107-117, 10.1080/02786820500484388, 2006.

Viana, M., Maenhaut, W., ten Brink, H. M., Chi, X., Weijers, E., Querol, X., Alastuey, A., Mikuska, P., and Vecera, Z.: Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities, Atmospheric Environment, 41, 5972-5983, 2007.

Virkkula, A., Mäkelä, T., Hillamo, R., Yli-Tuomi, T., Hirsikko, A., Hämeri, K., and Koponen, I. K.: A Simple Procedure for Correcting Loading Effects of Aethalometer Data, Journal of the Air & Waste Management Association, 57, 1214-1222, 10.3155/1047-3289.57.10.1214, 2007.

Weimer, S., Drewnick, F., Hogrefe, O., Schwab, J. J., Rhoads, K., Orsini, D., Canagaratna, M., Worsnop, D. R., and Demerjian, K. L.: Size-selective nonrefractory ambient aerosol measurements during the Particulate Matter Technology Assessment and Characterization Study - New York 2004 Winter Intensive in New York City, Journal of Geophysical Research, 111, D18305, 10.1029/2006jd007215, 2006.

Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., and Baltensperger, U.: Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers, Journal of Aerosol Science, 34, 1445-1463, 2003.

Xiang, Y., Delbarre, H., Sauvage, S., Léonardis, T., Fourmentin, M., Augustin, P., and Locoge, N.: Development of a methodology examining the behaviours of VOCs source apportionment with micro-meteorology analysis in an urban and industrial area, Environmental Pollution, 162, 15-28, 2012.

Zhang, Q., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., and Jimenez, J.-L.: Time- and size-resolved chemical composition of submicron particles in Pittsburgh: Implications for aerosol sources and processes, Journal of Geophysical Research, 110, D07S09, 10.1029/2004jd004649, 2005.

Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Allan, J. D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M. R., Takami, A., Middlebrook, A. M., Sun, Y. L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P. F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J. T., Miyoshi, T., Shimono, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R. J., Rautiainen, J., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., and Worsnop, D. R.: Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes, Geophysical Research Letters, 34, L13801, 10.1029/2007gl029979, 2007.

Zhang, X., Smith, K. A., Worsnop, D. R., Jimenez, J., Jayne, J. T., and Kolb, C. E.: A Numerical Characterization of Particle Beam Collimation by an Aerodynamic Lens-Nozzle System: Part I. An Individual Lens or Nozzle, Aerosol Science and Technology, 36, 617-631, 10.1080/02786820252883856, 2002.

Zhang, X., Smith, K. A., Worsnop, D. R., Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Kolb, C. E., Morris, J., and Davidovits, P.: Numerical Characterization of Particle Beam Collimation: Part II Integrated Aerodynamic-Lens-Nozzle System, Aerosol Science and Technology, 38, 619-638, 10.1080/02786820490479833, 2004.

Zimmermann, R., Ferge, T., Gälli, M., and Karlsson, R.: Application of single-particle laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry for detection of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot particles originating from an industrial combustion process, Rapid Communications in Mass Spectrometry, 17, 851-859, 10.1002/rcm.979, 2003.

IDENTIFICATION DES SOURCES D'EMISSIONS

Le dernier chapitre de « Résultats et discussions » consiste en l'étude des sources potentielles d'émissions des espèces chimiques mesurées pendant les campagnes de mesures. Un premier volet a consisté à faire le lien entre météorologie et observations, afin d'identifier d'une part d'éventuelles sources d'émissions à l'échelle locale, et d'autre part de tracer le transport atmosphérique des polluants à plus longue distance. Un dernier point a eu pour objectif d'identifier les sources d'émissions de la matière organique particulaire à partir de l'analyse PMF appliquée aux données AMS enregistrées pendant les campagnes de mesures. Du fait de la similitude saisonnière des facteurs identifiés, les résultats ont été regroupés par saisons dans les paragraphes qui suivent. Dans un premier temps, le nombre de facteurs permettant d'expliquer les profils temporels observés de manière cohérente a été déterminé. Puis, ces facteurs ont été identifiés en combinant les informations des spectres de masse de ces facteurs, de leurs profils journaliers et des corrélations observées avec d'autres espèces chimiques (gazeuses ou particulaires) également mesurées pendant les campagnes. Enfin, les résultats obtenus ont été confrontés aux données existantes de la littérature pour étudier la représentativité des aérosols collectés sur les zones étudiées.

1. Liens entre observations et concentrations

1.1. A l'échelle locale

Dans ce paragraphe, les concentrations en polluants gazeux et particulaires suivies par les stations ATMO Nord–Pas de Calais, en BC déterminées à partir des mesures de l'aéthalomètre et en espèces mesurées par l'AMS ont été tracées pour chacune des campagnes de mesures en fonction des directions de vents mesurées localement par l'anémomètre. Les roses de pollution obtenues à Grande-Synthe en hiver et en été sont respectivement présentées Figure 58 et Figure 59. Les roses de pollution sur le site urbain de fond de Douai pour la période estivale sont données en Figure 60 (pas de données de vent mesurées localement en hiver).

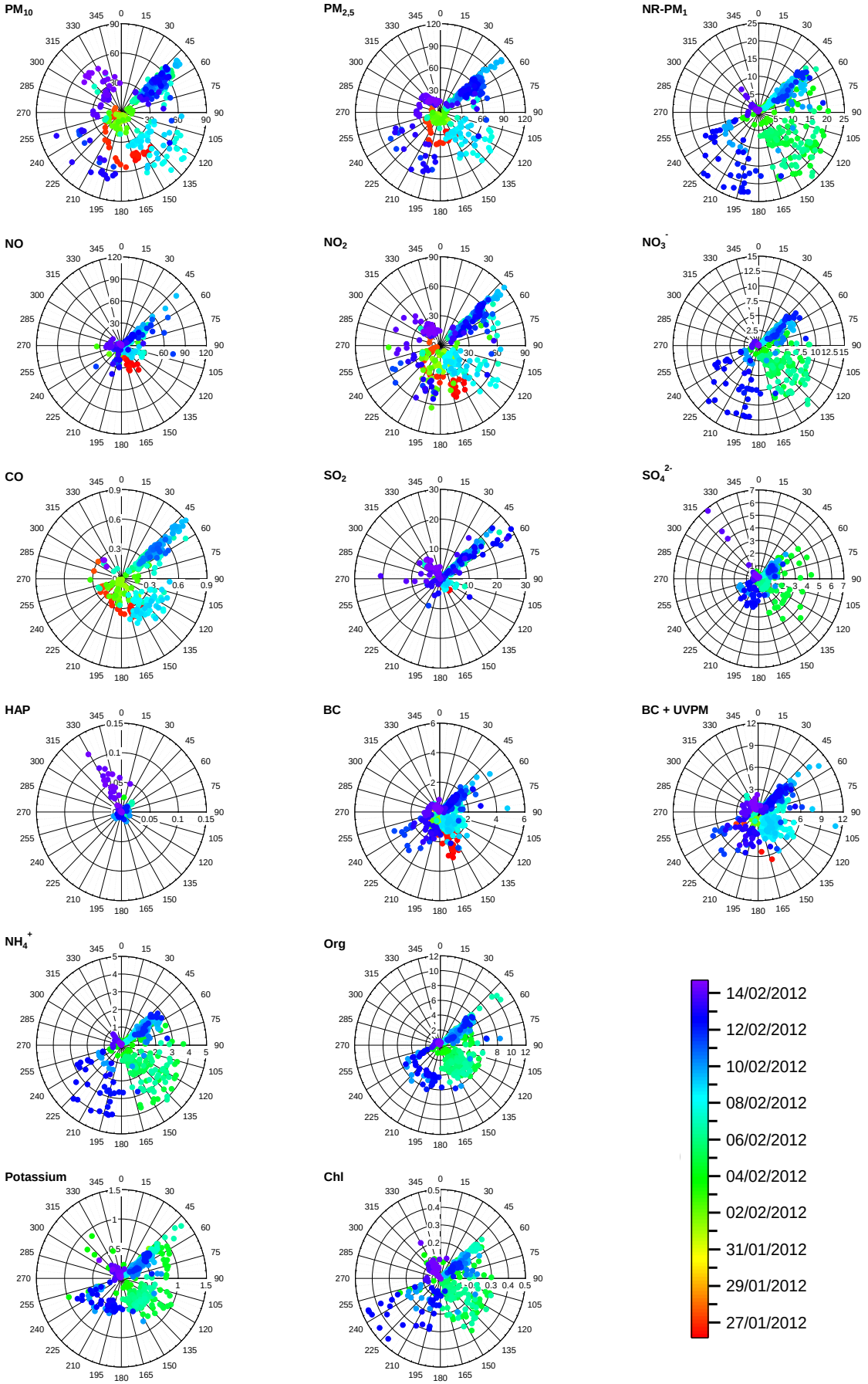


Figure 58 : Roses de pollution pour la campagne hivernale de Grande-Synthe (concentrations exprimées en µg m^{-3} et directions de vents en degrés (°))

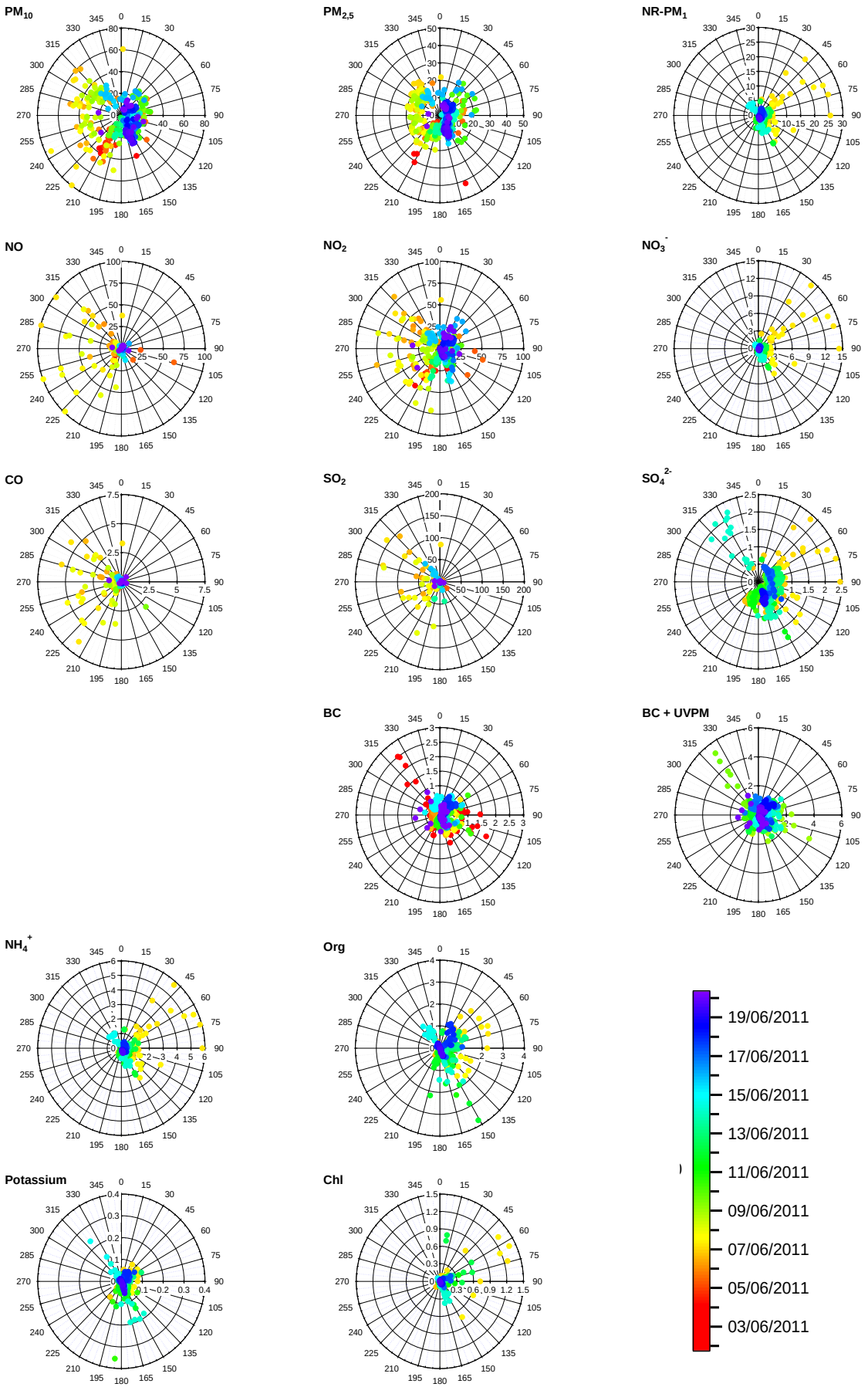


Figure 59 : Roses de pollution pour la campagne estivale de Grande-Synthe (concentrations exprimées en µg m^{-3} et directions de vents en degrés (°))

Sur le site récepteur de Grande-Synthe, les roses de pollution mettent clairement en évidence l'impact de la zone industrielle (domaine 270°-60°) pour certains polluants ; on note par exemple un apport quasi-exclusif des concentrations élevées en HAP en hiver lors des régimes de vents provenant de la direction 330°, simultanément à une augmentation des sulfates particulaires pouvant provenir de la conversion de SO_2, des concentrations en NR-PM_1 et de manière moins nette en PM_{10}. Cette influence a cependant été moins marquée pour les sulfates avec toutefois la présence d'épisodes significatifs pendant la campagne estivale et en fin de campagne hivernale, le reste des observations étant probablement davantage lié au transport longue-distance qu'à des sources locales. Un pic de SO_2 partiellement concomitant à des concentrations plus fortes en CO, NO, BC+UVPM, et à une augmentation des teneurs en PM sur toutes les fractions granulométriques a également été observé pour le secteur 45-60°, plutôt caractéristique d'émissions primaires lors des processus de combustion pour les particules (émissions de composés réfractaires et/ou de poussières minérales/métalliques) et les gaz. Une influence des activités industrielles sur les teneurs en BC, BC+UVPM et en potassium a également été constatée malgré la faible fréquence estivale des vents en provenance du secteur industriel. Le début de la campagne estivale a également mis en évidence une contribution des émissions industrielles (secteur O-NO) avec des teneurs plus élevées de l'ensemble des polluants gazeux en début de campagne estivale confirmant les observations réalisées par Rimetz-Planchon (2006). Il apparaît utile de rappeler que l'AMS n'a pas enregistré de données pendant cette période en raison de problèmes techniques.

L'impact urbain peut également être observé avec des teneurs plus élevées des polluants gazeux en provenance de l'est en été (zone urbaine de Dunkerque) et balayant une gamme plus large en hiver (45°-255°N). Les concentrations en aérosols submicroniques non réfractaires ont essentiellement été associées à des sources d'émissions provenant de la zone urbaine de Dunkerque en été. Les espèces inorganiques majeures ont suivies cette tendance. Cependant, cette observation doit être nuancée en raison des faibles concentrations estivales mesurées.

A Douai, la répartition homogène et le nombre limité de sources d'émissions à proximité du site récepteur se sont traduits par une uniformité des roses de pollution avec une dispersion relativement homogène de la plupart des polluants en termes de direction et de concentrations avec néanmoins des valeurs légèrement supérieures pour le domaine 210°-30°N à l'exception du potassium qui a montré des pics de concentrations pour des vents provenant du SSE, c'est-à-dire du centre ville. L'homogénéité des concentrations en fonction

des directions de vent est caractéristique d'un site urbain de fond dont les sources d'émissions à l'échelle locale sont diffuses.

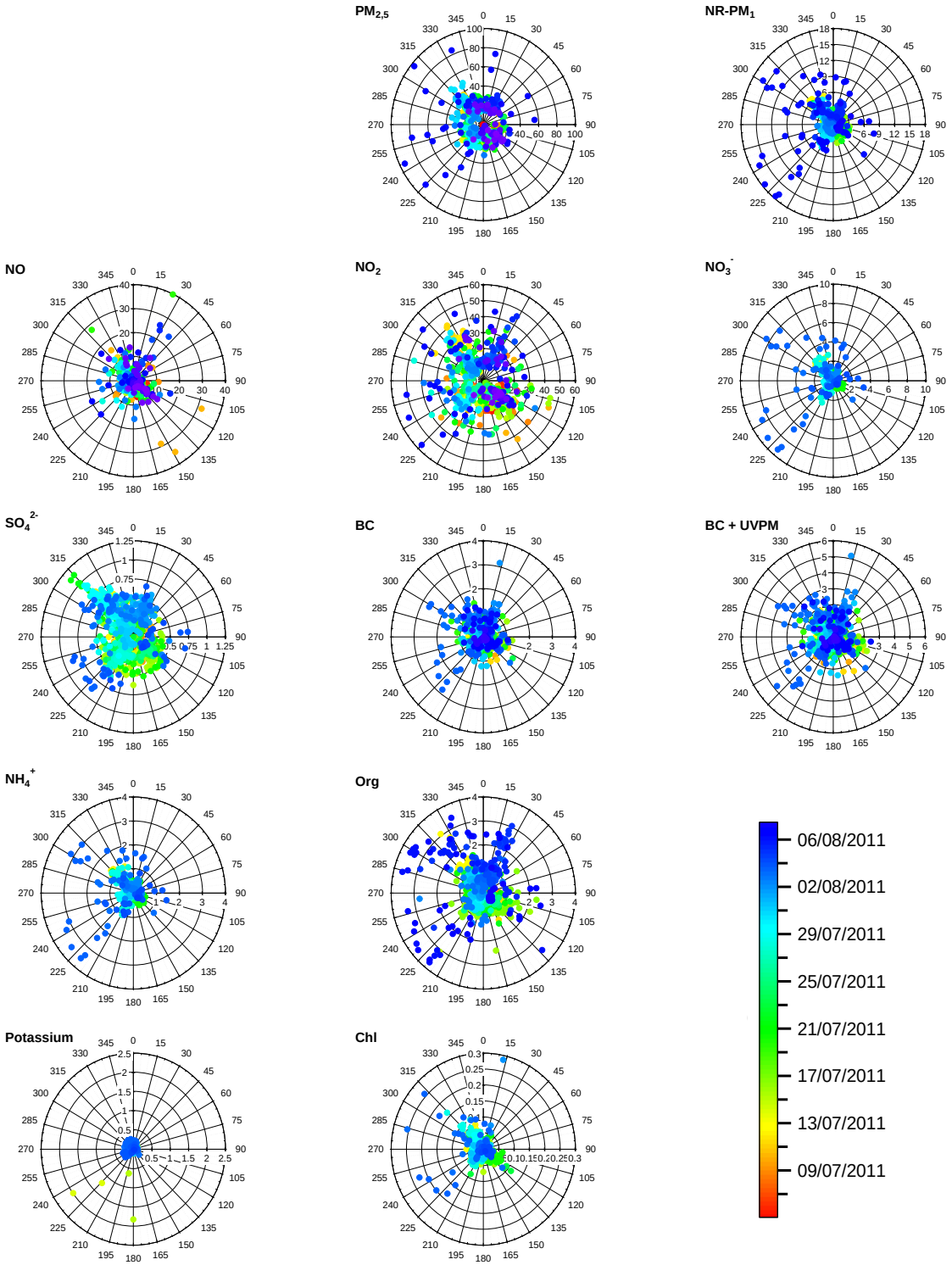


Figure 60 : Roses de pollution pour la campagne estivale de Douai (concentrations exprimées en µg m^{-3} et directions de vents en degrés (°))

1.2. A longue distance

En complément de l'étude des roses de pollution permettant l'identification de sources d'émissions à l'échelle locale, l'analyse des rétro-trajectoires de masses d'air arrivant sur le site d'échantillonnage a également été utilisée pour faire le lien entre origine des masses d'air et concentrations en polluants à une plus grande échelle spatiale. Ici, cette méthodologie a uniquement été appliquée aux données hivernales de Douai, les concentrations estivales (AMS notamment) étant trop faibles pour pouvoir être discriminées. Le site urbano-industriel de Grande-Synthe n'a également pas fait l'objet de cette étude du fait de sa situation côtière et des phénomènes de dynamique atmosphérique complexes pouvant y régner (brises de mer et de terre notamment), réduisant la représentativité des conditions météorologiques rencontrées pendant les campagnes de mesures. Les résultats obtenus à Douai sont présentés ci-après et feront l'objet d'un article actuellement en préparation.

L'analyse des rétro-trajectoires des masses d'air est classiquement utilisée dans des domaines variés comme la météorologie ou la climatologie pour (i) identifier les tendances de transport atmosphérique et la circulation générale des masses d'air ; (ii) étudier les processus de dynamique atmosphérique ; (iii) retracer l'historique d'une masse d'air chargée en polluants sur une longue distance ; et (iv) potentiellement remonter aux sources d'émissions en parvenant parfois à les discriminer des sources d'émissions locales (Jorba et al., 2004 ; Gebhart et al., 2011 ; Martin et al., 2011 ; Fleming et al., 2012). La modélisation des rétro-trajectoires dépend fortement des données d'entrée du modèle. Les données de champs de vents, la résolution spatiale des données ou l'algorithme numérique utilisé sont autant de paramètres qui vont influer sur la modélisation (Cabello et al., 2008). L'influence de certains d'entre eux (la résolution spatiale et temporelle des rétro-trajectoires, les données d'entrée considérées pour la classification hiérarchique ou le nombre optimal de clusters) a été testée pour déterminer les plus adaptés à notre base de données. Toutes les comparaisons effectuées sont décrites de manière détaillée en Annexe 17.

Dans cette étude, les rétro-trajectoires ont été modélisées par :

- le modèle BADC (*British Atmospheric Data Centre*) du BADC Trajectory Service utilisant soit des données de vents brutes ou réanalysées fournies par l'ECMWF (*European Centre for Medium-range Weather Forecasts*),
- le modèle HYSPLIT (*HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory model*, version 4.8) développé par la NOAA (*National Oceanic and Atmospheric*

Administration) utilisant des données météorologiques du NCEP/NCAR (*National Centre for Environmental Prediction/National Centre for Atmospheric Research*), et dont l'interface est disponible à l'adresse : http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php

Au final, les rétro-trajectoires ont été générées par le modèle BADC toutes les 6 heures (00, 06, 12 et 18 UTC, *Coordinated Universal Time*) avec une remontée de 24 heures finissant à 500 m d'altitude sur le site récepteur et pour une pression atmosphérique de 900 hPa. Au total, 83 rétro-trajectoires ont été générées par le modèle BADC pour la période relative à la campagne de mesures (4 rétro-trajectoires ont été exclues du fait de l'écrasement au sol des masses d'air). Ces rétro-trajectoires ont été regroupées en 3 clusters en utilisant la classification par nuées dynamiques (Figure 61).

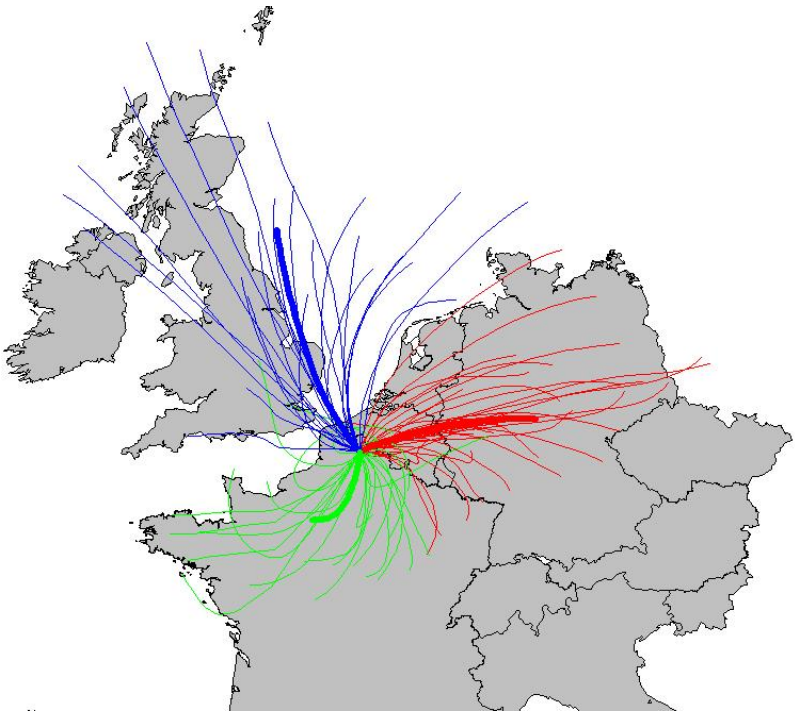


Figure 61 : Carte représentant les faisceaux de rétro-trajectoires obtenues avec le modèle BADC (toutes les 6 h avec 24 heures de remontée pour des masses d'air arrivant à 500 m d'altitude sur le site récepteur) associés à chaque cluster (trait épais : direction moyenne ; rouge : cluster 1 (E); vert : cluster 2 (SSO) ; bleu : cluster 3 (N)).

Le cluster 1 regroupe des masses d'air d'origine continentale en provenance de l'est de l'Europe (Allemagne principalement), passant par la Belgique et survolant l'est de la France avant d'arriver à Douai. Le cluster 1, noté E par la suite a contribué à 40% des rétro-trajectoires modélisées sur la période correspondant à la campagne hivernale. Les masses d'air associées au cluster 2 représentent une zone plus importante couvrant les secteurs S, SO et O, dont la direction moyenne provient du SSO, et dont les masses d'air apparaissent d'origine continentale et probablement océanique en amont. Les rétro-trajectoires du cluster 2,

noté SSO, ont représenté 30% des événements (24 rétro-trajectoires) soit la même contribution que le cluster 3 (noté N) responsable de 30% des événements (24 rétro-trajectoires) ayant pour origine des masses d'air en provenance de la mer du Nord et ayant longé les îles britanniques. Chaque rétro-trajectoire arrivant sur le site récepteur a ensuite été associée à des concentrations en polluants.

Les concentrations hivernales associées à chaque cluster ont été comparées Figure 62 sous forme de boîtes à moustaches. De manière générale, les concentrations maximales ont été observées pour le cluster E pour la majorité des polluants, suivi du cluster SSO et N. Pour ce dernier cluster, les moyennes se sont différenciées des médianes avec des valeurs nettement supérieures traduisant des pics lors d'épisodes de concentrations plus élevés qui sembleraient être associés à des sources d'émissions davantage locales que régionales. De plus, le cluster SSO a montré plus de variabilité que les autres clusters suggérant un apport non constant sur le site récepteur en raison d'un mélange potentiel des masses d'air. Le faisceau de rétro-trajectoires confirme cette tendance où des masses d'air d'origine continentale et océanique ont été observées.

Les polluants particulaires (PM_{10}, $PM_{2,5}$, PM_1 et NR-PM_1) ont suivi des tendances similaires avec une diminution progressive des concentrations des masses d'air provenant de l'est puis du SSO. Les masses d'air du N ont été les moins chargées en particules (Figure 62a). Les teneurs en NO et NO_2 ont montré des profils distincts. NO n'a pas montré de tendances significatives avec des teneurs relativement constantes quelles que soient les directions en raison du caractère primaire de ce polluant, principalement émis par des sources locales. Le profil de NO_2 a été atypique avec des valeurs supérieures pour les clusters SSO et N comparativement au cluster E. Aucune corrélation n'a été constatée avec les nitrates particulaires (Figure 62b) pour lesquels un apport plus important a été observé avec des masses d'air continentales provenant de l'Est. Les espèces inorganiques SO_4^{2-} et NH_4^+ ont présenté les mêmes tendances avec des faibles teneurs pour le cluster 3 (N). La fraction organique des aérosols a présenté un profil à part entière avec des valeurs minimales pour le cluster N et maximales pour le cluster SSO. Le potassium et les HAP, traceurs d'émissions locales, ont montré des teneurs plus élevées pour des masses d'air du SSO ce qui correspond également à la direction des concentrations maximales de ces espèces observées sur les roses de pollution.

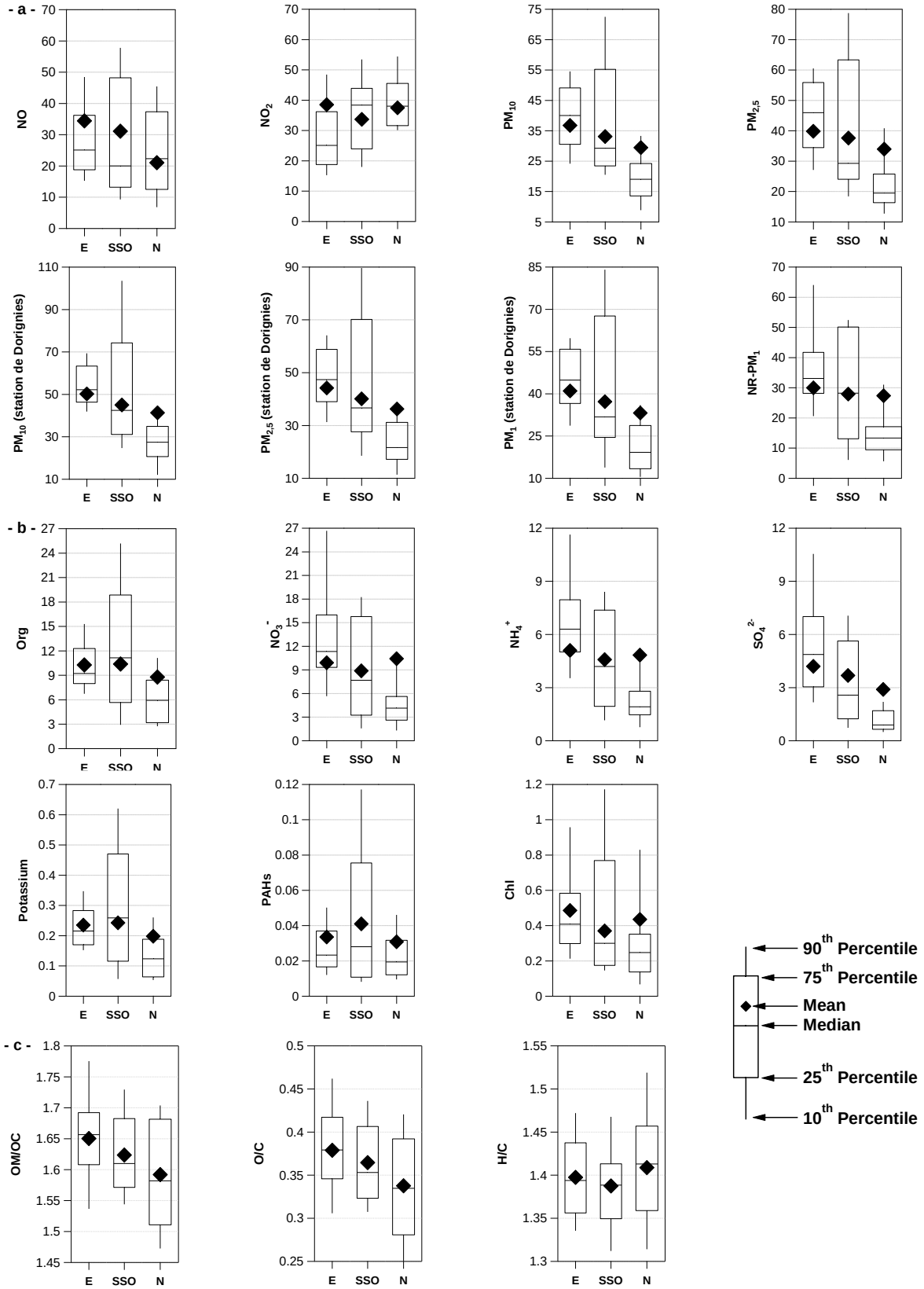


Figure 62 : Concentrations hivernales en (a) polluants gazeux (NO, NO_2) et particulaires (PM_{10}, $PM_{2,5}$, PM_1 et NR-PM_1), (b) espèces majeures des aérosols submicroniques non réfractaires ainsi que certains traceurs de sources d'émissions, et (c) comparaison des ratios élémentaires mesurés par l'AMS (OM/OC, O/C et H/C).

Enfin, l'étude des ratios élémentaires mesurés par l'AMS (OM/OC ; O/C et H/C) a permis de fournir des indications sur l'état d'oxydation des masses d'air associées aux clusters lié au vieillissement chimique pendant leur transport dans l'atmosphère (Figure 62c). Même si les concentrations en espèces organiques sont plus importantes pour le cluster SSO, les masses d'air continentales de l'est apparaissent plus âgées que celles du SSO et du N avec des ratios OM/OC et O/C plus élevés, signifiant qu'elles ont subi une oxydation plus importante pendant leur transport dans l'atmosphère, ce qui est caractéristique d'un transport longue distance des polluants. Le caractère moins oxydé des masses d'air venant du Nord est représenté par un ratio H/C plus élevé traduisant des émissions primaires à l'échelle locale. De plus, le cluster N a montré une plus grande variabilité des ratios suggérant un apport non constant des émissions avec un état d'oxydation variable des aérosols sur le site récepteur probablement dû à une contribution conjuguée de sources d'émissions locales et régionales.

2. Résultats de l'analyse PMF pour l'identification des sources d'émissions des aérosols organiques

2.1. Détermination du nombre de facteurs

On rappelle (cf. Chapitre II) que le principe de la méthode PMF consiste à rechercher des solutions (appelées facteurs) en minimisant la fonction (Q/Q_{exp}), fonction contenant les résidus entre le modèle et l'expérience. La principale difficulté du PMF est de déterminer avec certitude le nombre exact de facteurs robustes et réalistes, le choix de ce nombre étant principalement dicté par la capacité du modèle à minimiser les résidus des facteurs par rapport à la masse totale d'aérosol organique. Selon Lanz et al. (2007), une solution S_n avec un nombre trop faible de facteurs n contraindra à grouper différentes sources en une unique source réduisant la caractérisation de l'aérosol organique, tandis qu'une solution possédant un nombre n trop important entraînera la dissociation d'une source réelle et identifiée pour la solution S_{n-1} en 2 sources non identifiées. Ici, les analyses PMF ont été testées pour des solutions comprenant 1 à 8 facteurs. Pour explorer la possibilité de trouver différents minima de la fonction (Q/Q_{exp}), le paramètre F_{PEAK} permettant de changer la fonction Q(E) en imposant une rotation de la matrice a été examiné sur 7 niveaux (0 ; ± 0,2 ; ± 0,6 ; ± 1). Les solutions du PMF ont également été testées pour des points de départ de la matrice (paramètre

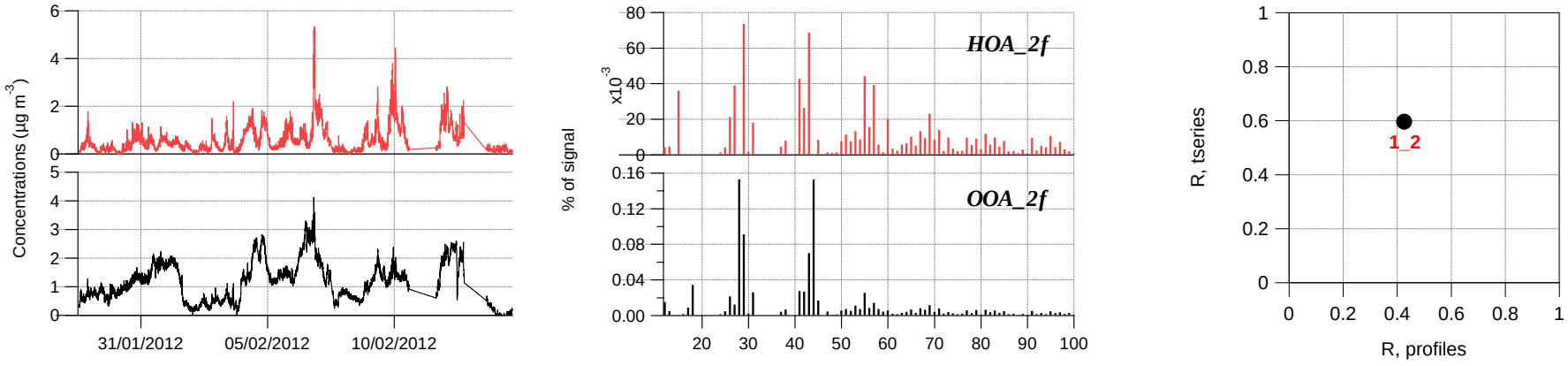
« SEED ») variant de 0 à 60 (avec un pas de 2). Selon la méthodologie décrite dans le chapitre II, nous avons identifié pour chacune des campagnes un critère de convergence des résultats pour une solution à 3 facteurs dans laquelle les valeurs de F_{PEAK} et du paramètre SEED étaient égales à 0, excepté pour la campagne estivale de Douai où une valeur de F_{PEAK} de 0,6 a été trouvée. Une convergence des résultats a également été observée pour une solution à 4 facteurs (F_{PEAK} = 0 et SEED = 0) pour la campagne hivernale de Douai. C'est pourquoi les résultats de cette solution seront également discutés par la suite.

Les solutions pour un nombre de facteurs supérieur à 3 ont montré une dissociation d'un ou plusieurs facteurs de la solution précédente dont l'interprétation n'a pas pu être réalisée, conduisant à un rejet de la solution. Une illustration des solutions obtenues par analyse PMF pour un nombre croissant de facteurs compris entre 2 et 5 à partir des données de la campagne hivernale de Grande-Synthe est présentée Figure 63 et est discutée ci-après pour mieux comprendre le choix de la solution considérée (3 facteurs dans notre cas). Les corrélations obtenues entre les séries temporelles et les spectres de masse pour chaque paire de facteurs sont présentées dans les graphiques de droite (chaque facteur se voit affecté d'un numéro attribué de façon croissante de bas en haut). Plus la valeur du coefficient de Pearson (R) est élevée, plus la similitude des séries temporelles et/ou des spectres de masses entre deux facteurs est importante ce qui peut signifier la dissociation artificielle d'une source identifiée dans la solution précédente. L'étude des profils journaliers, des spectres de masses et des séries temporelles des facteurs a également été utilisée comme outil d'analyse pour s'assurer d'une bonne distinction des facteurs des différentes solutions. L'identification des facteurs cités ci-après sera présentée de manière complète dans le paragraphe suivant pour les solutions PMF retenues.

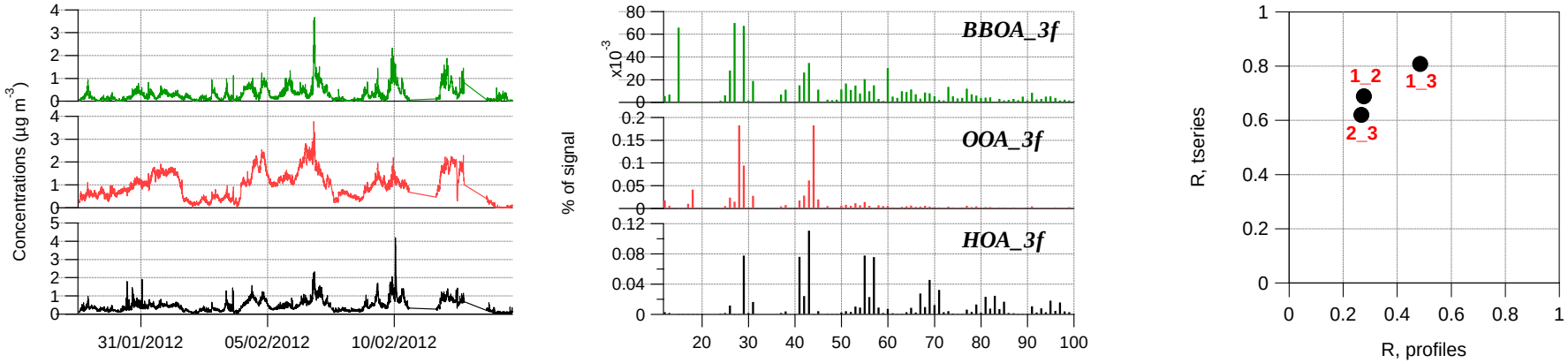
En testant une solution du modèle PMF à 2 facteurs (Figure 63a), un premier facteur a été identifié comme OOA (*Oxygenated Organic Aerosol*) (*'OOA_2f'*) et un second comme HOA (*Hydrocarbon-like Organic Aerosol*) (*'HOA_2f'*). En choisissant une solution à 3 facteurs (Figure 63b), le facteur OOA identifié dans la solution précédente a été conservé (*'OOA_3f'*). Le principal avantage de passer d'une solution de 2 à 3 facteurs a résidé dans la capacité du modèle à séparer le facteur *'HOA_2f'* en deux facteurs non-corrélés facilement identifiables : le premier *'HOA_3f'* gardant des caractéristiques identiques au facteur *'HOA_2f'* ; et le second associé à la fraction organique issue de la combustion de la biomasse (BBOA, *Biomass Burning Organic Aerosol*) noté *'BBOA_3f'*. Au-delà de 3 facteurs, nous avons observé une dissociation du facteur *'OOA_3f'* en 2 facteurs dont un seul facteur

(*'OOA_4f'*) a pu être clairement identifié comme l'équivalent de *'OOA_3f'* pour la solution à 4 facteurs (Figure 63c). Le second facteur a, quant à lui, résulté de la dissociation de *'OOA_3f'* et de la recombinaison d'une partie des facteurs *'HOA_3f'* et *'BBOA_3f'*. Malgré une similitude avec le facteur *'OOA_3f'*, une identification précise de ce facteur n'a pu être réalisée du fait de l'incohérence de son spectre de masses regroupant les m/z 28 et 44 et la majeure partie des fragments de masses plus élevées. De plus, les séries temporelles ont montré de fortes similitudes entre facteurs réduisant la possibilité d'avoir un facteur spécifique d'une source d'émission. L'investigation s'est terminée par l'analyse de la solution à 5 facteurs (Figure 63d) où la présence de facteurs non expliqués a été confirmée comme le montre le spectre de masse dominé par les ratios m/z 29 et 31 (respectivement associés à la somme des fragments $C_2H_5^+$ et CHO^+, et à CHO_3^+ d'après l'analyse des profils des spectres de masses HR de l'AMS), non attribuables à une source d'émission connue.

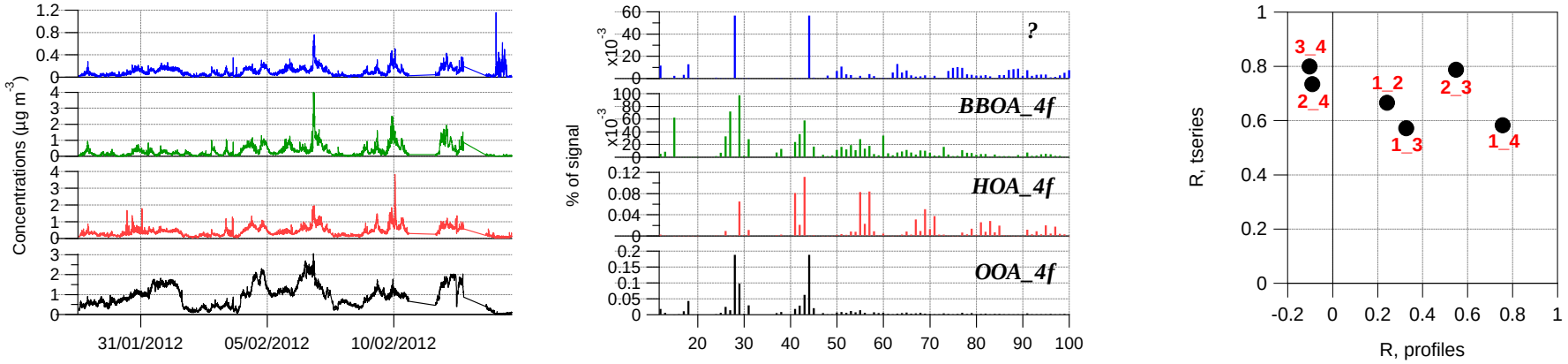
(a) Solution à 2 facteurs (F_{PEAK} = 0 ; Q/Q_{exp} = 1,31)



(b) Solution à 3 facteurs (F_{PEAK} = 0 ; Q/Q_{exp} = 1,15)



(c) Solution à 4 facteurs (F_{PEAK} = 0,2 ; Q/Q_{exp} = 1,07)



(d) Solution à 5 facteurs (F_{PEAK} = 0 ; Q/Q_{exp} = 1,03)

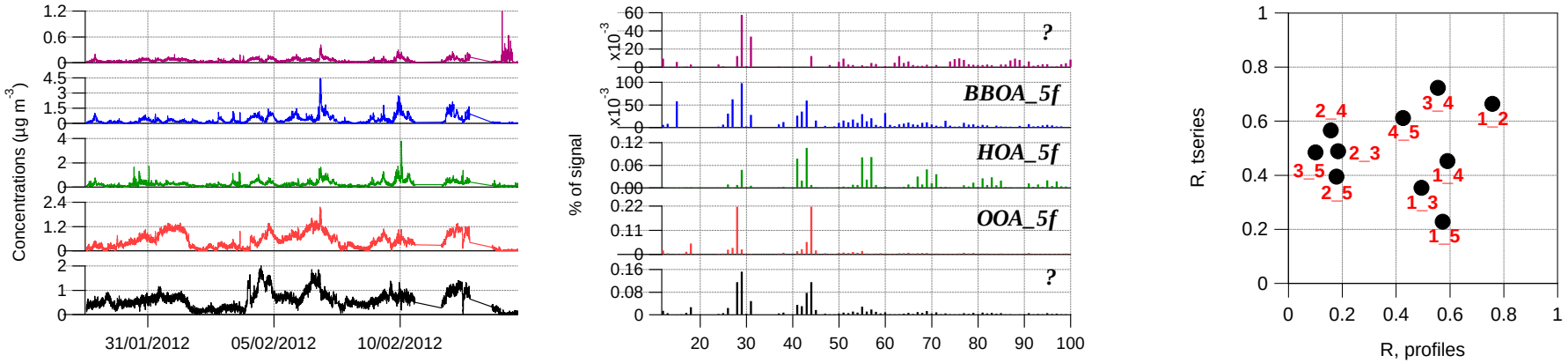


Figure 63 : Récapitulatif des séries temporelles (gauche) et des spectres de masses moyens (milieu) de chaque facteur identifié par l'approche PMF à la masse des aérosols organiques en hiver à Grande-Synthe pour des solutions comprises entre 2 et 5 facteurs (a à d). Les corrélations (R : coefficient de Pearson) entre les spectres de masse (*profiles)* et les séries temporelles (*tseries*) de chaque paire de facteurs sont également présentées (droite). Les solutions ont été obtenues pour des valeurs de F_{PEAK} correspondant à un ratio Q/Q_{exp} minimum. Pour faciliter la lecture, seules les masses inférieures à 100 sont représentées graphiquement.

Une méthodologie similaire a été appliquée aux autres campagnes de mesures. Les résultats sont disponibles en Annexe 18.

Pour corroborer le nombre optimal de facteurs, nous avons comparé les solutions obtenues par le modèle de l'US-EPA et le module PET directement implémenté sous Igor et utilisé ici (Ulbrich *et al.*, 2009), tous deux basés sur l'algorithme PMF2. Les calculs des coefficients de détermination (r^2) entre les profils des spectres de masse et les profils temporels des facteurs obtenus par les deux modèles appliqués aux données hivernales de Grande-Synthe ont montré une diminution des corrélations des spectres de masse au-delà de 3 facteurs validant une plus grande robustesse de notre choix de 3 facteurs (Annexe 19). Comme il a été évoqué précédemment, la solution à 4 facteurs montre cependant des corrélations acceptables et sera ainsi également considérée dans un second temps.

2.2. Identification des facteurs et interprétation générale des résultats PMF

Par souci de clarté et de compréhension, les résultats issus de l'analyse PMF des campagnes hivernales sont présentés simultanément ci-après, avant de décrire dans un second temps ceux des campagnes estivales.

2.2.1. Campagnes hivernales

En premier lieu, l'identification des facteurs a été assurée par l'examen des spectres de masses et notamment par la signature des fragments majoritaires. Les profils des spectres de masses des solutions retenues à 3 facteurs pour les campagnes hivernales de mesures à partir des données AMS basse (BR) et haute (HR) résolution sont respectivement présentés Figure 64 et Figure 65. Afin de comparer les spectres de masses à ceux de la littérature (voir section 2.3.1), l'analyse PMF utilisant les données BR a été réalisée pour des masses inférieures à 300 tandis que l'analyse PMF HR a uniquement considéré les fragments de masses atomiques inférieures à 100 pour les raisons suivantes :

- la quasi-totalité du signal des organiques est due aux fragments de m/z < 100 ;

- la probabilité de présence des fragments de haut poids moléculaire est faible ce qui conduit à augmenter l'incertitude des contributions de ces fragments et donc la part résiduelle du modèle ;
- le principal objectif de l'analyse PMF HR est de confirmer l'identification des facteurs déterminés avec les données BR et d'apporter des informations sur l'analyse élémentaire des facteurs.

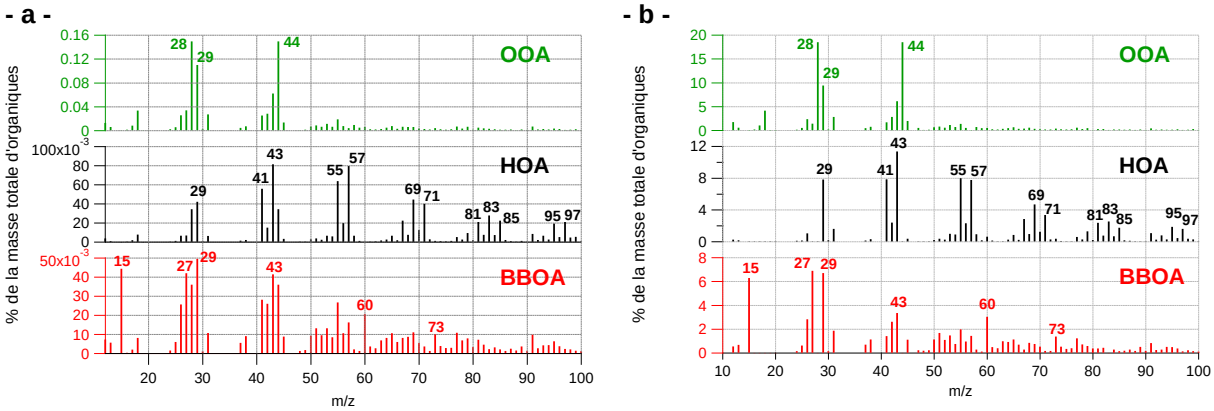


Figure 64 : Profils des spectres de masses des facteurs OOA, HOA et BBOA identifiés par l'analyse PMF appliquée aux données hivernales AMS BR de (a) Douai et (b) Grande-Synthe

La liste des fragments utilisés pour l'analyse PMF HR est consultable en Annexe 20.

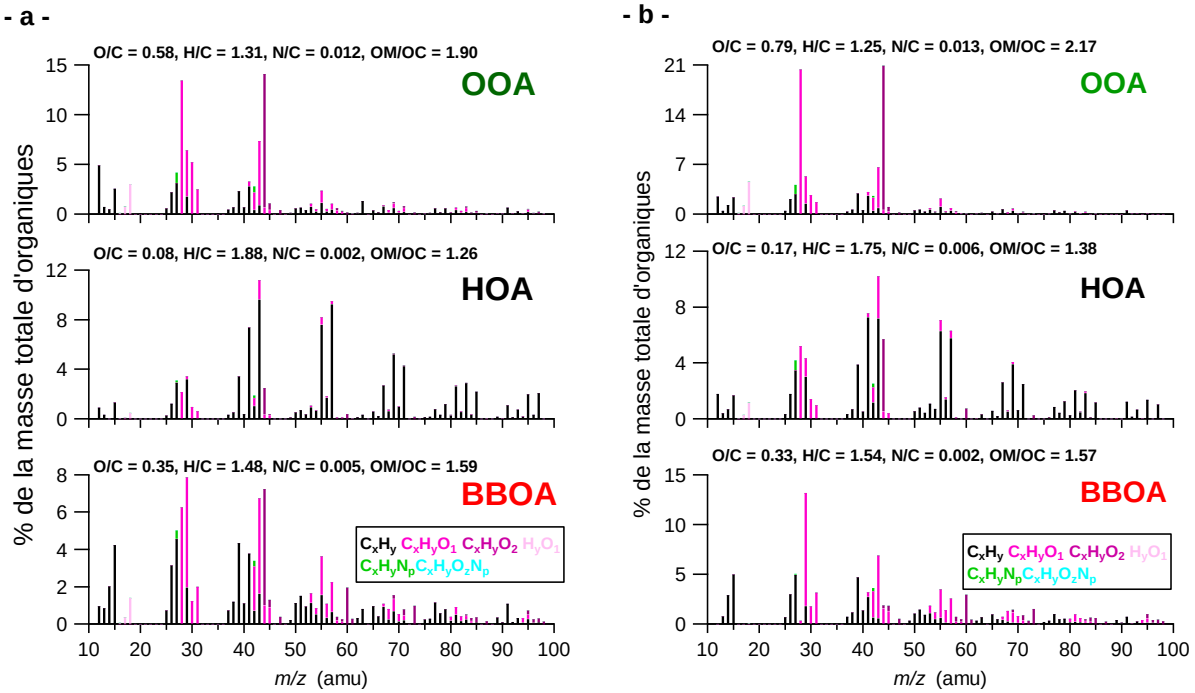


Figure 65 : Profils des spectres de masses des facteurs OOA, HOA et BBOA identifiés par l'analyse PMF appliquée aux données hivernales AMS HR de (a) Douai et (b) Grande-Synthe

L'étude a permis d'identifier avec certitude trois profils types de spectres de masses et a montré une concordance des résultats quelle que soit la nature des données d'entrée du

modèle (BR ou HR) soulignant ainsi la robustesse du modèle pour les deux modes d'acquisition et la valeur ajoutée de l'analyse PMF HR par sa capacité à renseigner la composition élémentaire des aérosols collectés. Le facteur HOA s'est distingué par une signature typique montrant une série d'ions hydrocarbonés $C_nH_{2n-1}^+$ et $C_nH_{2n+1}^+$ espacés de 14 unités de masses atomiques correspondant à la perte/gain de CH_2^+ et doté de ratios H/C élevé et OM/OC inférieur à 1,4. Les intensités les plus importantes ont été observées pour les m/z = 27 ($C_2H_3^+$), 29 ($C_2H_5^+$), 41 ($C_3H_5^+$), 43 ($C_3H_7^+$), 55 ($C_4H_7^+$), 57 ($C_4H_9^+$), 69 ($C_5H_9^+$), 71 ($C_5H_{11}^+$), 83 ($C_6H_{11}^+$) et 85 ($C_6H_{13}^+$). Les spectres de masses des facteurs OOA ont, quant à eux, été dominés par les fragments de type $C_xH_yO_z^+$ principalement sous la forme CO_2^+ de m/z = 44 suggérant une part oxydée significative de composés organiques (le fragment m/z 28 a présenté une intensité identique à m/z 44 du fait de leur interdépendance dans la table de fragmentation développée par Allan et al. (2004)). Cette hypothèse est vérifiée par les valeurs élevées des ratios OM/OC. Enfin, le facteur BBOA a été caractérisé par la présence de pics aux masses m/z 29 (CHO^+), 60 ($C_2H_4O_2^+$) et 73 ($C_3H_5O_2^+$). D'après la littérature, le fragment m/z 60 correspondant à la fragmentation de sucres tels que le lévoglucosan (émis lors de la pyrolyse de la cellulose) a été identifié comme un très bon traceur des aérosols organiques émis lors de la combustion de la biomasse (Alfarra et al., 2007 ; Aiken et al., 2007). Cependant, la stabilité de ce traceur due à la réactivité a été remise en cause récemment par des expériences de photo-oxydation en phase aqueuse (Hoffmann et al., 2010) ou en phase particulaire hétérogène en tube à écoulement (Kessler et al., 2010). Les facteurs BBOA ont présenté des ratios atomiques compris entre ceux des facteurs OOA et HOA et dont les valeurs ont été quasiment identiques entre les deux sites.

L'identification des facteurs a été confirmée par l'étude des profils journaliers associés. Le facteur OOA identifié en hiver à Grande-Synthe (Figure 66a) a présenté un profil journalier corrélé avec les processus photochimiques, se caractérisant par une diminution significative des concentrations en composés organiques particulaires par désorption et/ou réactivité pendant les heures de la journée où l'ensoleillement a été plus important. La diminution des teneurs peut également être liée aux phénomènes de dynamique atmosphérique se traduisant par une augmentation de la hauteur de la couche de mélange en journée. Au regard des corrélations observées et en se référant à la variabilité des profils journaliers étudiés dans le chapitre III, on peut émettre l'hypothèse que OOA est préférentiellement présent sous une forme semi-volatile (SV-OOA) car ce facteur présente des

tendances relativement similaires aux nitrates et aux ammoniums et anti-corrélé à l'ozone. A Douai, le profil journalier OOA diffère par l'absence de variation significative pendant la journée (CV = 21%) (Figure 66b), suggérant une fraction organique relativement oxydée principalement liée au transport longue distance et ayant donc déjà subi un vieillissement chimique durant son transport dans l'atmosphère.

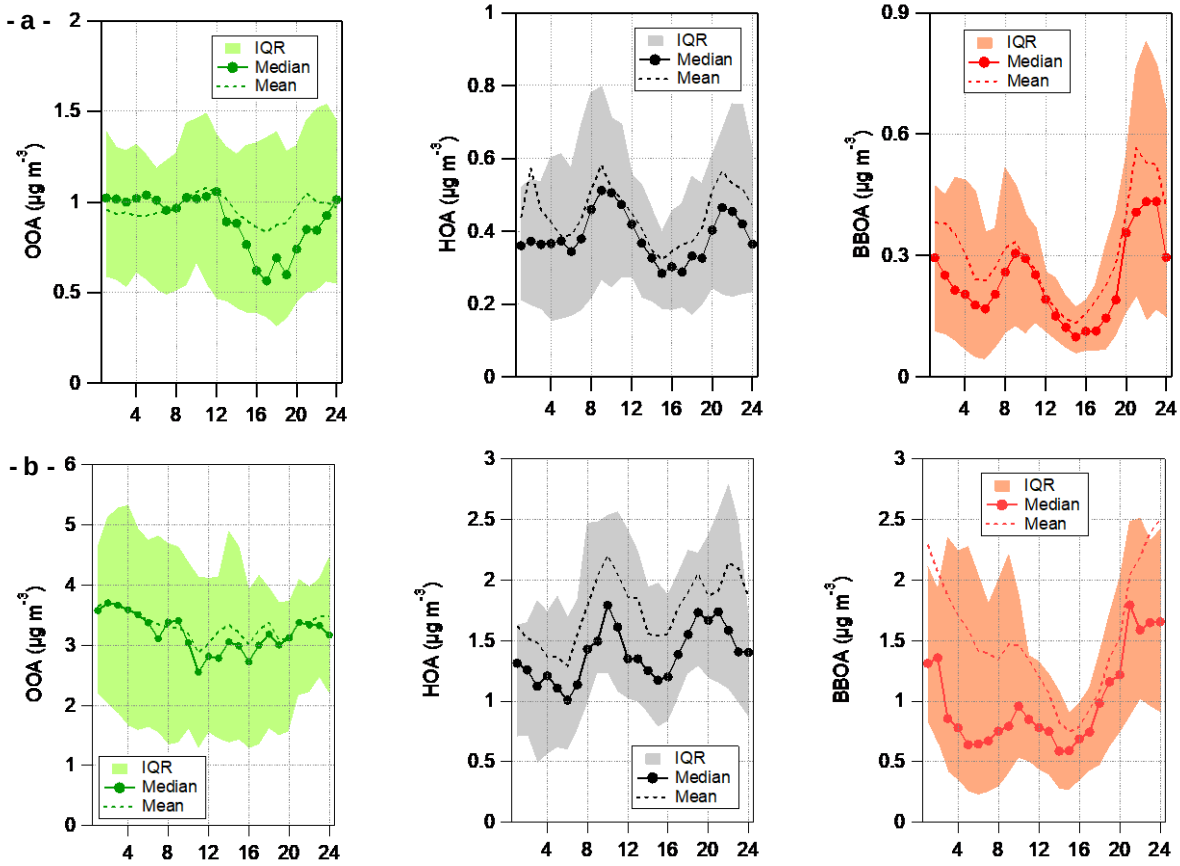


Figure 66 : Profils journaliers des facteurs OOA, HOA et BBOA identifiés par l'analyse PMF pour la campagne hivernale de (a) Grande-Synthe et (b) Douai

Les facteurs HOA et BBOA présentent un profil journalier très distinct de celui de OOA. En effet, ces facteurs sont représentatifs d'émissions primaires et montrent de fortes similitudes avec les traceurs des activités de trafic et de chauffage domestique. Une augmentation des concentrations de HOA a ainsi été observée le matin et le soir correspondant aux heures de pointe du trafic, potentiellement conjuguée au chauffage domestique en soirée. De même, l'évolution des concentrations moyennes horaires de BBOA a montré deux pics distincts de concentrations dépendant fortement des heures de présence des habitants à leur domicile (ou de présence au travail). Communément aux deux sites, la plus forte augmentation a été décelée à partir de 16h correspondant à la mise en marche du

chauffage domestique croissant graduellement jusqu'à minuit. Ensuite, les concentrations ont progressivement diminué avec l'arrêt du chauffage domestique pendant les heures de sommeil. Une seconde augmentation des concentrations a été observée vers 6h perdurant jusqu'aux heures de départ des habitants de leur domicile.

Enfin, l'identification des facteurs a été validée en comparant les profils temporels des facteurs avec ceux d'autres espèces chimiques telles que les composés inorganiques NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, Cl^- mesurées avec l'AMS pendant les campagnes, les espèces gazeuses mesurées en continu par les stations ATMO Nord–Pas de Calais dont certaines comme CO et NO sont considérées comme d'excellents traceurs des processus de combustion primaire, de même que les concentrations de BC calculées à partir des mesures d'absorbance de l'aéthalomètre. Les profils temporels des campagnes de Douai et de Grande-Synthe sont respectivement présentés Figure 67 et Figure 68 et l'ensemble des corrélations avec les données externes sont récapitulées en Tableau 14 et Tableau 15.

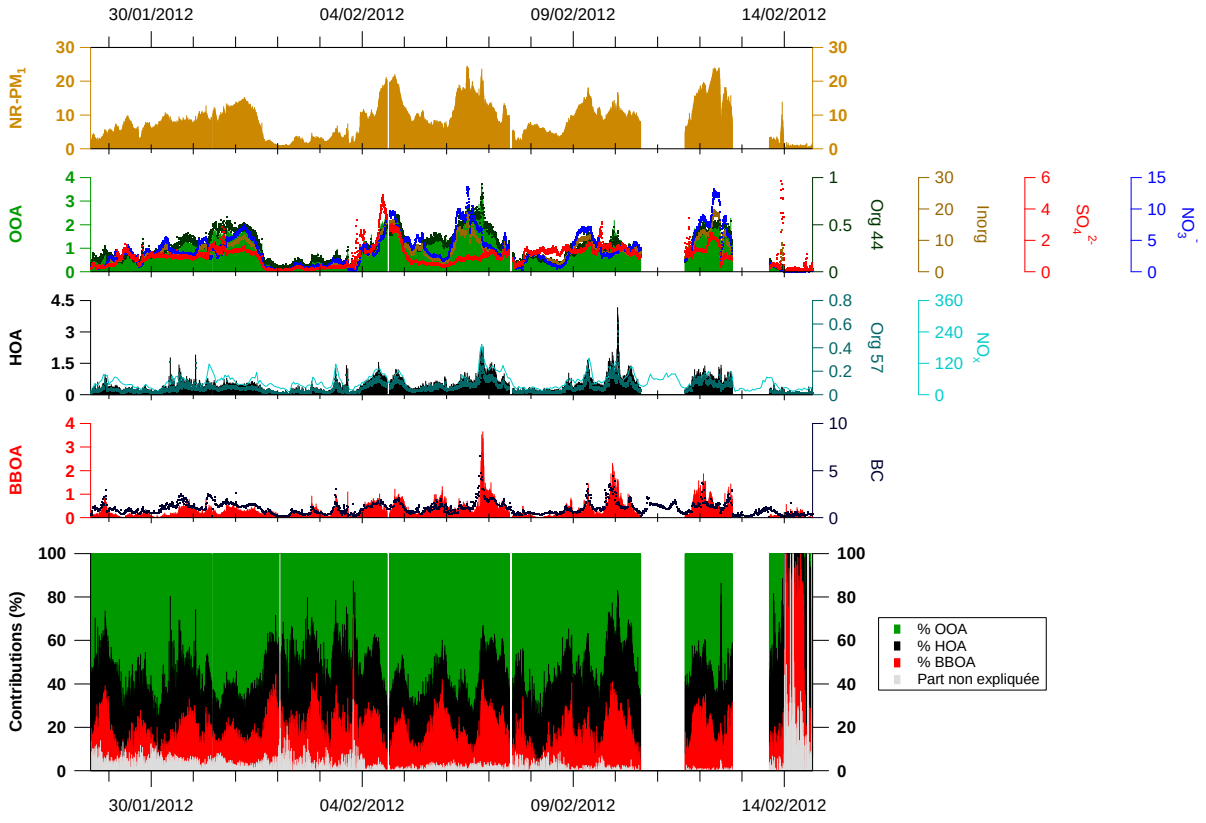


Figure 67 : Profils temporels des facteurs OOA, HOA et BBOA identifiés par l'analyse PMF et des données externes (espèces gazeuses, particulaires et fragments organiques) corrélées à chaque facteur ainsi que les contributions respectives de ces facteurs et de la part non expliquée du modèle (résidus) pour la campagne hivernale de Grande-Synthe.

On peut remarquer que la part non expliquée du modèle est toujours inférieure à 10 % voire généralement à 5% sauf pour le pic de sulfates observé à la fin de la campagne de

Grande-Synthe, décrit de manière détaillée dans les chapitres précédents, conjointement lié à de faibles concentrations en organiques et qui correspond à la période où la part non expliquée du modèle est forte.

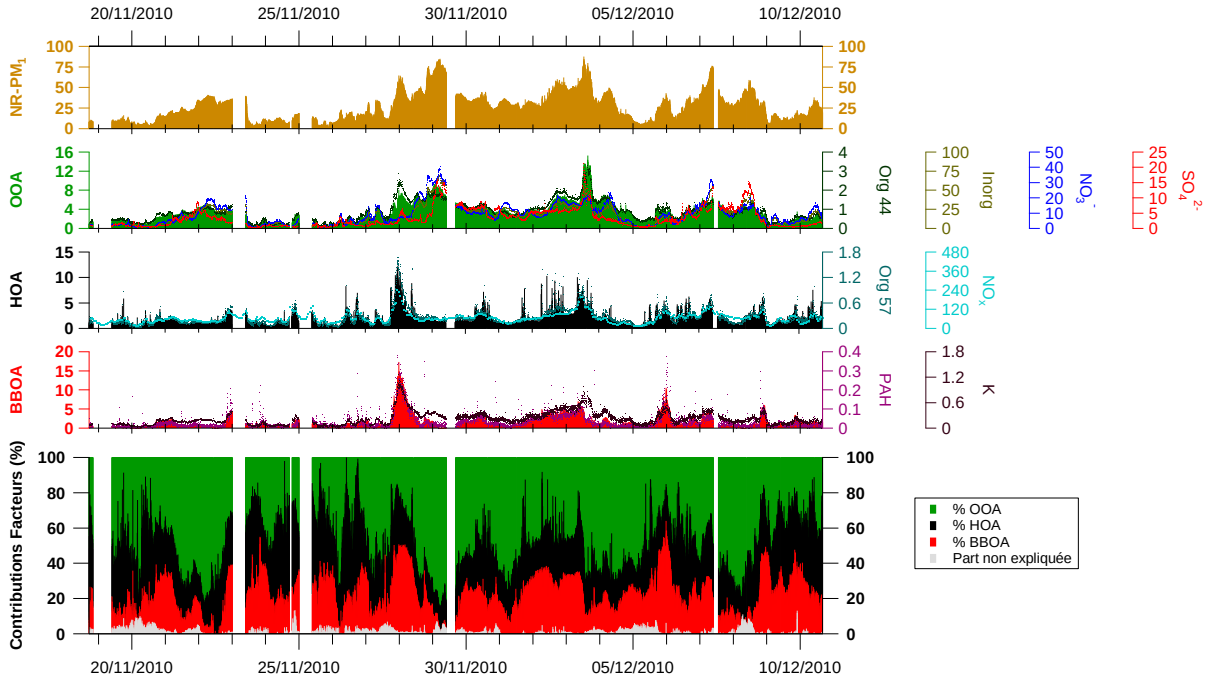


Figure 68 : Profils temporels des facteurs OOA, HOA et BBOA identifiés par l'analyse PMF et des données externes (espèces gazeuses, particulaires et fragments organiques) corrélées à chaque facteur ainsi que les contributions respectives de ces facteurs et de la part non expliquée du modèle (résidus) pour la campagne hivernale de Douai.

De nombreuses similitudes dans les profils temporels ont été observées. Ainsi, HOA a montré une bonne corrélation à Grande-Synthe avec les traceurs BC ($r^2 = 0,66$) et NO_X ($r^2 = 0,57$) mettant en évidence la présence d'émissions primaires d'aérosols organiques, liés aux processus de combustion principalement dus au trafic, et caractérisés par un ratio H/C élevé (1,75) et un ratio O/C faible (0,17). A Douai, le ratio H/C a atteint 1,88 tandis que le ratio O/C a été très faible (0,08). Le caractère non oxydé de ces émissions peu âgées s'est traduit par un coefficient de détermination de 0,98 avec le fragment organique m/z 57 ($C_4H_9^+$) à Grande-Synthe et de 0,97 à Douai. Parmi les trois facteurs identifiés à Grande-Synthe, OOA a présenté la plus forte dépendance avec les concentrations d'organiques ($r^2 = 0,86$) *via* le fragment m/z = 44 ($r^2 = 0,97$), devant HOA ($r^2 = 0,84$) et BBOA ($r^2 = 0,74$) c'est-à-dire selon l'ordre des contributions décroissantes par rapport à la masse totale d'aérosol organique. A Douai, la similitude la plus importante entre le profil temporel des organiques et les facteurs identifiés a été observée pour HOA ($r^2 = 0,74$) devant

BBOA (r^2 = 0,71) et OOA (r^2 = 0,63). Une forte interdépendance de BBOA avec les HAP (r^2 = 0,79) et le potassium (r^2 = 0,74) a été observée à Douai. Cette dernière corrélation est cohérente avec une récente étude réalisée par Sciare et al. (2011) qui a montré que le potassium soluble non associé aux sels marins pouvait être un traceur de la combustion de la biomasse. A Grande-Synthe, BBOA a été préférentiellement lié au BC (r^2 = 0,56) comme l'illustre le pic de concentration du 06 février à 20h.

De manière générale, la fraction oxygénée combine à la fois l'aérosol organique secondaire résultant de la photochimie en phase gazeuse, et la fraction primaire qui a été oxydée pendant le transport atmosphérique (El Haddad, 2011). Dans notre étude, OOA a montré une forte corrélation avec la concentration totale des aérosols submicroniques non réfractaires avec des valeurs comprises entre 0,92 à Douai et 0,88 à Grande-Synthe. En plus de la concordance des séries temporelles de OOA avec les organiques et m/z 44, ce facteur a également montré une forte corrélation avec la somme des composés inorganiques (NO_3^- + SO_4^{2-} + NH_4^+, r^2 = 0,76), ce qui est en accord avec les résultats présentés dans l'étude de Favez et al. (2010). De même, Huang et al. (2011) a obtenu une forte corrélation (r^2 = 0,78) entre la somme des sulfates et des nitrates et le facteur OOA (défini comme la somme des facteurs SV-OOA et LV-OOA). Nous avons cherché à déterminer si le facteur OOA pouvait être associé à l'un des deux facteurs suivants uniquement : SV-OOA ou LV-OOA. Pour cela, nous avons testé les corrélations entre OOA et les nitrates et sulfates pris individuellement. A Grande-Synthe, le facteur OOA a montré une forte corrélation avec les nitrates (r^2 = 0,77) et les ammoniums (r^2 = 0,76), nettement supérieure à celle avec les sulfates (r^2 = 0,27) ce qui signifie que le facteur OOA peut davantage être attribué à SV-OOA du fait des propriétés semi-volatiles des nitrates comme évoqué dans le chapitre III avec l'étude des profils journaliers des espèces majeures des NR-PM_1. Une meilleure corrélation de SV-OOA avec les nitrates comparativement aux sulfates a déjà été observée à de nombreuses reprises (Docherty et al., 2008 ; Huffman et al., 2009 ; Jimenez et al., 2009 ; Ng et al., 2010, Huang et al., 2011). SV-OOA est supposé avoir un degré d'oxydation compris entre ceux de HOA et LV-OOA (Jimenez et al., 2009). Aussi, il n'est pas surprenant que les spectres de masses de SV-OOA ont montré une corrélation significative avec HOA (r^2 = 0,52) et OOA (r^2 = 0,53) à Grande-Synthe. Si LV-OOA est considéré comme représentatif d'aérosols organiques secondaires assez âgés (McFiggans et al., 2005 ; Lanz et al., 2007 ; Zhang et al., 2007), SV-OOA se différencie de LV-OOA par sa capacité a parfois être anti-corrélé aux températures ambiantes. En effet, il a été montré que la température et l'humidité relative ambiantes jouent un rôle important dans la partition de la phase gazeuse de l'ammoniac et de l'acide nitrique

précurseurs des nitrates (Morino et al., 2006), ce qui a également été prouvé dans les chapitres précédents. D'après les observations, nous n'avons pas mis en évidence la présence de deux types d'aérosols organiques oxygénés à Grande-Synthe comme dans la plupart des études réalisées en environnements urbains, suburbains ou ruraux (Huang et al., 2011) où une dissociation de OOA en SV-OOA et LV-OOA avait été observée. Cela ne signifie pas que LV-OOA est absent chimiquement mais que le profil de OOA n'a pas présenté suffisamment de variations et/ou d'occurrences pour discerner avec certitude ce facteur. Sun et al. (2011c) ont également observé la présence unique de SV-OOA pour des aérosols urbains collectés en été à New-York. De plus, l'analyse des ratios élémentaires a prouvé que SV-OOA était très fortement oxydé avec un ratio OM/OC de 2,17 à Grande-Synthe. Cette valeur a davantage été observée dans la littérature pour des facteurs LV-OOA (Zhang et al., 2011) que SV-OOA (valeurs généralement plus faibles) ou pour des sites ruraux (Turpin and Lim, 2001) mais rarement pour des sites de la typologie de Grande-Synthe. En accord avec de récentes études (Sun et al., 2011c ; Zhang et al., 2011), le terme MO-OOA (*More Oxidized-OOA*) pourrait également être utilisé dans notre étude pour décrire la part plus oxydée des aérosols collectés.

Selon la méthodologie décrite au §2.1., les concentrations des facteurs identifiés par l'analyse PMF ont été tracées pour la campagne hivernale de mesures de Grande-Synthe en fonction des directions de vents mesurées par l'anémomètre. Les roses de pollution des facteurs PMF sont présentées Figure 69. L'impact urbain a été mis en évidence par les concentrations plus élevées de BBOA et HOA dans cette direction. SV-OOA qui est moins associé aux émissions locales que les deux autres facteurs a montré davantage de dispersion traduisant un apport longue distance de la fraction oxydée à Grande-Synthe. Cependant, ce travail n'a pas permis d'isoler un facteur d'origine industriel comme il a été récemment mis en évidence par El Haddad et al. (2011) pour des aérosols collectés dans la zone industrielle de Fos-sur-Berre près de Marseille où une signature chimique étroitement corrélée aux HAP a pu être établie.

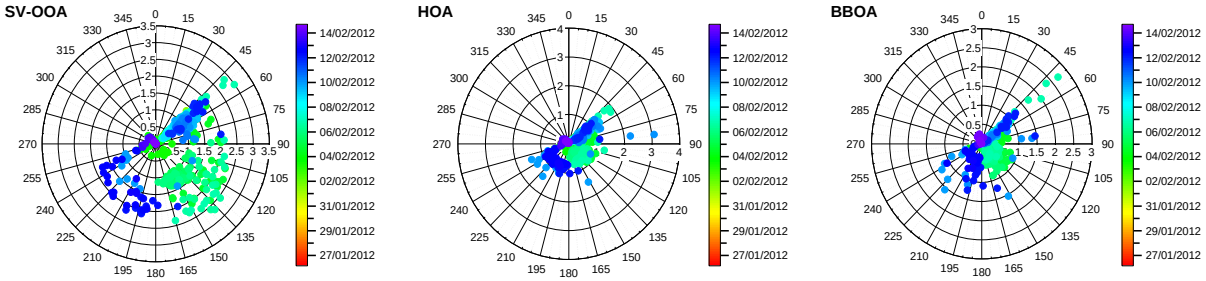


Figure 69 : Rose des pollutions des concentrations (en µg m^{-3}) des 3 facteurs obtenus par l'analyse PMF pour la campagne hivernale de Grande-Synthe. Les directions de vents sont exprimées en degrés (°).

En résumé, les résultats ont montré que le facteur OOA était davantage corrélé aux nitrates comparativement aux sulfates suggérant une fraction organique semi-volatile prépondérante dans les aérosols organiques, tandis que l'analyse élémentaire a présenté des caractéristiques proches d'une fraction organique de faible volatilité. La diversité des propriétés physico-chimiques des aérosols organiques collectés à Grande-Synthe pourrait s'expliquer par la présence d'AOS fortement oxydés mais relativement frais dus à la présence sur la zone urbano-industrielle de nombreux COVO (Composés Organiques Volatils Oxygénés) pour lesquels des concentrations significatives ont déjà été mesurées (Roukos, 2009). Ces composés organiques peuvent se condenser rapidement à la surface des particules et ainsi augmenter de manière significative l'état d'oxydation du carbone et donc le degré de fonctionnalisation de la matière organique. Le ratio OM/OC élevé va dans ce sens. L'étude du degré d'oxydation des aérosols et de leur fonctionnalisation (§ 2.3.2) devrait valider cette hypothèse.

Tableau 14 : Récapitulatif des contributions moyennes de chaque facteur identifié par l'approche PMF à la masse des aérosols organiques en hiver à Grande-Synthe pour des solutions comprises entre 2 et 5 facteurs ainsi que des corrélations obtenues entre les séries temporelles des facteurs et des données externes mesurées pendant la campagne.

Nb facteurs	**2**		**3**			**4**				**5**				
Valeur de FPEAK pour Q/Qexp min	**0**		**0**			**0,2**				**0,2**				
Facteur	**F1**	**F2**	**F1**	**F2**	**F3**	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**
Interprétation	**OOA**	**HOA**	**HOA**	**OOA**	**BBOA**	**'OOA'**	**'HOA'**	**'BBOA'**	**?**	**?**	**'OOA'**	**'HOA'**	**'BBOA'**	**?**
Contribution moyenne du facteur par rapport à OA	67,6%	31,1%	26,0%	55,3%	17,6%	52,4%	23,0%	18,3%	5,5%	26,0%	35,4%	18,4%	15,1%	4,5%
Corrélations avec les données externes (r^2)														
Polluants gazeux														
NO	0,20	0,38	0,45	0,18	0,31	0,16	0,44	0,32	0,25	0,28	0,13	0,45	0,32	0,23
NO_2	0,28	0,49	0,50	0,27	0,43	0,25	0,50	0,43	0,35	0,37	0,21	0,49	0,43	0,32
NO_X	0,29	0,52	0,57	0,24	0,44	0,24	0,57	0,45	0,36	0,39	0,20	0,57	0,45	0,33
CO	0,24	0,35	0,36	0,02	0,34	0,22	0,36	0,31	0,38	0,23	0,23	0,36	0,33	0,36
SO_2	-0,02	-0,03	-0,04	-0,02	-0,03	-0,01	-0,04	-0,04	-0,02	-0,05	0,00	-0,03	-0,03	-0,03
Polluants particulaires														
$PM_{2,5}$	0,57	0,27	0,44	0,54	0,25	0,55	0,45	0,25	0,28	0,48	0,52	0,42	0,25	0,23
PM_{10}	0,46	0,17	0,26	0,46	0,18	0,47	0,28	0,16	0,27	0,34	0,49	0,25	0,16	0,22
Espèces majeures														
Total NR-PM_1	**<u>0,91</u>**	0,30	0,52	**0,88**	0,31	**0,89**	0,53	0,33	0,33	**0,80**	**0,81**	0,46	0,32	0,28
Organiques	**0,85**	0,73	**0,84**	**0,86**	0,74	**0,81**	**0,83**	0,74	0,70	**<u>0,91</u>**	0,74	0,78	0,74	0,63
Org43	**0,84**	0,73	**0,88**	**0,83**	0,71	0,79	**0,87**	0,73	0,65	**<u>0,92</u>**	0,70	**0,82**	0,72	0,58
Org44	**<u>0,96</u>**	0,32	0,49	**<u>0,97</u>**	0,37	**<u>0,98</u>**	0,50	0,35	0,44	0,75	**<u>0,98</u>**	0,44	0,36	0,35
Org57	0,53	**0,88**	**<u>0,98</u>**	0,51	0,77	0,47	**<u>0,98</u>**	0,78	0,69	0,72	0,39	**<u>0,97</u>**	0,79	0,62
Inorganiques‡	0,79	0,14	0,34	0,77	0,15	0,78	0,35	0,17	0,18	0,63	0,72	029	0,16	0,15
Nitrates	0,78	0,13	0,31	0,76	0,14	0,78	0,32	0,16	0,19	0,58	0,75	0,27	0,15	0,15
Sulfates	0,29	0,08	0,19	0,27	0,06	0,27	0,19	0,09	0,05	0,34	0,19	0,17	0,07	0,05
Ammoniums	0,79	0,13	0,33	0,77	0,14	0,79	0,34	0,16	0,17	0,63	0,72	0,29	0,15	0,14
Chlorures	0,36	0,20	0,30	0,34	0,18	0,33	0,30	0,20	0,19	0,42	0,25	0,28	0,19	0,19
PAH	0,00	0,04	0,00	0,00	0,05	0,00	0,01	0,02	0,25	0,00	0,00	0,01	0,02	0,35
K	0,59	0,34	0,46	0,60	0,40	0,59	0,44	0,33	0,43	0,51	0,60	0,40	0,34	0,36
Black Carbon	0,49	0,60	0,66	0,48	0,56	0,45	0,66	0,54	0,53	0,55	0,41	0,64	0,55	0,47
Paramètres météorologiques														
Température	-0,20	-0,14	-0,18	-0,19	-0,12	-0,19	-0,18	-0,16	-0,04	-0,22	-0,16	-0,16	-0,15	-0,02
Humidité relative	0,12	0,11	0,15	0,12	0,09	0,11	0,15	0,09	0,14	0,17	0,08	0,14	0,09	0,17
Pression atmosphérique	0,08	0,06	0,12	0,06	0,03	0,06	0,11	0,06	0,00	0,11	0,04	0,11	0,05	0,00

<u>r^2>0,90</u> ; **r^2>0,80** ; r^2<0,80 ; Inorganiques‡ = NO_3^- + SO_4^{2-} + NH_4^+

Tableau 15 : Récapitulatif des contributions moyennes de chaque facteur identifié par l'approche PMF à la masse des aérosols organiques en hiver à Douai pour des solutions comprises entre 2 et 5 facteurs ainsi que des corrélations obtenues entre les séries temporelles des facteurs et des données externes mesurées pendant la campagne.

Nb facteurs	**2**		**3**			**4**				**5**				
Valeur de FPEAK pour Q/Qexp min	**0**		**0**			**0**				**0**				
Facteur	**F1**	**F2**	**F1**	**F2**	**F3**	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**
Interprétation	**OOA**	**HOA**	**OOA**	**HOA**	**BBOA**	**'OOA'**	**'OOA'**	**HOA**	**BBOA**	**'OOA'**	**'OOA'**	**'HOA'**	**'BBOA'**	**?**
Contribution moyenne du facteur par rapport à OA	63,4%	35,5%	50,0%	26,5%	23,0%	29,4%	30,4%	21,4%	18,6%	25,6%	27,3%	17,7%	16,0%	13,2%
Corrélations avec les données externes (r^2)														
Polluants gazeux														
NO	0,30	0,65	0,21	0,73	0,53	0,23	0,27	0,70	0,54	0,24	0,20	0,62	0,46	0,61
NO_2	0,12	0,34	0,08	0,46	0,23	0,08	0,12	0,45	0,24	0,11	0,07	0,44	0,21	0,28
NO_X	0,28	0,65	0,20	0,78	0,51	0,21	0,27	0,75	0,52	0,23	0,18	0,68	0,45	0,59
O_3	-0,29	-0,18	-0,26	-0,27	-0,15	-0,21	-0,30	-0,23	-0,15	-0,29	-0,20	-0,25	-0,11	-0,22
Polluants particulaires														
$PM_{2,5}$	0,78	0,26	0,74	0,36	0,27	0,59	0,78	0,26	0,27	0,77	0,59	0,27	0,21	0,38
PM_{10}	0,75	0,24	0,71	0,35	0,24	0,56	0,74	0,25	0,24	0,73	0,56	0,27	0,19	0,34
PM_1†	**0,81**	0,35	0,75	0,44	0,36	0,63	0,79	0,33	0,36	0,77	0,62	0,32	0,29	0,48
$PM_{2,5}$†	0,78	0,35	0,72	0,44	0,35	0,60	0,77	0,34	0,35	0,79	0,59	0,33	0,28	0,47
PM_{10}†	0,73	0,34	0,67	0,45	0,32	0,57	0,70	0,35	0,32	0,68	0,57	0,36	0,25	0,44
Espèces majeures														
Total NR-PM_1	**0,85**	0,17	**0,84**	0,30	0,18	0,68	**0,82**	0,20	0,18	**0,83**	0,69	0,24	0,13	0,28
Organiques	0,75	0,71	0,63	0,74	0,71	0,66	0,64	0,63	0,70	0,59	0,63	0,51	0,64	0,79
Org43	0,77	0,66	0,66	0,79	0,63	0,69	0,66	0,64	0,62	0,61	0,66	0,56	0,55	0,73
Org44	**0,97**	0,31	**0,92**	0,40	0,34	**0,91**	**0,80**	0,29	0,33	0,77	**0,90**	0,28	0,30	0,43
Org57	0,38	**0,89**	0,26	**0,97**	0,74	0,34	0,31	**0,94**	0,74	0,26	0,30	**0,80**	0,67	0,81
Inorganiques‡	0,66	0,02	0,68	0,08	0,02	0,50	0,67	0,03	0,02	0,70	0,52	0,07	0,01	0,07
Nitrates	0,60	0,02	0,65	0,08	0,02	0,53	0,54	0,03	0,02	0,57	0,55	0,07	0,01	0,06
Sulfates	0,54	0,02	0,58	0,08	0,02	0,27	0,73	0,04	0,02	0,78	0,29	0,09	0,00	0,07
Ammoniums	0,66	0,02	0,70	0,10	0,03	0,50	0,69	0,04	0,02	0,70	0,52	0,09	0,00	0,08
Chlorures	0,34	0,37	0,28	0,35	0,38	0,26	0,33	0,30	0,38	0,31	0,25	0,23	0,31	0,44
PAH	0,17	0,79	0,10	0,57	0,79	0,15	0,16	0,56	**0,80**	0,12	0,13	0,34	0,72	0,77
K	0,73	0,71	0,61	0,68	0,74	0,66	0,62	0,58	0,74	0,56	0,62	0,43	0,68	0,81
Paramètres météorologiques														
Température	-0,43	-0,13	-0,41	-0,15	-0,16	-0,39	-0,38	-0,10	-0,15	-0,38	-0,39	-0,11	-0,09	-0,24
Humidité relative	0,04	0,05	0,03	0,04	0,06	0,01	0,07	0,04	0,06	0,07	0,01	0,02	0,06	0,06
Pression atmosphérique	-0,03	0,00	-0,03	0,00	-0,01	-0,01	-0,04	0,00	-0,01	-0,03	-0,02	0,00	-0,01	-0,01

r^2>0,90 ; **r^2>0,80** ; r^2<0,80 ; PM_x† : particules mesurées par la station de Douai Dorignies ; Inorganiques‡ = NO_3^- + SO_4^{2-} + NH_4^+

A Douai, et contrairement au site urbano-industriel, OOA a montré des corrélations relativement similaires vis-à-vis des nitrates (r^2 = 0,65) et des sulfates (r^2 = 0,58) et a révélé un ratio OM/OC oxydé de 1,90 soit légèrement plus faible qu'à Grande-Synthe. Lorsqu'on considère une solution à 4 facteurs, OOA_F1 apparaît davantage corrélé aux nitrates (r^2 = 0,53) qu'aux sulfates (r^2 = 0,27) de même que OOA_F2 montre une meilleure corrélation avec les sulfates (r^2 = 0,73) comparativement aux nitrates (r^2 = 0,54) laissant présager une possible dissociation du facteur OOA (solution à 3 facteurs) en LV-OOA et SV-OOA. L'étude des paramètres statistiques pour la détermination du nombre optimal de facteurs nous a incités à choisir 3 facteurs sans toutefois rejeter définitivement une solution à 4 facteurs. Dans ce contexte, nous avons poussé notre investigation par l'étude de la solution PMF HR à 4 facteurs. La Figure 70 représente les spectres de masses et les ratios élémentaires des facteurs HOA, BBOA et des facteurs SV-OOA et LV-OOA supposés être issus de la séparation de OOA. Les profils journaliers et temporels de ces facteurs sont également représentés. Les facteurs HOA et BBOA sont facilement identifiables. HOA présente un spectre de masse parfaitement corrélé avec le facteur *'HOA_3f'* identifié pour l'analyse PMF HR à 3 facteurs (r^2 = 1,00) avec une composition quasi-exclusivement composé d'ions $C_xH_y^+$ et une part minimale d'ions oxygénés. De même, BBOA se distingue par la présence d'ions caractéristiques $C_xH_yO_z^+$ à m/z 29, 60 et 73 avec un spectre de masse fortement corrélé à *'BBOA_3f'* (r^2 = 0,89). Les corrélations des spectres de masses de OOA avec LV-OOA (r^2 = 0,96) et de SV-OOA (r^2 = 0,86) renforcent l'hypothèse d'une séparation de OOA en deux facteurs dont le plus oxydé est associé à LV-OOA (OM/OC = 1,96 ; O/C = 0,63) et le second correspond à SV-OOA. De même, l'analyse des ratios élémentaires a révélé que SV-OOA était également assez oxydé avec un ratio OM/OC de 1,74. Ces observations sont en accord avec Zhang et al. (2011) qui a démontré que les valeurs des ratios OM/OC et O/C propres à SV-OOA étaient inférieures à celles de LV-OOA. En effet, SV-OOA est associé principalement aux émissions locales et est moins sujet au transport longue distance ce qui permet d'expliquer le caractère moins oxydé des espèces chimiques composant ce facteur.

L'étude du profil journalier de LV-OOA a montré des concentrations relativement constantes pendant la journée reflétant un apport régulier de masses d'air âgées fortement oxydées sur le site récepteur. Une légère augmentation des concentrations de LV-OOA a généralement été observée dans l'après-midi, liée à une production accrue d'AOS en raison d'une photochimie et d'une réactivité plus importantes (Sun et al., 2010 ; Huang et al., 2011 ; Zhang et al., 2011).

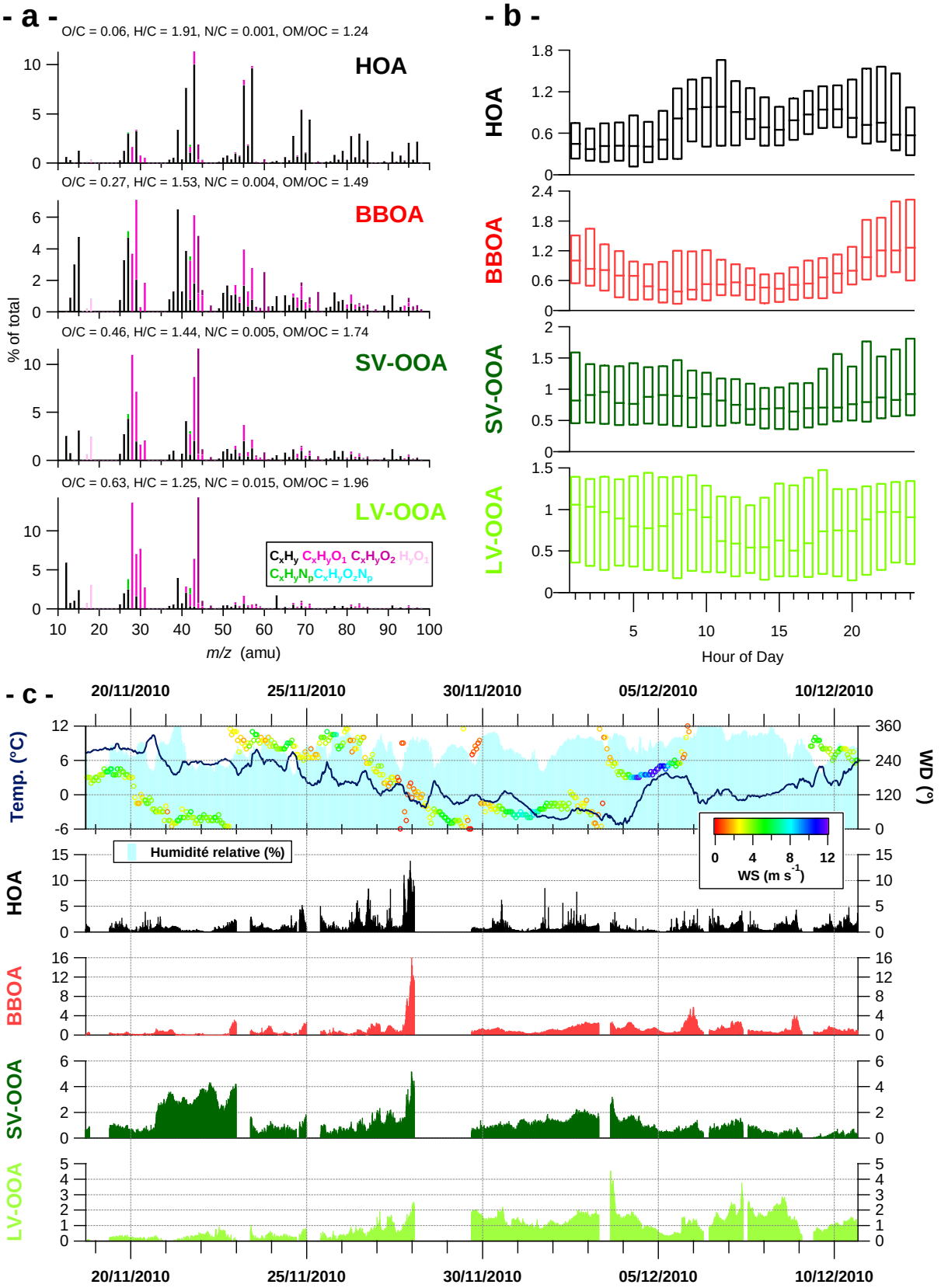


Figure 70 : Représentation des (a) spectres de masse et des ratios élémentaires, (b) profils journaliers et (c) profils temporels des facteurs LV-OOA, SV-OOA, HOA et BBOA identifiés par l'analyse PMF HR pour la campagne hivernale de Douai. Les vitesses et directions de vents ont été mesurées par la station Météo France de Cambrai. Les limites inférieures et supérieures encadrant les médianes des profils journaliers représentent respectivement les 25ème et 75ème quantiles.

Dans notre cas, l'absence de variation du profil journalier de LV-OOA peut principalement s'expliquer par (i) un apport de masses d'air relativement âgées de provenances différentes qui tend à lisser ce profil du fait de la moindre influence des sources locales d'émissions comparativement aux facteurs HOA et BBOA qui présentent une variation journalière significative des concentrations ; (ii) une activité photochimique limitée en hiver ; et (iii) une compensation de l'augmentation des pertes liées à la réactivité par la diminution de la hauteur de la couche de mélange pendant la journée. Ce dernier phénomène semble d'ailleurs responsable de la légère diminution des concentrations de SV-OOA en journée ; une diminution de la hauteur de la couche de mélange en fin d'après-midi conduisant à l'augmentation des teneurs. Identiquement aux nitrates, les propriétés de semi-volatilité de SV-OOA peuvent également avoir contribué à la baisse des concentrations en journée. Le profil de SV-OOA est cohérent avec ceux de la littérature pour des aérosols collectés en zones urbaine (Sun et al., 2010) ou rurale sous influence urbano-industrielle (Huang et al., 2011).

De surcroît, l'évolution temporelle de LV-OOA et SV-OOA a été étudiée afin de valider définitivement leurs identifications. Les profils de concentrations se différencient nettement pour 2 périodes :

- La première période du 20/11 au 23/11 correspond à des concentrations élevées de SV-OOA qui se sont établies avec des vents stables venant du secteur N-NNE (0–60°) ne traduisant pas à l'échelle locale le basculement progressif et régulier des masses d'air continentales venant du Sud en direction du Nord via l'Est survolant ainsi l'Allemagne, la Belgique et les Pays-Bas (Figure 71a). Dans un premier temps, il apparaît probable que les concentrations élevées de SV-OOA ont été davantage imputables aux sources d'émissions locales qu'au transport longue-distance. Cependant, l'analyse élémentaire a révélé un caractère relativement oxydé de ce facteur et donc un degré significatif de fonctionnalisation. Aussi, une contribution conjuguée de sources d'émissions locales et plus éloignées traduisant un mélange d'aérosols frais et plus âgés est également à envisager. Enfin, une dernière hypothèse consisterait à l'adsorption de COV fortement oxygénés émis localement à la surface des particules pour former un « *coating* » organique comme cela a été proposé pour la campagne hivernale de Grande-Synthe. Dans ce cas, les températures froides enregistrées pendant la campagne auraient facilité ces processus en modifiant la répartition gaz/particule des composés. Les propriétés de semi-volatilité de SV-OOA et la faible réactivité (faibles concentrations d'ozone mesurées) abonderaient dans ce sens.

- Une seconde période située en fin de campagne allant du 06/12 (12h) au 09/12 (minuit) présente des concentrations plus importantes de LV-OOA (Figure 71b). Les rétro-trajectoires associées à cette période ont concerné des masses d'air continentales fortement orientées Est ayant principalement survolé la Belgique et l'Allemagne et dont la direction a été constante plus de 2 jours. Pendant leur transport dans l'atmosphère, les aérosols ont subi un vieillissement chimique important dont la principale conséquence a résidé en une oxydation significative de la fraction organique. Le basculement des masses d'air vers le Nord s'est traduit par la diminution rapide des concentrations totales de PM_{10}, $PM_{2.5}$ et NR-PM_1 et donc de la fraction organique de l'aérosol comme le prouve la décroissance de LV-OOA.

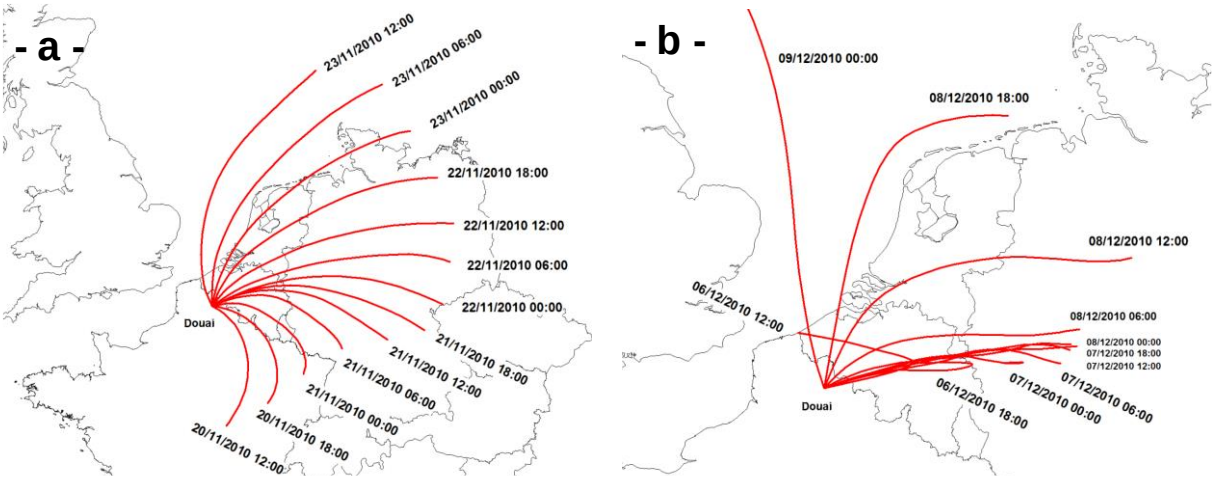


Figure 71 : Représentation des rétro-trajectoires de 6h finissant à Douai provenant du modèle BADC à 500 m relatives aux périodes où les concentrations de SV-OOA et LV-OOA ont différés de manière significative dans le temps.

2.2.2. Campagnes estivales

L'absence de chauffage domestique et les faibles concentrations mesurées en organiques en été ont permis de clairement identifier le facteur COA sur les deux sites en complément de HOA et OOA. La Figure 72 présente les profils des spectres de masses des solutions à 3 facteurs pour Douai et Grande-Synthe obtenues à partir des données AMS BR. L'analyse PMF HR a été réalisée mais les résultats se sont révélés inexploitables en raison de la faible intensité des fragments HR pendant les campagnes estivales qui ont montré des signaux trop faibles et des résidus associés trop importants par rapport au signal total d'organiques.

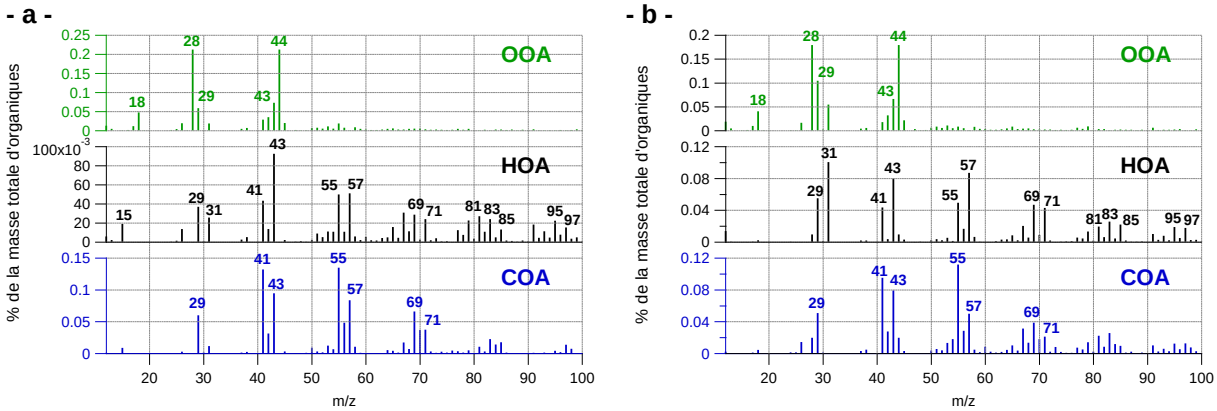


Figure 72 : Profils des spectres de masses des facteurs OOA, HOA et BBOA identifiés par l'analyse PMF appliquée aux données estivales AMS de a) Douai et b) Grande-Synthe

Les fragments HOA et OOA présentent des profils des spectres de masses identiques à ceux identifiés en hiver. Le facteur COA présente, quant à lui, un profil sensiblement similaire à HOA. Toutefois, il peut se différencier de ce dernier par des rapports entre m/z 41/43 et 55/57 plus élevés (Allan et al., 2010), généralement supérieurs à 2 (Mohr et al., 2012 ; Sun et al., 2012). L'analyse PMF à partir des spectres AMS HR a également permis la distinction entre fragments de masse nominale identique. Des études ont ainsi montré que COA se distinguait de HOA par une contribution d'espèces oxydées plus importante s'ajoutant à la contribution des fragments hydrocarbonés présents pour HOA aux masses 41 ($C_3H_5^+, C_2HO^+$), 43 ($C_3H_7^+, C_2H_3O^+$), 55 ($C_4H_7^+, C_3H_3O^+$) et 57 ($C_4H_9^+, C_3H_5O^+$) (He et al., 2010 ; Crippa et al., 2012 ; Mohr et al., 2012). De plus, il a été prouvé que COA pouvait présenter des corrélations avec certains ions spécifiques tels que $C_3H_3O^+$ et $C_6H_{10}O^+$ (Sun et al., 2012). Pour la raison évoquée précédemment, nous n'avons pas pu vérifier ces corrélations ce qui nous a conduit à identifier les facteurs uniquement grâce à l'analyse PMF basée sur les données BR.

Identiquement aux campagnes hivernales, les profils journaliers des facteurs identifiés par l'analyse PMF des données des campagnes estivales ont été tracés. De manière générale, ces profils sont moins marqués qu'en hiver du fait des faibles concentrations totales en aérosols mesurées en été. Néanmoins, on peut noter que HOA et COA présentent des augmentations de concentrations sur des périodes relativement similaires (matin et/ou midi et/ou soir) représentatives d'émissions provenant de la combustion liée au trafic et aux activités de cuisson correspondant soit aux périodes plus importantes du trafic soit aux heures des repas. Le profil de COA à Grande-Synthe (Figure 73a), très proche de celui observé par Zhang et al. (2011), diffère de Douai (Figure 73b) par des concentrations moins marquées le matin mais plus élevées en soirée.

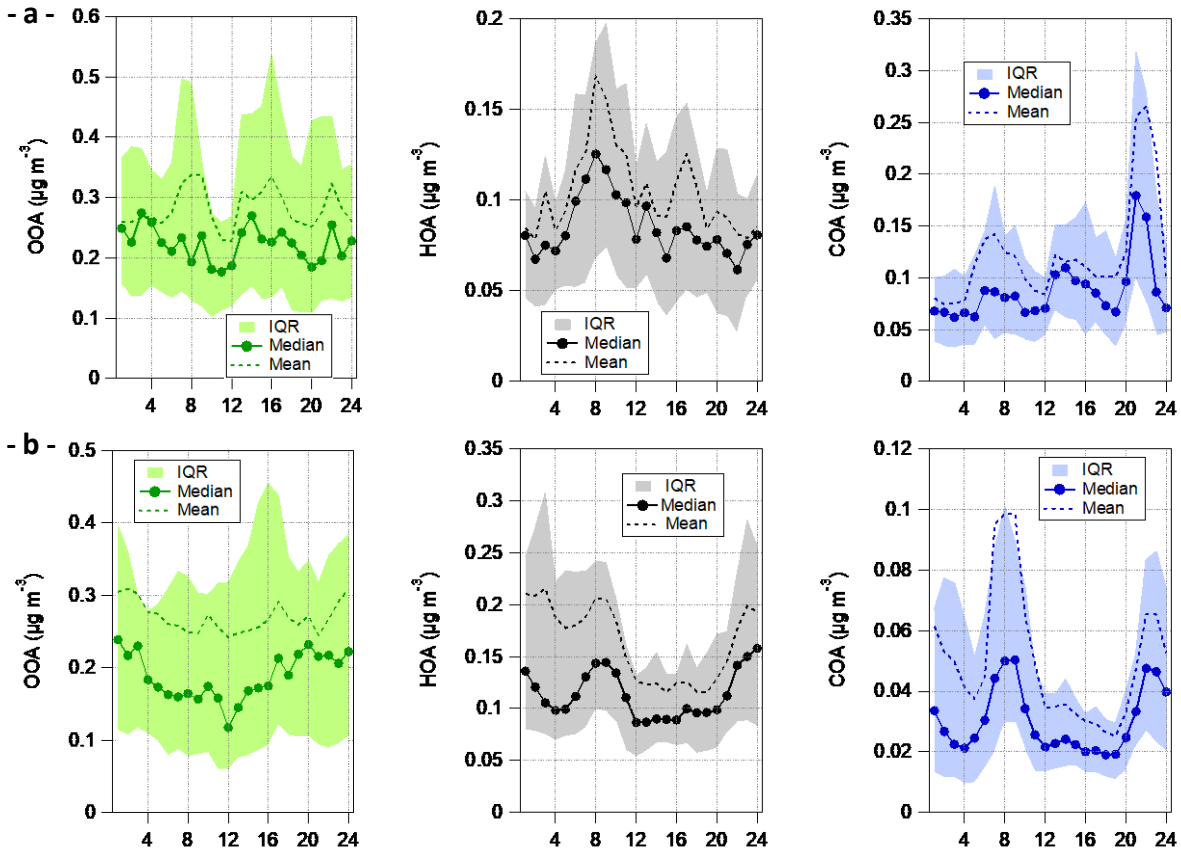


Figure 73 : Profils journaliers des facteurs OOA, HOA et COA identifiés par l'analyse PMF pour la campagne estivale de (a) Grande-Synthe et (b) Douai

La présence du pic matinal à Douai suggère que la séparation de COA n'a pas été totale et qu'une faible partie de la contribution de COA est attribuable au facteur HOA d'où une similitude entre les deux profils journaliers. D'après Mohr et al. (2009), l'utilisation des spectres de masse BR rend difficile la séparation des facteurs COA avec HOA et même

BBOA (facteur négligeable pour les campagnes estivales). HOA présente des tendances similaires à l'hiver et aux traceurs d'émissions primaires (BC, NO_x et CO). Les concentrations de OOA sont restées relativement constantes pendant la journée et peuvent être considérées comme caractéristiques d'une fraction organique déjà oxydée à l'arrivée de la masse d'air sur le site récepteur.

Les profils temporels des facteurs OOA, HOA et COA déterminés pour les campagnes estivales de Douai et de Grande-Synthe sont respectivement présentés Figure 74 et Figure 75, de même que les données externes susceptibles d'être corrélées à chaque facteur. La contribution des facteurs (voir § 2.3.3) est également donnée pour chaque site ainsi que la part non expliquée du modèle (résidus). De plus, l'ensemble des corrélations des facteurs avec les données externes est récapitulée Tableau 16 pour Grande-Synthe et Tableau 17 pour Douai. Dans un premier temps, on peut s'apercevoir que la part résiduelle du modèle est beaucoup plus importante en été qu'en hiver et notamment lorsque les concentrations ont été quasi-nulles. Cette observation pointe l'avantage de disposer de jeux de données présentant une forte variabilité temporelle et des concentrations suffisamment élevées ou du moins supérieures au bruit de fond pour faciliter la dissociation des facteurs. Cependant les faibles concentrations enregistrées ont aussi pu mettre en évidence le facteur COA qui n'avait pas été identifié en hiver malgré une présence certaine. La présence du facteur COA sur le site urbano-industriel est largement attribuable à des émissions d'organiques ponctuelles et brèves à l'échelle locale visualisées par les pics de concentrations les soirs des 10 et 11/06. Pour chacun des sites, COA a montré la meilleure corrélation avec le fragment m/z 57 ($C_4H_9^+$) avec r^2 variant de 0,65 pour Douai à 0,67 pour Grande-Synthe. Si le facteur HOA a été relativement peu corrélé avec les NO_x à Douai (r^2 = 0,54), l'influence des émissions primaires a été confirmée par les fortes corrélations de HOA avec BC ainsi qu'avec les fragments m/z 43 et 57 (r^2 = 0,91 et 0,85 respectivement). A Grande-Synthe, les séries temporelles de HOA et de ces espèces ont montré peu de similitudes. L'évolution temporelle de OOA sur les deux sites, dominé par CO_2^+, est davantage décrite par la somme des espèces inorganiques que par celles de NO_3^- ou de SO_4^{2-} pris séparément. Toutefois, OOA a présenté une corrélation légèrement supérieure avec les nitrates (r^2 = 0,55) comparativement aux sulfates (r^2 = 0,41) à Douai contrairement à Grande-Synthe où aucune association préférentielle n'a été observée. Même si certaines périodes ont montré des profils temporels corrélés avec les traceurs utilisés, d'autres événements ont montré des écarts significatifs de concentrations soulignant au passage l'importance de mesurer d'autres espèces chimiques entrant dans la composition

chimique des aérosols collectés et pouvant être utilisées comme traceurs d'émissions (tels certains métaux), et enfin d'en suivre les concentrations avec une résolution temporelle forte (de l'ordre de quelques minutes).

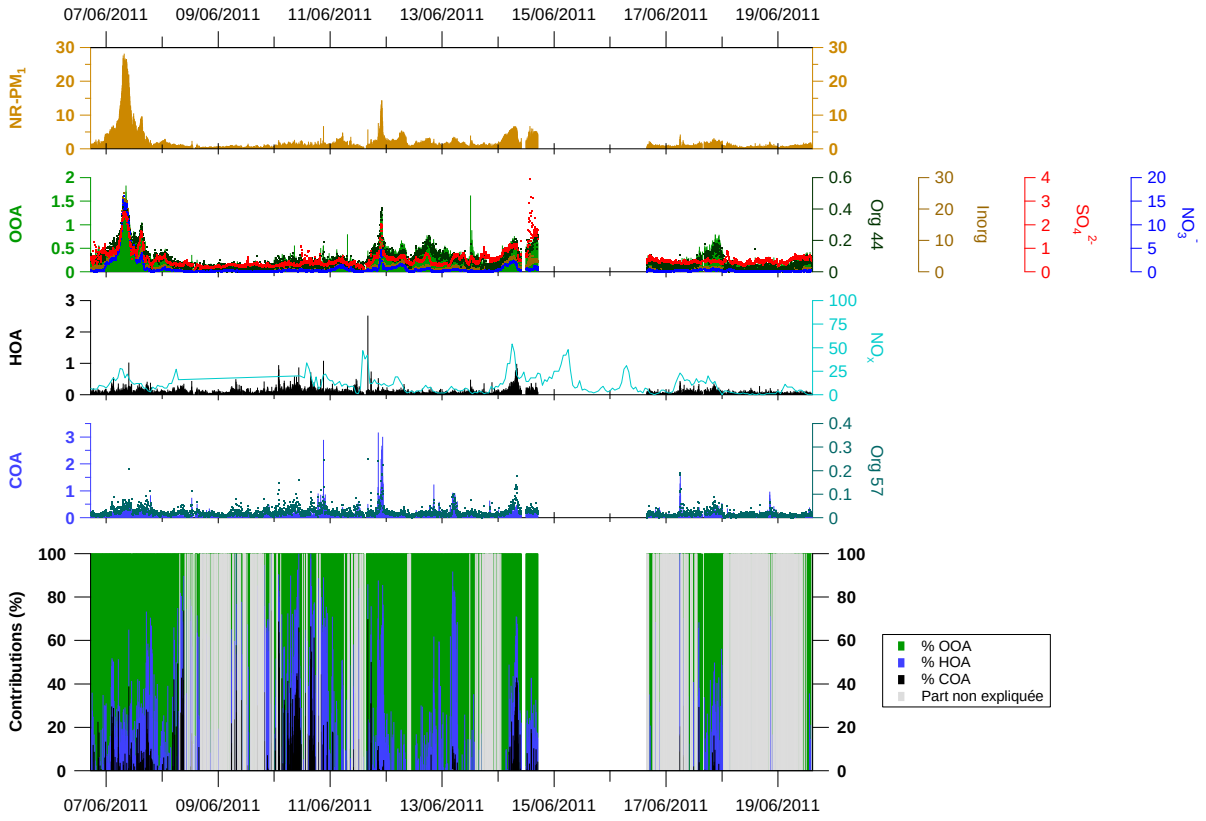


Figure 74 : Profils temporels des facteurs OOA, HOA et COA identifiés par l'analyse PMF et des données externes (espèces gazeuses, particulaires et fragments organiques) corrélées à chaque facteur ainsi que les contributions respectives de ces facteurs et de la part non expliquée du modèle (résidus) pour la campagne estivale de Grande-Synthe.

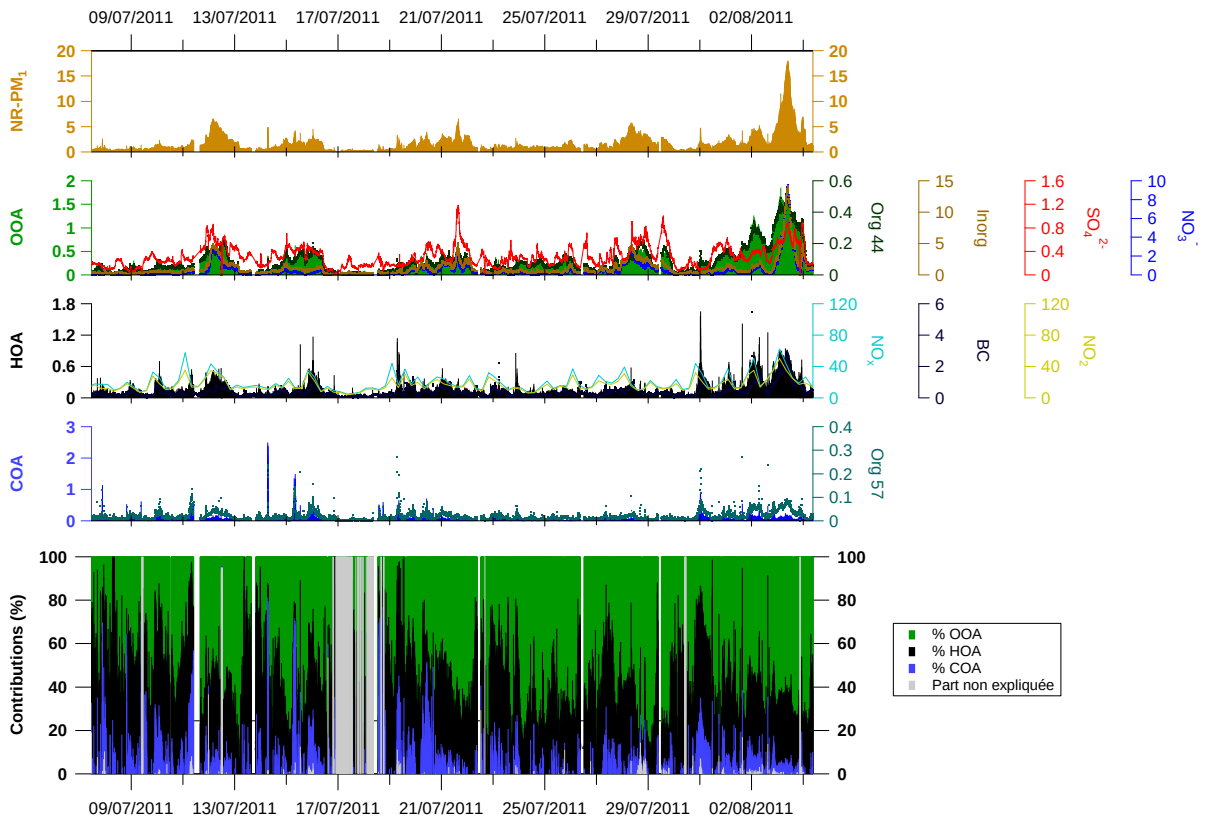


Figure 75 : Profils temporels des facteurs OOA, HOA et COA identifiés par l'analyse PMF et des données externes (espèces gazeuses, particulaires et fragments organiques) corrélées à chaque facteur ainsi que les contributions respectives de ces facteurs et de la part non expliquée du modèle (résidus) pour la campagne estivale de Douai.

Selon la méthodologie décrite §2.1., les concentrations des espèces mesurées et des facteurs identifiés par l'analyse PMF ont été tracées pour chacune des campagnes de mesures en fonction des directions de vents mesurées par l'anémomètre. Les roses de pollution obtenues à Grande-Synthe et Douai en été sont respectivement présentées Figure 76a et Figure 76b. Identiquement à la campagne hivernale, l'impact urbain a également été observé en été à Grande-Synthe avec des teneurs plus élevées en provenance de l'Est en été (zone urbaine de Dunkerque) et balayant une gamme plus large en hiver (45°-255°N) probablement lié aux émissions locales comme en témoigne le facteur COA et HOA. La rose de pollution de OOA a montré une contribution significative de la zone urbaine de Dunkerque les 07 et 08 juin. A Douai, la répartition des sources d'émissions à proximité du site récepteur s'est traduite par une uniformité des roses de pollution avec une dispersion relativement homogène de la plupart des polluants en termes de direction et de concentrations avec néanmoins des valeurs légèrement supérieures pour le domaine 210°-30°N à l'exception du facteur COA qui a montré des pics de concentrations pour des vents provenant du SSE, c'est-à-dire du centre

ville. L'homogénéité des concentrations en fonction des directions sont caractéristiques d'un site urbain de fond.

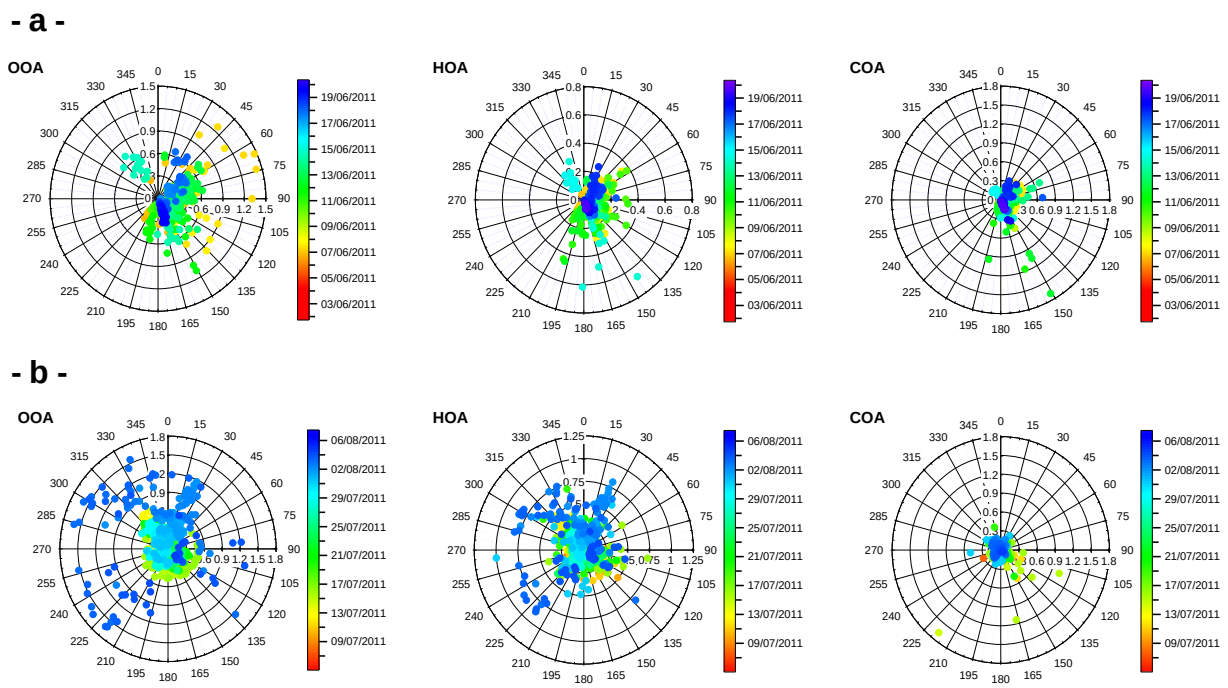


Figure 76 : Rose des pollutions des 3 facteurs obtenus par l'analyse PMF pour la campagne estivale de (a) Grande-Synthe et (b) Douai. Les directions de vents sont exprimées en degrés (°).

Tableau 16 : Récapitulatif des contributions moyennes de chaque facteur identifié par l'approche PMF à la masse des aérosols organiques en été à Grande-Synthe pour des solutions comprises entre 2 et 5 facteurs ainsi que des corrélations obtenues entre les séries temporelles des facteurs et des données externes mesurées pendant la campagne.

Nb facteurs	**2**		**3**			**4**				**5**				
Valeur de F_{PEAK} pour Q/Q_{exp} min	**0**		**0**			**0**				**0**				
Facteur	**F1**	**F2**	**F1**	**F2**	**F3**	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**
Interprétation	**'OOA'**	**'HOA'**	**OOA**	**COA**	**HOA**	**'OOA'**	**'COA'**	**'OOA'**	**'HOA'**	**'OOA'**	**?**	**'COA'**	**'HOA'**	**?**
Contribution moyenne du facteur par rapport à OA	62,4%	37,6%	55,3%	24,2%	20,5%	18,5%	19,9%	45,4%	16,2%	41,3%	16,1%	17,1%	17,8%	7,8%
Corrélations avec les données externes (r^2)														
Polluants gazeux														
NO	0,01	0,06	0,01	0,01	0,18	0,00	0,00	0,01	0,17	0,01	0,00	0,00	0,14	0,09
NO_2	0,12	0,18	0,12	0,04	0,39	0,00	0,03	0,13	0,38	0,12	0,00	0,02	0,34	0,25
NO_X	0,10	0,18	0,10	0,03	0,40	0,00	0,03	0,12	0,38	0,10	0,00	0,02	0,33	0,25
CO	-0,02	-0,02	-0,02	0,00	-0,04	-0,03	0,00	-0,02	-0,04	-0,02	-0,02	0,00	-0,04	-0,02
SO_2	0,06	0,05	0,06	0,00	0,15	0,01	0,00	0,06	0,13	0,05	0,01	0,00	0,09	0,15
O_3	0,01	0,01	0,01	0,00	0,08	0,03	0,00	0,01	0,06	0,01	0,03	0,00	0,04	0,04
Polluants particulaires														
$PM_{2,5}$	0,32	0,08	0,34	0,04	0,12	0,02	0,03	0,33	0,12	0,36	0,01	0,02	0,14	0,10
PM_{10}	0,06	0,01	0,07	0,00	0,02	0,02	0,00	0,06	0,02	0,07	0,02	0,00	0,02	0,01
Espèces majeures														
Total NR-PM_1	0,71	0,20	0,72	0,17	0,12	0,04	0,15	0,71	0,15	0,75	0,03	0,12	0,21	0,19
Organiques	**0,86**	0,65	**0,80**	0,59	0,23	0,01	0,56	**0,86**	0,38	**0,81**	0,01	0,53	0,47	0,50
Org43	**0,84**	0,66	0,79	0,59	0,28	0,01	0,56	**0,85**	0,41	**0,82**	0,01	0,51	0,51	0,47
Org44	**0,94**	0,27	**0,94**	0,26	0,12	0,03	0,23	**0,95**	0,17	**0,96**	0,02	0,21	0,23	0,29
Org57	0,33	**0,95**	0,27	0,67	0,56	0,00	0,65	0,35	0,74	0,30	0,00	0,58	0,86	0,51
Inorganiques‡	0,63	0,13	0,64	0,11	0,09	0,04	0,09	0,63	0,11	0,68	0,03	0,07	0,15	0,14
Nitrates	0,57	0,11	0,58	0,10	0,07	0,03	0,08	0,58	0,09	0,63	0,02	0,06	0,14	0,11
Sulfates	0,56	0,14	0,57	0,11	0,10	0,08	0,09	0,55	0,11	0,57	0,07	0,08	0,14	0,18
Ammoniums	0,65	0,14	0,66	0,11	0,09	0,05	0,10	0,65	0,12	0,70	0,03	0,08	0,16	0,15
Chlorures	0,37	0,11	0,38	0,07	0,11	0,05	0,06	0,37	0,12	0,38	0,04	0,04	0,14	0,15
K	0,37	0,41	0,35	0,26	0,32	0,01	0,24	0,38	0,39	0,34	0,01	0,22	0,39	0,39
Black Carbon	0,32	0,18	0,32	0,07	0,33	0,00	0,06	0,34	0,33	0,32	0,00	0,05	0,31	0,28
Paramètres météorologiques														
Température	0,02	0,00	0,02	0,00	-0,01	0,05	0,00	0,01	-0,01	0,02	0,04	0,00	-0,01	0,00
Humidité relative	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00
Pression atmosphérique	0,00	0,03	0,00	0,01	0,03	0,01	0,01	0,00	0,03	0,00	0,02	0,02	0,02	0,05

r^2>0,90 ; **r^2>0,80** ; r^2<0,80 ; Inorganiques‡ = NO_3^- + SO_4^{2-} + NH_4^+

Tableau 17 : Récapitulatif des contributions moyennes de chaque facteur identifié par l'approche PMF à la masse des aérosols organiques en été à Douai pour des solutions comprises entre 2 et 5 facteurs ainsi que des corrélations obtenues entre les séries temporelles des facteurs et des données externes mesurées pendant la campagne.

Nb facteurs	**2**		**3**			**4**				**5**				
Valeur de F_{PEAK} pour Q/Q_{exp} min	**0,2**		**0,6**			**0**				**0**				
Facteur	**F1**	**F2**	**F1**	**F2**	**F3**	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**
Interprétation	**'OOA'**	**'HOA'**	**OOA**	**COA**	**HOA**	**'OOA'**	**'COA'**	**'OOA'**	**'HOA'**	**'OOA'**	**'COA'**	**?**	**'OOA'**	**'HOA'**
Contribution moyenne du facteur par rapport à OA	60,2%	39,8%	55,6%	10,4%	33,9%	41,1%	8,8%	13,0%	37,0%	42,1%	7,9%	8,7%	23,5%	17,8%
Corrélations avec les données externes (r^2)														
Polluants gazeux														
NO	0,04	0,24	0,03	0,11	0,20	0,01	0,05	0,16	0,26	0,02	0,03	0,00	0,16	0,28
NO_2	0,38	0,61	0,36	0,19	0,61	0,26	0,22	0,56	0,32	0,31	0,15	0,02	0,56	0,60
NO_X	0,27	0,55	0,26	0,19	0,54	0,16	0,18	0,48	0,35	0,21	0,12	0,01	0,48	0,57
O_3	0,03	-0,03	0,04	-0,02	-0,01	0,09	0,00	-0,01	-0,02	0,06	0,00	-0,01	-0,01	-0,02
Polluants particulaires														
$PM_{2,5}$	0,70	0,45	0,69	0,07	0,57	0,66	0,21	0,58	0,11	0,68	0,12	0,01	0,58	0,45
PM_{10}†	0,48	0,30	0,48	0,03	0,40	0,43	0,13	0,43	0,04	0,45	0,07	0,00	0,43	0,28
Espèces majeures														
Total NR-PM_1	0,78	0,51	0,78	0,10	0,64	0,77	0,25	0,61	0,18	0,78	0,16	0,02	0,61	0,53
Organiques	**0,94**	**0,80**	**0,93**	0,24	**0,90**	**0,83**	0,47	**0,90**	0,24	**0,88**	0,33	0,00	**0,90**	0,76
Org43	**0,92**	**0,81**	**0,91**	0,25	**0,91**	0,79	0,48	**0,91**	0,24	**0,85**	0,33	0,00	**0,91**	0,77
Org44	**0,98**	0,54	**0,99**	0,08	0,71	**0,98**	0,30	0,74	0,11	**0,99**	0,18	0,00	0,74	0,53
Org57	0,52	**0,95**	0,51	0,65	**0,85**	0,38	0,68	0,72	0,68	0,44	0,57	0,03	0,72	**0,94**
Inorganiques‡	0,59	0,33	0,59	0,05	0,44	0,62	0,14	0,41	0,12	0,62	0,08	0,02	0,41	0,36
Nitrates	0,55	0,34	0,55	0,05	0,44	0,55	0,13	0,42	0,13	0,56	0,07	0,00	0,42	0,38
Sulfates	0,40	0,11	0,41	0,01	0,17	0,52	0,08	0,16	0,03	0,46	0,06	0,16	0,16	0,11
Ammoniums	0,59	0,31	0,59	0,04	0,41	0,64	0,13	0,39	0,12	0,62	0,08	0,03	0,39	0,34
Chlorures	0,32	0,28	0,31	0,09	0,32	0,30	0,13	0,28	0,15	0,31	0,09	0,04	0,28	0,30
K	0,46	0,42	0,46	0,12	0,48	0,39	0,24	0,48	0,13	0,42	0,17	0,02	0,48	0,39
Black Carbon	0,75	0,75	0,74	0,19	**0,84**	0,63	0,31	**0,81**	0,31	0,69	0,20	0,00	**0,81**	0,76
Paramètres météorologiques														
Température	0,22	0,03	0,23	0,00	0,07	0,29	0,02	0,08	0,00	0,26	0,01	0,00	0,08	0,03
Humidité relative	-0,03	0,00	-0,03	0,00	-0,01	-0,04	-0,01	-0,01	0,00	-0,04	-0,01	0,00	-0,01	0,00
Pression atmosphérique	0,04	0,04	0,04	0,06	0,03	0,07	0,06	0,02	0,06	0,04	0,06	0,07	0,02	0,04

r^2>0,90 ; **r^2>0,80** ; r^2<0,80 ; PM_x† : particules mesurées par la station de Douai Dorignies ; Inorganiques‡ = NO_3^- + SO_4^{2-} + NH_4^+

2.3. Vue d'ensemble de la composition chimique moyenne des aérosols submicroniques collectés et comparaison avec la littérature

2.3.1. Comparaison entre spectres de masses des facteurs identifiés par l'analyse PMF et ceux de la littérature

Les spectres de masse des facteurs identifiés obtenus par l'analyse PMF BR ont été confrontés aux spectres de masses de la littérature (disponibles en ligne dans une bibliothèque de spectres de masse gérée par l'équipe de J.L. Jimenez à l'université du Colorado) pour les solutions de 2 à 5 facteurs testées dans notre étude (Annexe 21). L'analyse PMF HR n'a pas été considérée dans ce volet car les études faisant appel à cette méthodologie sont actuellement très peu nombreuses et les jeux de données rarement disponibles. De plus, l'utilisateur choisit arbitrairement le nombre et la nature des fragments à prendre en compte dans l'intégration des signaux mesurés par l'AMS, ce qui conduit à une inhomogénéité des bases de données et rend difficile la comparaison des résultats.

Au vu des comparaisons, l'identification de HOA a définitivement été confirmée par la comparaison des spectres de masse HOA de référence où d'excellentes corrélations variant entre 0,80 et 0,94 ont été observées. Cependant, on peut considérer que HOA n'est pas uniquement gouverné par les émissions primaires liées au trafic automobile. En effet, HOA a également montré de fortes similitudes avec les profils issus des émissions provenant du trafic maritime (valeurs comprises entre 0,91 et 0,93). Ceci souligne une possible contribution du trafic maritime à Grande-Synthe du fait de la situation côtière du site et de sa proximité avec le port de Dunkerque. A Douai l'influence du trafic maritime peut se traduire sous la forme du trafic fluvial sur le canal de dérivation de la Scarpe, adjacent au site récepteur. Cependant, un facteur spécifique aux émissions issues du trafic maritime n'a pas été mis en évidence du fait de la similitude des signatures spectrales des émissions trafic. Ces résultats sont cohérents avec l'étude menée par Mohr et al. (2012) sur le site urbain de Barcelone où une contribution conjuguée des trafics automobile et maritime par rapport à HOA a été décelée en notant néanmoins l'influence majeure de la source automobile.

L'apport de contributions comme les émissions liées à la cuisson (COA) ou à la combustion du charbon (*Charbroiling*) à HOA peut être considéré comme négligeable par rapport à la masse totale d'aérosol organique notamment pour le facteur « *Charbroiling* » (le charbon n'étant pas considéré comme le combustible majoritairement utilisé pour le chauffage

domestique) ou la cuisson en hiver (en été le charbon peut néanmoins être utilisé comme combustible pour les barbecues). Cependant, le facteur BBOA a montré des corrélations intéressantes avec le spectre de masse COA de référence variant respectivement entre 0,72 et 0,74 à Douai et Grande-Synthe ce qui suggère une contribution de ce facteur. Ces facteurs n'ont toutefois pas été dissociés pour des solutions PMF comprenant plus de trois facteurs.

La comparaison entre spectres de masse de type BBOA a montré des corrélations satisfaisantes avec des valeurs variant de 0,61 à 0,73 à Grande-Synthe et de 0,65 à 0,84 à Douai. Le coefficient de détermination avec le lévoglucosan, utilisé comme traceur de la biomasse, a été de 0,62 à Grande-Synthe soit du même ordre de grandeur qu'à Douai (r^2 = 0,61). Ces valeurs moyennes comparativement à HOA peuvent en partie s'expliquer par l'incertitude relative à l'âge des masses d'air ayant survolé le site et ainsi des processus de vieillissement plus ou moins importants de la fraction organique de l'aérosol, tandis que HOA est associé aux émissions primaires et est donc relativement constant quelle que soit la typologie du site ou la source d'émission. De plus, les spectres de masses de référence du lévoglucosan ont été obtenus en laboratoire ce qui diffère fortement des conditions ambiantes de prélèvement car ces études ne simulent généralement pas les processus de vieillissement chimique dans l'atmosphère (réactivité, photochimie, …). Cette remarque vaut également pour les autres composés standards comme les acides oléique et fulvique.

Identiquement aux campagnes hivernales, les spectres de masse des facteurs identifiés en été ont été comparés avec la littérature. Globalement, les corrélations observées ont été moins significatives en été qu'en hiver quel que soit le site. Ces observations sont largement imputables aux faibles teneurs mesurées. A titre d'exemple, les spectres de masse de type HOA ont montré des coefficients de détermination assez bons à Douai avec des valeurs comprises entre 0,71 et 0,86 et relativement moyens à Grande-Synthe avec des valeurs variant entre 0,56 et 0,64. Sur ce site, HOA a de nouveau présenté de meilleures corrélations avec les émissions du trafic maritime (r^2 = 0,94). Le trafic maritime se différencie par l'émission de composés de masse moléculaire plus élevée comme des HAP lourds (Moldanova et al., 2009) moins sujets à une oxydation rapide ce qui peut en partie expliquer cette observation. En ce qui concerne COA, nous avons observé de fortes corrélations (r^2 > 0,86 à Douai et r^2 > 0,91 à Grande-Synthe) avec les spectres de masse de référence issus de la combustion d'aliments ainsi qu'avec les acides gras notamment l'acide oléique et l'acide stéarique (r^2 > 0,85 sur les deux sites). Crippa et al. (2012) ont également observé une corrélation des concentrations de COA avec l'acide stéarique à partir d'analyses GC-MS pour des aérosols prélevés à Paris en hiver. Cependant, l'unique spectre de masse disponible associé à un facteur mineur contrôlé

par les activités de cuisson et identifié à Zurich en été (Lanz et al., 2007) n'a pas montré de ressemblances avec la signature spectrale des facteurs COA identifiés (r^2 = 0,17 à Grande-Synthe). Enfin, il n'est pas surprenant d'observer de fortes corrélations entre HOA et COA du fait de la similitude de leurs spectres de masse. C'est pourquoi la dissociation de ces facteurs n'est pas toujours réalisable comme dans le cadre de nos campagnes hivernales ou pendant l'été à Douai où une séparation imparfaite de COA et de HOA a été observée (cf. étude des profils journaliers).

Enfin, le facteur OOA a montré des corrélations moindres que les autres facteurs (notamment que HOA) avec les spectres de masses de référence de la littérature où une forte variabilité des coefficients de détermination a été observée entre les différentes études avec des valeurs fluctuant entre 0,11 et 0,94 à Grande-Synthe et entre 0,18 et 0,75 à Douai. Cette large gamme de corrélations peut s'expliquer par l'état d'avancement d'oxydation de OOA très variable d'un site à l'autre et selon la saison. Une étude approfondie expliquant les différences observées entre les facteurs de la fraction oxydée est présentée dans le paragraphe suivant.

2.3.2. Relation entre fragments, analyse élémentaire et état d'oxydation des aérosols collectés et comparaison avec la littérature

Les spectres de masse de OOA, SV-OOA et LV-OOA ont été dominés par les fragments m/z 43 (principalement sous la forme de $C_2H_3O^+$ provenant d'acides non oxygénés ; Russel et al. (2011)) et m/z 44 (principalement sous la forme de CO_2^+ dû aux acides ou à leurs espèces dérivées comme les esters, Duplissy et al. (2011)). Le ratio de la masse de ces fragments par rapport à la masse totale (noté *f43 et f44*, respectivement) permet d'obtenir des indications sur l'évolution dynamique de la fraction oxygénée de OA dans l'atmosphère (Ng et al., 2010). En effet, la valeur de *f44* est considérée comme un bon indicateur du vieillissement chimique des masses d'air ; une augmentation de ce ratio étant liée à un vieillissement photochimique des aérosols (De Gouw et al., 2005 ; Aiken et al., 2008 ; Kleinman et al, 2008). Il a également été démontré que le rapport de ces deux fragments permet de décrire l'évolution de la fonctionnalisation chimique de OOA en précisant l'état d'oxydation des aérosols (Heald et al., 2010 ; Ng et al., 2010).

La Figure 77 représente les ratios *f44/f43* des facteurs PMF identifiés dans notre étude pour les différentes campagnes et les compare avec ceux de la littérature dont les spectres de masse sont référencés en Annexe 18. La surface définie par le triangle en pointillés

correspond au domaine des ratios *f44/f43* des aérosols de type OOA observés dans les conditions environnementales (Ng et al. (2010)). On note que les différents facteurs sont regroupés à des endroits spécifiques du graphique. Ainsi, nos facteurs oxygénés (OOA, LV-OOA et SV-OOA) se situent dans la partie supérieure du triangle (ou à l'extérieur de celui-ci pour OOA, Douai) avec des valeurs *f43* et *f44* proches, comprises entre 0,06 (SV-OOA, Grande-Synthe) et 0,10 (SV-OOA, Douai) pour *f43* et entre 0,14 (SV-OOA, Douai) et 0,21 (OOA, Douai) pour *f44*. Ces valeurs sont en très bon accord avec les facteurs OOA et LV-OOA de la littérature ainsi qu'avec les ratios observés pour des aérosols organiques d'origine continentale déterminés pour des environnements urbains, des aérosols organiques ruraux âgés ou encore certains composés standards associés à ces facteurs comme l'acide fulvique.

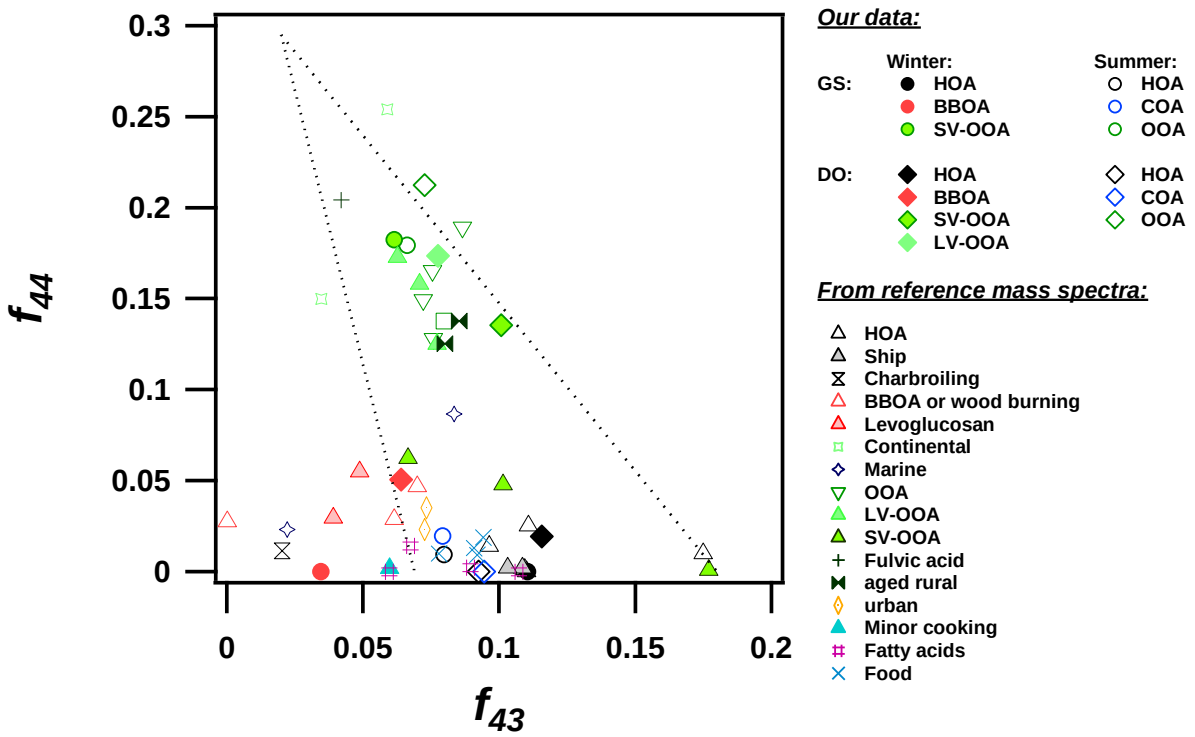


Figure 77 : Relation entre *f44* et *f43* pour les facteurs identifiés par l'analyse PMF à Douai et à Grande-Synthe et comparaison avec les facteurs et composés standards de la littérature. Le triangle en trait pointillés représente le domaine de présence des aérosols organiques oxygénés en conditions environnementales. Les équations des droites sont données dans l'étude de Ng et al. (2010).

Le fait que les facteurs OOA se situent dans la zone supérieure du triangle (photochimie plus marquée donc état d'oxydation plus avancé) traduit un âge photochimique relativement prononcé de la OOA en été dont la composition chimique devient de plus en plus similaire avec l'augmentation de *f44* (Ng et al., 2011). Les facteurs provenant d'émissions

primaires donc moins oxydés tels que COA et HOA se situent dans la partie inférieure du triangle avec un ratio *f44* faible (contribution moins importante des fonctions acides observées par les faibles intensités de CO_2^+et de CHO_2^+ dans une moindre proportion) de même que les émissions issues du trafic maritime. BBOA et les composés traceurs de la combustion de la biomasse (lévoglucosan) se distinguent aussi par une valeur *f44* faible mais sont également caractérisés par une valeur *f43* relativement faible (contribution moins importante des fonctions carbonylés saturées visualisées par une diminution de l'intensité de $C_2H_3O^+$). On peut signaler que les facteurs COA ont des ratios similaires à la combustion des aliments et à des composés standards d'acides gras ainsi qu'au facteur de cuisson identifié dans la littérature.

Ne disposant pas des valeurs des ratios élémentaires O/C, H/C et OM/OC des facteurs pour les campagnes estivales (signaux trop faibles), nous avons calculé les ratios élémentaires des facteurs identifiés en été en paramétrant H/C en fonction de *f43* et O/C en fonction de *f44* suivant les méthodes décrites par Ng et al. (2011) et Aiken et al. (2008), respectivement (Figure 78).

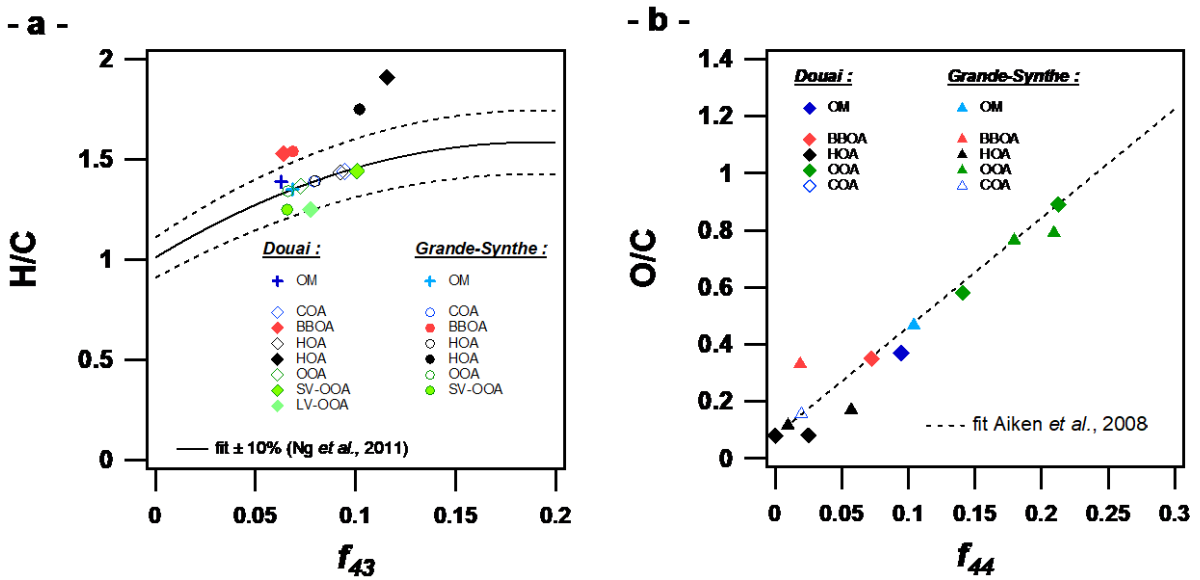
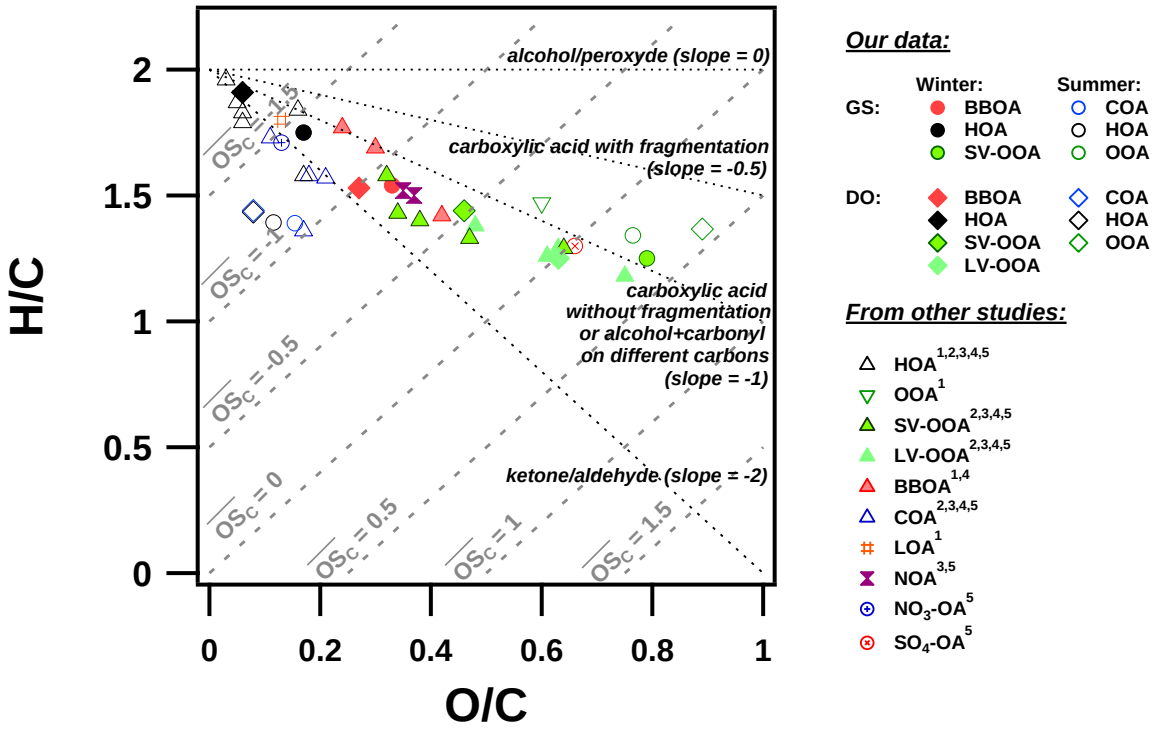


Figure 78 : Représentation (a) du ratio H/C en fonction de f43 et (b) du ratio O/C en fonction de f44 pour le facteur OOA identifié par l'analyse PMF.
Pour les campagnes estivales, les ratios H/C et O/C ont été calculés à l'aide de la paramétrisation donc les points (symboles vides) s'alignent parfaitement sur les courbes.

Selon ces études, il a été démontré que les composantes OOA suivent une même paramétrisation pour des aérosols organiques échantillonnés soit en air ambiant soit lors

d'études en laboratoire. Les traits en pointillés sur la Figure 78a représentent l'incertitude de ± 10% de l'équation de la courbe. Les ratios H/C et O/C calculés (été) se situent dans la gamme des ratios mesurés (hiver). L'attention du lecteur est portée sur le fait que seuls les facteurs OOA ont pu être calculés. Les autres facteurs sont indiqués à titre indicatif mais aucune paramétrisation n'existe dans la littérature à notre connaissance.

Les ratios ainsi déterminés ont ensuite été reportés Figure 79 représentant les ratios H/C et O/C dans un diagramme de corrélation (diagramme de Van Krevelen) pour les facteurs identifiés par analyse PMF à partir des données AMS HR enregistrées à Douai et Grande-Synthe en hiver ainsi que pour différents facteurs tirés de la littérature. Par cette approche, le degré d'oxydation et la fonctionnalisation des aérosols sont alors renseignés et l'évolution de la composition chimique de l'aérosol organique est examinée.



[1] Aiken et al., 2009 ; [2] DeCarlo et al., 2010 ; [3] Huang et al., 2010 ; [4] Mohr et al., 2012 ; [5] Sun et al., 2012

Figure 79 : Diagramme de Van Krevelen représentant les mesures des ratios H/C en fonction des ratios O/C des facteurs identifiés par l'analyse PMF à partir des données AMS hivernales obtenues à Douai et Grande-Synthe et comparaison avec les facteurs identifiés dans la littérature (analyse PMF à partir des données HR) avec leur état d'oxydation respectif $\overline{OS}_C$(*Oxydation State of Carbon,* $\overline{OS}_C \approx 2 \times O/C - H/C$)

Les résultats montrent un alignement de la plupart des facteurs suivant une droite de pente proche de -1 correspondant à l'addition de groupements carboxyles, hydroxyles ou carbonyles sur une chaîne carbonée. Les facteurs HOA présentent les ratios H/C les plus

élevés et les ratios O/C les plus faibles caractéristiques d'émissions primaires peu fonctionnalisés devant les aérosols émis par la cuisson, les sources locales (LOA), la combustion de la biomasse ou encore les aérosols organiques riches en azote (NOA). Heald et al. (2010) ont montré que la composition chimique de l'aérosol organique évoluait vers les ratios O/C élevés avec le vieillissement chimique. Ainsi, nous avons pu définir le degré d'oxydation du carbone par la grandeur $\overline{\mathrm{OS}}_{\mathrm{C}}$ (*Oxydation State of Carbon,* $\overline{\mathrm{OS}}_{\mathrm{C}} \approx 2 \times \mathrm{O/C} - \mathrm{H/C}$; Kroll et al., 2011). De manière générale, $\overline{\mathrm{OS}}_{\mathrm{C}}$ croît parallèlement à une augmentation du ratio O/C et une diminution du ratio H/C. Plus $\overline{\mathrm{OS}}_{\mathrm{C}}$ sera élevé, plus la fraction organique sera oxydée. C'est pourquoi le degré d'oxydation le plus important a été observé pour les différentes fractions de OOA. Du fait des forts ratios O/C mesurés, les facteurs de notre étude présentent un état d'oxydation plus avancé que ceux observés dans la littérature. Le facteur SV-OOA, moins oxydé que LV-OOA mesuré à Douai, présente l'état d'oxydation le moins avancé (-0.52). Les facteurs OOA ou SV-OOA uniques (pas de séparation de OOA) possèdent un degré d'oxydation du même ordre de grandeur avec des valeurs comprises entre 0,01 (LV-OOA, Douai) et 0,41 (OOA, Grande-Synthe été) mettant en évidence le caractère plus oxydé des aérosols collectés sur la zone urbano-industrielle. Ceci peut s'expliquer par le large éventail de paramètres susceptibles d'influer sur ces facteurs comme la météorologie, le vieillissement photochimique ou encore les précurseurs d'AOS (Ng et al., 2010) comme en témoigne la large gamme de ratio O/C observées pour les facteurs SV-OOA et LV-OOA.

Récemment, une méthode d'analyse fonctionnelle (APCI-MS/MS) a été développée pour améliorer la caractérisation de la nature chimique de la matière carbonée particulaire en permettant de différencier les signatures chimiques en termes de fonctionnalisation de OA selon les sources (Dron, 2008 ; Dron et al., 2007 ; 2008a ; 2008b ; 2010). En se basant sur ces travaux, El Haddad (2011) a mis en évidence que l'aérosol le moins fonctionnalisé est celui émis par les sources véhiculaires (type HOA) pour lequel la fonctionnalisation totale est d'environ 20‰ (1 carbone sur 50 porte une des fonctions acide carboxylique (RCOOH), carbonyle (RCOR') ou nitro (RNO_2). Cette fonctionnalisation augmente à 23‰ pour le carbone émis à partir de la combustion de la biomasse (type BBOA) et atteint 94‰ pour l'aérosol secondaire (type LV-OOA) avec une forte prédominance des fonctions RCOOH. Ces résultats confirment les observations réalisées à partir de la Figure 79.

2.3.3. Comparaison de la composition chimique moyenne des aérosols collectés avec la littérature

En guise de conclusion à ce chapitre, la composition chimique moyenne des espèces chimiques majeures des aérosols submicroniques non-réfractaires collectés a été représentée en dissociant les composants de OA identifiés par l'analyse PMF pour chacun des sites étudiés et selon la saisonnalité. La Figure 80 présente ces résultats et les compare avec les données existantes de la littérature. Le terme « *Total OOA* » correspond à la somme de LV-OOA et SV-OOA tandis que le terme « *Other OA* » représente la somme des facteurs non mentionnés tels que BBOA, COA, LOA. Les contributions moyennes par rapport à la masse totale des NR-PM_1 et les concentrations associées sont récapitulées Annexe 22. Les contributions des espèces inorganiques qui ont largement été examinées dans l'article du chapitre III ne sont pas discutées dans ce paragraphe. Ici, seule l'étude des contributions des facteurs par rapport aux concentrations totales de la fraction organique et à celles des NR-PM_1 est approfondie.

La valeur moyenne de BBOA a été de 1,2 µg m^{-3} à Grande-Synthe et a atteint 1,8 µg m^{-3} à Douai. Cependant, la contribution de BBOA par rapport à OA a été relativement constante entre les deux sites avec des valeurs variant de 17% (Grande-Synthe) à 23% (Douai) ce qui représente respectivement 6 et 8% de la masse totale des NR-PM_1 collectés. Cette faible variabilité est principalement liée à l'homogénéité des systèmes de chauffage domestique à l'échelle régionale dont l'utilisation du bois comme combustible est moindre comparativement à des sites comme Grenoble où la contribution de ce facteur peut atteindre 38% de OA en hiver (Favez et al., 2010).

Le facteur COA a présenté une contribution relativement élevée à Grande-Synthe avec 20% de la masse totale de OA soit deux fois plus importante que la valeur moyenne observée à Douai (10%) mais représentant chacun 4% de la masse totale des aérosols submicroniques. Même si COA représente un pourcentage non négligeable de la fraction organique, il est important de ne pas occulter les faibles concentrations totales des NR-PM_1 mesurées en été ramenant les concentrations de COA à des valeurs quasi-nulles (0,17 µg m^{-3} à Douai et 0,08 µg m^{-3} à Grande-Synthe). Cette observation rappelle que COA est probablement présent en hiver mais que son identification n'a pas pu être réalisée en raison des plus fortes teneurs des aérosols submicroniques. Les valeurs de nos ratios COA/OA sont cohérentes avec l'étude de Mohr et al. (2012) où COA a représenté 17% de la fraction organique pour des aérosols collectés à Barcelone. Ce facteur est désormais considéré comme une source significative

d'émission de OA dans l'atmosphère urbaine suite aux mesures réalisées à Zürich (Lanz et al., 2007), Manchester et Londres (Allan et al., 2010), Barcelone (Mohr et al., 2012), Toronto (Slowik et al., 2010b), Pékin (He et al., 2010) ou Paris (Crippa et al., 2012). Sur ce dernier site, COA a représenté jusqu'à 35% de la masse totale de OA pendant les heures de repas.

Les concentrations de HOA ont suivi la même tendance saisonnière que les organiques avec des concentrations plus faibles en été (de 0,10 µg m^{-3} à Grande-Synthe à 0,56 µg m^{-3} à Douai) qu'en hiver (1,8 µg m^{-3} à Grande-Synthe et 2,1 µg m^{-3} à Douai) soit des ratios C_W/C_S respectifs de 18 et 3,8. En hiver, la contribution de HOA a été constante avec 26% de OA (soit 8% et 9% de la masse totale des NR-PM_1 à Grande-Synthe et Douai, respectivement) tandis qu'une plus forte variation des contributions a été observée en été avec des valeurs comprises entre 20% (5% des NR-PM_1) à Grande-Synthe et 34% (12% des NR-PM_1) à Douai. La diminution du ratio HOA/OA en été est probablement liée aux émissions moins importantes des échappements automobiles en accord avec l'étude de Ludykar et al. (1999) montrant une forte augmentation des concentrations d'organiques lors des démarrages à froid des moteurs en hiver.

Les facteurs OOA ont respectivement contribué à 50% et 55% de OA en hiver à Douai et Grande-Synthe représentant 17% de la masse totale des NR-PM_1 pour chacun des sites. En été, les facteurs OOA ont respectivement représenté 56% (19% des NR-PM_1) des aérosols organiques mesurés à Douai et 55% à Grande-Synthe (11% des NR-PM_1). OOA a donc expliqué plus de 50% de OA avec un faible coefficient de variation (5%) quel que soit le site et la saison suggérant une contribution homogène de la fraction oxydée des aérosols collectés en région Nord–Pas de Calais. La prédominance de OOA dans la masse totale de OA a largement été observée dans la littérature (Jimenez et al., 2009). Les valeurs des ratios OOA/OA sont en accord avec l'étude de Weimer et al. (2006) qui a également observé une répartition équitable d'OA entre OOA et HOA pour des aérosols collectés à New-York en hiver. Même si la contribution des facteurs composant OA identifiés dans notre étude par rapport à la masse totale d'aérosol organique apparaît relativement similaire à celle observée pour des aérosols collectés à Mexico (Aiken et al., 2008 ; 2009) avec des contributions respectives de 29%, 47% et 24% pour HOA, OOA et « *Other OOA* », leurs contributions par rapport à la masse totale des NR-PM_1 est significativement différente compte tenu de la fraction moins importante d'organiques. Si on considère uniquement les contributions des espèces par rapport à la masse totale des NR-PM_1, la composition chimique des aérosols collectés à Douai en été présente de fortes similitudes avec celle observée sur le site urbain de Manchester en été tandis que la composition chimique hivernale des aérosols collectés sur les

deux sites se rapproche davantage de celle obtenue sur le site urbain de Zürich pour une même saison. Aucune similitude n'a été observée entre la composition chimique des aérosols collectés à Grande-Synthe en été et la littérature, ce qui est principalement lié à la forte proportion des nitrates (39%).

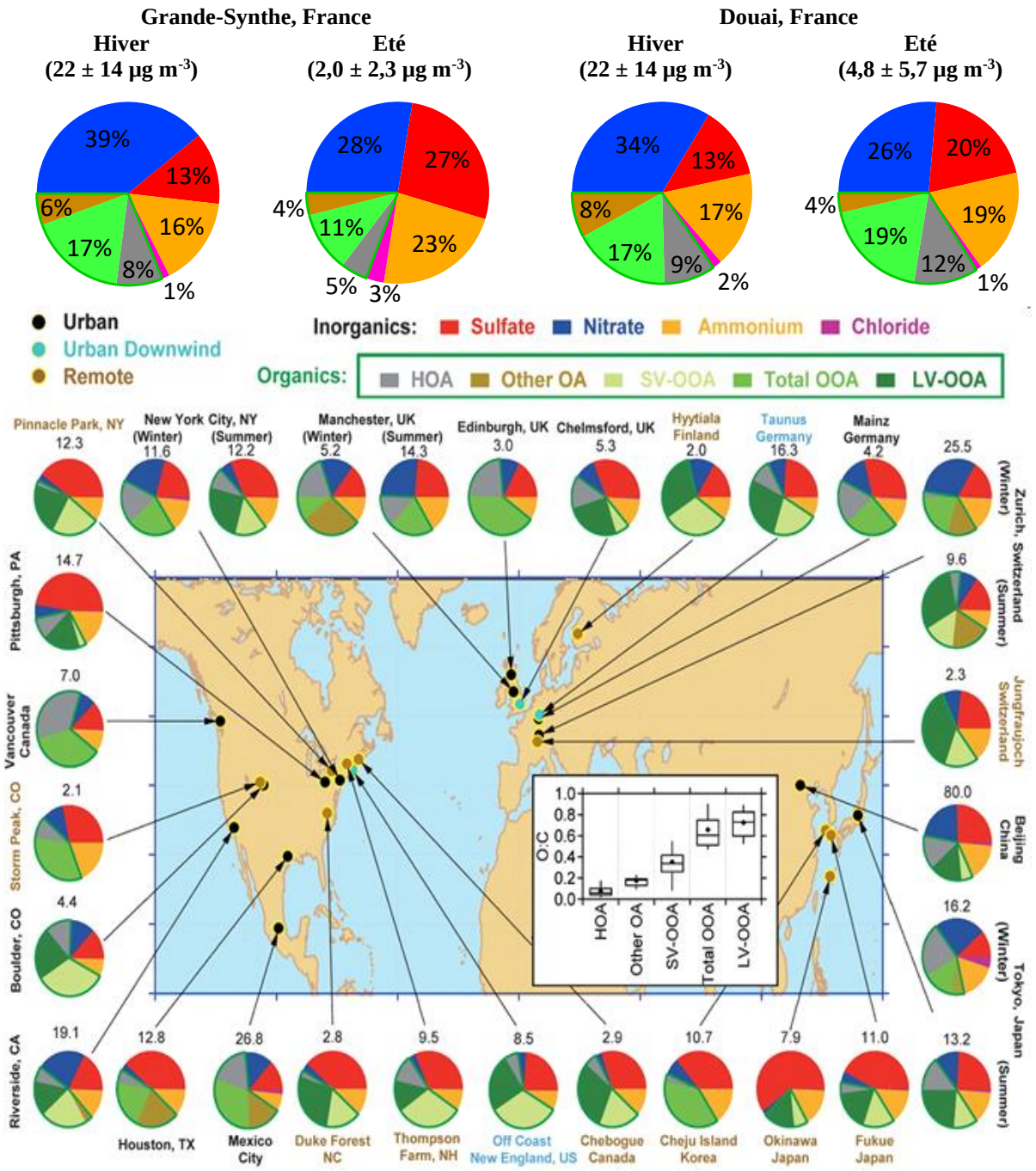


Figure 80 : Composition chimique moyenne et concentration totale moyenne en µg m^{-3} des aérosols submicroniques non-réfractaires collectés sur les sites de Douai et de Grande-Synthe et à travers le monde. Les valeurs du ratio élémentaire O/C pour l'ensemble des facteurs identifiés sont également précisées (adapté de Jimenez et al., 2009)

Conclusions du Chapitre V:

L'identification des sources d'émissions a été réalisée d'une part par l'étude des variabilités spatiales et d'autre part grâce à l'application de l'analyse PMF à nos jeux de données.

A Grande-Synthe, les roses de pollution ont montré un impact industriel sur les concentrations en HAP (hiver), en BC (et BC+UVPM), potassium et des polluants gazeux (été) ainsi que pour certains épisodes de sulfates. En parallèle, l'influence urbaine a également été observée avec des teneurs plus élevées en polluants gazeux en provenance de la banlieue dunkerquoise. Si les particules ont été influencées de façon homogène par les sources locales, les concentrations en aérosols submicroniques non réfractaires ainsi que les espèces inorganiques majeures ont essentiellement été associées à des sources d'émissions provenant de la zone urbaine de Dunkerque en été. A Douai, une dispersion relativement homogène de la plupart des polluants en termes de direction et de concentrations a été observée à l'exception du potassium qui a montré des pics de concentrations pour des vents provenant du centre ville traduisant l'apport de sources d'émissions locales. L'homogénéité des concentrations en fonction des directions de vent est caractéristique d'un site urbain de fond dont les sources d'émissions à l'échelle locale sont diffuses. A plus large échelle, les concentrations hivernales en polluants ont montré des teneurs plus élevées pour des masses d'air d'origine continentale avec un état d'oxydation plus avancé comparativement aux masses d'air océaniques moins chargées en polluants et ayant subi un vieillissement moins important.

Au final, l'interprétation des roses de pollution est un exercice délicat car il est indispensable d'avoir un nombre suffisant d'observations pour chaque secteur de vents pour pouvoir identifier avec certitude l'impact de sources d'émissions notamment sur un site complexe multi-influencé comme la zone urbano-industrielle de Grande-Synthe. De même, l'analyse des rétro-trajectoires est déconseillée pour des sites soumis à des phénomènes de dynamique atmosphérique particuliers comme c'est le cas en environnements côtiers.

La seconde partie des résultats présentés dans ce chapitre découlent de l'application de l'analyse multivariée PMF aux données AMS enregistrées pendant les campagnes hivernales et estivales de mesures qui ont été menées à Douai et à Grande-Synthe. Cette analyse a abouti à une description de la fraction organique en trois composantes distinctes communes aux deux

sites selon la saison. En hiver, les facteurs HOA, BBOA (facteurs d'émissions primaires) et OOA (fraction oxydée vieillie chimiquement) ont été identifiés tandis qu'un facteur d'émission primaire lié à la cuisson (COA) a été observé en été en complément de HOA et OOA. Une prédominance de la fraction oxydée, habituellement considérée comme représentative de la nature secondaire de l'aérosol organique, a été observée pour l'ensemble des campagnes contribuant à plus de 50% de la masse totale des aérosols organiques en accord avec la littérature.

L'identification des facteurs a été confirmée par l'étude (i) des spectres de masses moyens montrant la présence de pics associés à certaines familles chimiques sur des masses spécifiques servant de traceurs de sources d'émissions, (ii) des évolutions temporelles conduisant à l'identification d'épisodes distinctifs d'émissions, (iii) des profils journaliers et (iv) des corrélations avec les données externes mesurées (concentrations en espèces gazeuses et particulaires) où HOA a montré un bon accord avec les traceurs d'émissions primaires comme les concentrations en BC, NO_x. OOA a quant à lui montré un lien évident avec les nitrates suggérant une contribution non négligeable des composés organiques semi-volatils.

L'utilisation de l'analyse PMF avec les données HR de l'AMS a renseigné sur le degré d'oxydation de la fraction organique. Pour la campagne réalisée à Douai, l'utilisation des données HR a permis de dissocier la fraction organique oxydée (OOA) en une part semi-volatile (SV-OOA) et une part de plus faible volatilité (LV-OOA) même si des corrélations avec chacune des propriétés intrinsèques à ces facteurs ont été établies qu'on soupçonne être dues à la présence de COVO déjà observés sur la zone urbano-industrielle. L'analyse PMF basée sur les données HR de l'AMS n'a pas pu être réalisée en raison des faibles concentrations estivales mesurées notamment de la fraction organique (intensités trop faibles des signaux). Des hypothèses sur les processus de vieillissement chimique ont été émises et la fonctionnalisation des composés chimiques présents dans la composition chimique moyenne des aérosols collectés a été évaluée. Les valeurs observées ont révélé une fraction organique très oxydée notamment sur la zone urbano-industrielle avec des propriétés chimiques reflétant un état d'oxydation avancé des aérosols arrivant sur le site récepteur.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail a consisté à caractériser la composition chimique des aérosols, sujet d'importance majeure du fait des effets néfastes qu'ils engendrent sur la santé humaine et de leur impact avéré sur le climat terrestre. La forte concentration d'industries et de zones urbanisées dans la région Nord–Pas de Calais, associée à un trafic routier dense, implique des émissions significatives de particules dans l'atmosphère pouvant contribuer aux dépassements de seuils réglementaires. Notre attention s'est donc naturellement portée sur certaines zones urbaines de la région qui sont plus exposées en termes de densité de population.

Des campagnes de mesures ont été réalisées sur un site urbain de fond à Douai (hiver 2010/2011 et été 2011) et la zone urbano-industrialisée de Grande-Synthe, située en périphérie de Dunkerque (été 2011 et hiver 2011/2012) dans le but de répondre aux objectifs de la thèse, à savoir : identifier et quantifier les espèces présentes dans les zones d'étude, examiner leur évolution spatiale et temporelle en relation avec différentes situations météorologiques et identifier les sources d'émissions et leurs contributions. Pour répondre aux objectifs fixés, des mesures en temps réel (AMS, aéthalomètre) de la composition chimique des aérosols submicroniques ont été couplées à des prélèvements par filtration de $PM_{2,5}$ pour la spéciation chimique de composés organiques (HAPs, DCA) et cela pour l'ensemble des campagnes de mesures.

Dans un premier temps, la composition chimique des particules collectées sur filtres et mesurées en temps réel a été déterminée puis le lien entre les concentrations des espèces présentes et les mesures gazeuses et particulaires déterminées par les stations ATMO Nord–Pas de Calais a été établi. La spéciation chimique réalisée à partir des $PM_{2.5}$ prélevés a mis en avant une forte variation saisonnière des concentrations en HAP, DCA et OC avec des valeurs maximales mesurées en hiver. Mais l'absence d'une variation intersites marquée laisse supposer une relative homogénéité des concentrations de ces espèces à l'échelle régionale. Le principal avantage de la collecte sur filtres a résidé dans sa capacité à réaliser la spéciation de familles chimiques présentant une toxicité avérée comme les HAP, ce qui nous a permis de mettre en évidence des dépassements de la concentration moyenne annuelle cible du benzo[a]pyrène en hiver à Douai. Les profils temporels mesurés par l'ensemble des méthodes analytiques ont reflété une forte variabilité des concentrations et des contributions en composés au cours des différentes campagnes. L'étude des profils journaliers de traceurs a permis une première identification des sources trafic, avec des concentrations maximales en organiques et en traceurs de la combustion tels que NO, BC et les HAP aux heures de pointe, et chauffage domestique par une augmentation des concentrations hivernales d'organiques et

de HAP. A partir des mesures réalisées sur le terrain, nous avons également démontré la faible concentration massique du mode fin des aérosols collectés à Grande-Synthe sur les deux saisons et à Douai en été des aérosols entraînant une part importante non expliquée des $PM_{2,5}$. La caractérisation physico-chimique de la part non-réfractaire des aérosols submicroniques a dévoilé la prédominance des espèces inorganiques contribuant à plus de 60% de la masse totale quels que soient le site et la saison. La neutralisation des espèces inorganiques a révélé un mélange interne au sein des particules submicroniques dont l'origine à Douai a été associée au transport longue distance de masses d'air continentales. Cependant, une acidité des particules a également été observée lors d'épisodes ponctuels à Grande-Synthe traduisant une rapide conversion du SO_2 émis par le secteur urbano-industriel de Dunkerque en acide sulfurique, qui a pu condenser dans un second temps sur les particules conduisant à la modification de la composition chimique des particules avec une contribution plus forte des sulfates. Les mesures des fractions carbonées de l'aérosol ont montré que le carbone organique représentait environ 80 % du carbone total de l'aérosol quel que soit le site et la saison mais que la contribution des composés organiques était plus importante en hiver notamment due à l'action conjuguée du trafic et du chauffage domestique et aux températures froides favorisant les phénomènes de condensation par la modification de la partition des espèces entre la phase gazeuse et particulaire. L'étude élémentaire a révélé la présence d'aérosols relativement oxydés sur les deux sites avec un état d'oxydation légèrement supérieur à Grande-Synthe.

Une seconde partie de ce travail a consisté à comparer les résultats obtenus pour les espèces mesurées par deux méthodes analytiques différentes. Des corrélations ont été observées entre (i) les concentrations mesurées en EC à partir des prélèvements sur filtres et les teneurs en BC déterminées par l'aéthalomètre, (ii) les concentrations totales en HAP mesurées en temps réel et à partir des prélèvements par filtration et (iii) les concentrations en carbone organique ; une similitude des profils temporels de concentrations a été établie pour l'ensemble des espèces mesurées. Des hypothèses ont été proposées pour expliquer les différences de concentrations observées, notamment la diversité des propriétés physico-chimiques et de la composition chimique des aérosols collectés, des artéfacts de prélèvements et les incertitudes de mesures des méthodes analytiques. Au final, l'ensemble des corrélations obtenues entre les mesures en temps réel et les analyses différées ont mis en avant la complémentarité des différentes techniques d'analyse utilisées en soulignant l'intérêt de

combiner mesures différées permettant une plus grande spéciation et mesures avec une résolution temporelle forte pour observer des événements spécifiques de pollution.

Finalement, l'identification des sources d'émissions et de leurs contributions a été réalisée en associant observations et météorologie. Pour cela, l'étude des roses de pollution a mis en évidence une influence conjuguée de la zone urbaine de Dunkerque et des industries. Ainsi, un apport des concentrations en HAP a été observé en provenance quasi-exclusivement de la zone industrielle en hiver concomitant avec une augmentation des sulfates particulaires pouvant provenir de la conversion de SO_2, des concentrations en NR-PM_1 et de manière moins nette en PM_{10}. Des émissions primaires de particules (ensemble des fractions granulométriques), de BC et d'espèces gazeuses (CO, NO) lors des processus de combustion ont également impacté ponctuellement le site récepteur. Des concentrations élevées en polluants gazeux (NO, CO, SO_2) et des aérosols submicroniques non-réfractaires et de sa fraction inorganique ont signalé l'impact de la zone urbaine de Dunkerque principalement en été. A Douai, une homogénéité spatiale des concentrations caractéristiques de sources d'émissions locales diffuses a été observée pour l'ensemble des espèces à l'exception de certains polluants comme le potassium pour lequel un apport du centre-ville a été mis en évidence en été. Ces résultats nous ont conduits à tracer le transport atmosphérique des polluants à plus longue distance. Pour cela, nous avons réalisé l'analyse des rétro-trajectoires finissant à Douai sur la période relative à la campagne hivernale dans le but d'établir un lien entre les secteurs de provenance des masses d'air et les profils chimiques associés aux aérosols prélevés. L'étude de ces profils chimiques associés aux masses d'air échantillonnées a permis de mettre en évidence une contribution régionale (et potentiellement transfrontalière) forte concernant les teneurs en particules notamment lors de phénomènes de basculements Est/Ouest des masses d'air. Les concentrations en particules se sont révélées plus importantes lorsque les masses d'air n'ont survolé que des zones continentales, tandis que les masses d'air ayant partiellement survolé des zones océaniques ont été moins chargées en polluants particulaires PM_{10} et $PM_{2,5}$.

Une attention particulière a ensuite été portée à l'identification des sources d'émissions de la matière organique particulaire en utilisant l'analyse multivariée PMF aux données AMS basse et haute résolution pour dissocier la fraction organique en constituants représentatifs de sources d'émissions. L'identification de ces constituants ou facteurs a été validée par l'étude des spectres de masse, des profils journaliers, des évolutions temporelles conduisant à l'identification d'épisodes distinctifs d'émissions, de la corrélation avec les

données externes (concentrations en espèces gazeuses et particulaires) mesurées pendant les campagnes et de la confrontation avec les données de la littérature. Au final, l'analyse PMF a aboutit à une description de la fraction organique relativement similaire pour les deux sites selon la saison combinant (i) des facteurs d'émissions primaires liés au trafic (HOA) corrélés avec les traceurs caractéristiques de ces activités comme les concentrations en BC, NO_x, ou à la combustion de la biomasse en hiver (BBOA) et à la cuisson en été (COA) ; et (ii) des fractions organiques oxydées (OOA) vieillies chimiquement pendant leur transport dans l'atmosphère, contribuant à plus de 50% de la masse totale des aérosols organiques. Pour la campagne hivernale réalisée à Douai, la fraction organique oxydée (OOA) a été dissociée en une part semi-volatile (SV-OOA) et une part de plus faible volatilité (LV-OOA) présentant un état d'oxydation avancé tandis qu'à Grande-Synthe, la fraction organique oxydée identifiée en hiver a uniquement montré des propriétés semi-volatiles et un état d'oxydation avancé probablement lié à la présence de COVO sur la zone urbano-industrielle. Aucun facteur spécifique aux sources d'émissions industrielles n'a cependant été mis en évidence. La fraction organique oxydée observée à Douai et à Grande-Synthe en été n'a pas pu être dissociée, notamment en raison des faibles concentrations totales mesurées.

En perspectives, il serait judicieux à la vue de nos résultats de poursuivre les investigations initiées sur la zone multi-influencée de Dunkerque par l'observation conjointe du carbone organique gazeux (analyse PTR-ToF-MS) et particulaire (mesures HR-ToF-AMS ou ACSM), et de la dynamique atmosphérique (mesures LIDAR pour le suivi des panaches) avec une résolution temporelle très fine permettant d'appréhender les phénomènes physiques (turbulence, thermiques, effets locaux), et chimiques (réactions homogènes et hétérogènes). Pour cela, de nouvelles campagnes de mesures sont envisagées sur une période plus longue et également de manière intensive sur des saisons identiques à notre étude afin de valider ou de réfuter les hypothèses émises sur les échanges entre phases gazeuse et particulaire. La thèse de Shouwen Zhang, démarrée en novembre 2012 sur cette thématique, bénéficiera des connaissances acquises lors de ce travail sur la caractérisation physico-chimique des particules fines et plus particulièrement de la matière organique particulaire. Un travail supplémentaire pourrait également être envisagé sur la détermination de la composition chimique du mode fin des aérosols afin de mieux caractériser la part non expliquée de la concentration massique des aérosols. La quantification des sels marins liée à l'influence marine et des métaux émis par les industries devrait permettre de compléter significativement le bilan massique des particules sur la zone d'étude. L'examen de la répartition de toutes les

espèces entre les différentes fractions granulométriques pourrait expliquer les résultats obtenus et valider les hypothèses formulées dans ce travail.

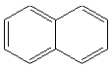
L'utilisation d'outils statistiques de type sources-récepteur (analyse PMF 3D des données AMS intégrant la distribution granulométrique des aérosols, application du couplage CMB-PMF) devrait améliorer l'identification des différentes sources (urbaines, industrielles, secondaires) à l'origine des concentrations ambiantes en COV et en matière organique particulaire (MOP) et pourrait mettre en évidence des traceurs spécifiques de la MOP et des COV d'origine industrielle, ce qui n'a pas été réalisé dans le cadre de cette thèse. Pour cela, un travail préparatoire de développement de nouvelles méthodes analytiques devra probablement être envisagé pour la mesure de traceurs d'activités afin d'identifier et de séparer plus facilement les sources d'émissions. La réalisation de campagnes de mesures à proximité des panaches industriels pourrait permettre de discerner la part d'émissions urbaines de la part industrielle pour tenter de mettre en évidence des traceurs de la MOP spécifiques de ce type de sources et constituerait le prolongement logique des actions menées lors de cette thèse.

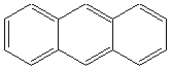
Enfin, une étude plus poussée de l'influence des artéfacts de prélèvement serait utile pour mieux appréhender les processus de vieillissement chimique ou de réactivité notamment pour certains composés organiques présentant un impact climatique et/ou sanitaire.

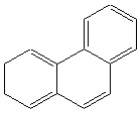
Ce travail de thèse a été valorisé au travers de nombreuses présentations sous forme de communications orales et de posters présentées dans le cadre de congrès régionaux, nationaux et internationaux (Annexe 23). A l'heure actuelle, 1 article est paru dans une revue à comité de lecture, 3 publications ont été soumises et 4 sont en préparation, 7 communications orales dont 4 internationales et 7 posters (dont 5 à l'étranger) ont été présentées.

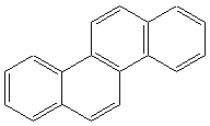
ANNEXES

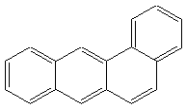
Annexe 1 : Structures des 16 HAP répertoriés comme polluants prioritaires par l'US-EPA (*United States Environmental Protection Agency*)

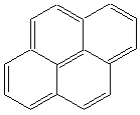

naphtalène

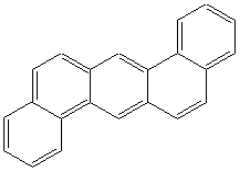

anthracène

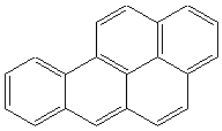

phénanthrène

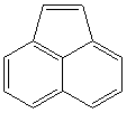

chrysène

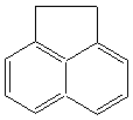

benzo[a]anthracène

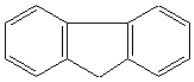

pyrène

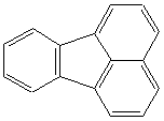

dibenzo[ah]anthracène

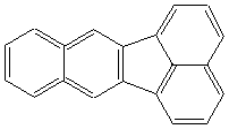

benzo[a]pyrène

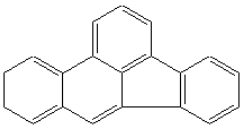

acénaphtylène

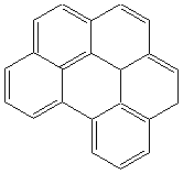

acénaphtène

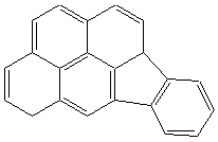

fluorène


fluoranthène

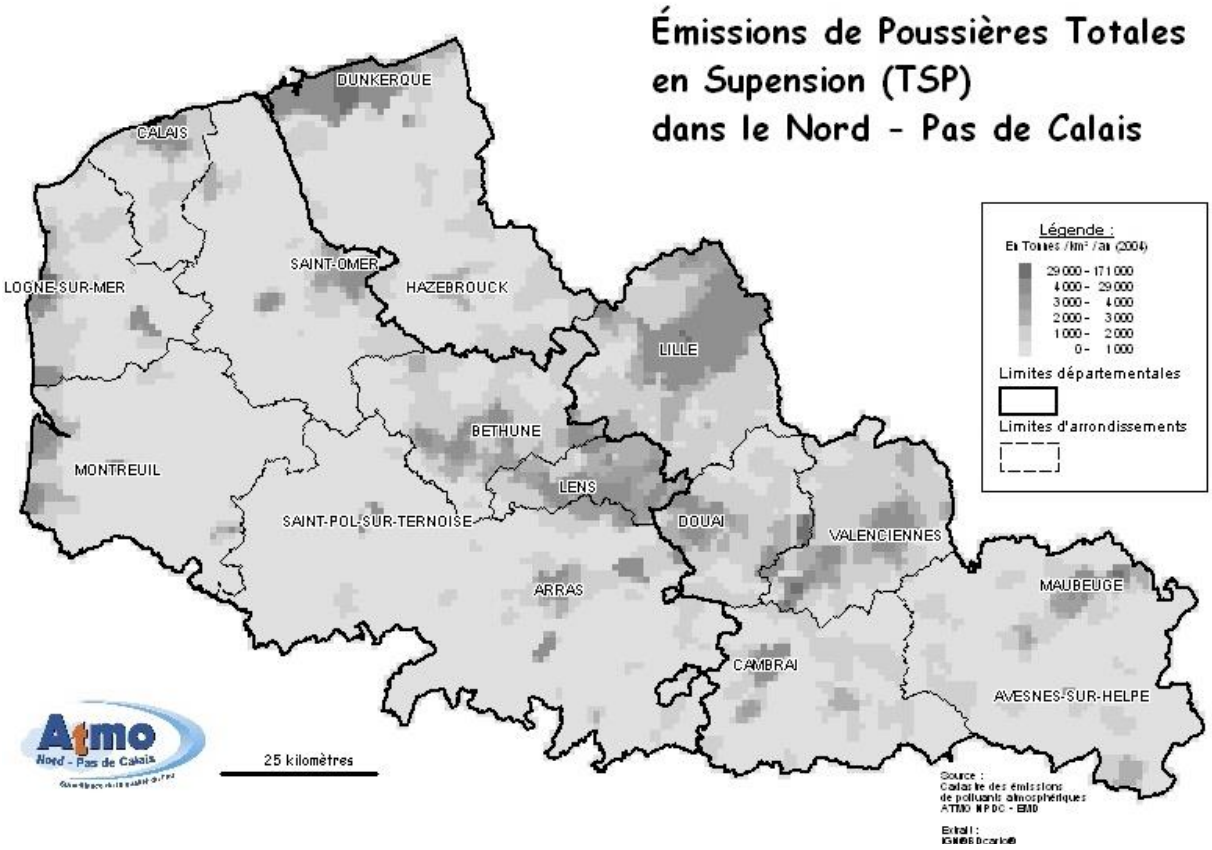

benzo[k]fluoranthène

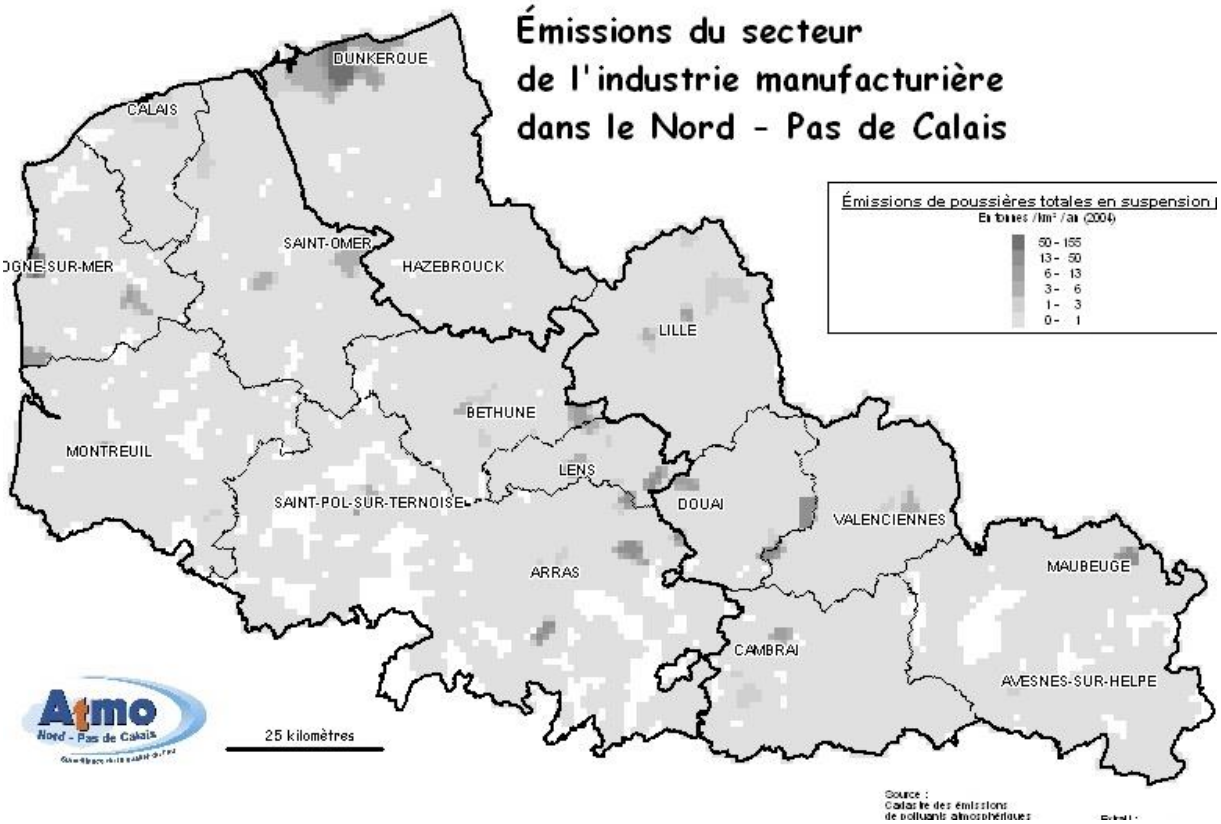

benzo[b]fluoranthène

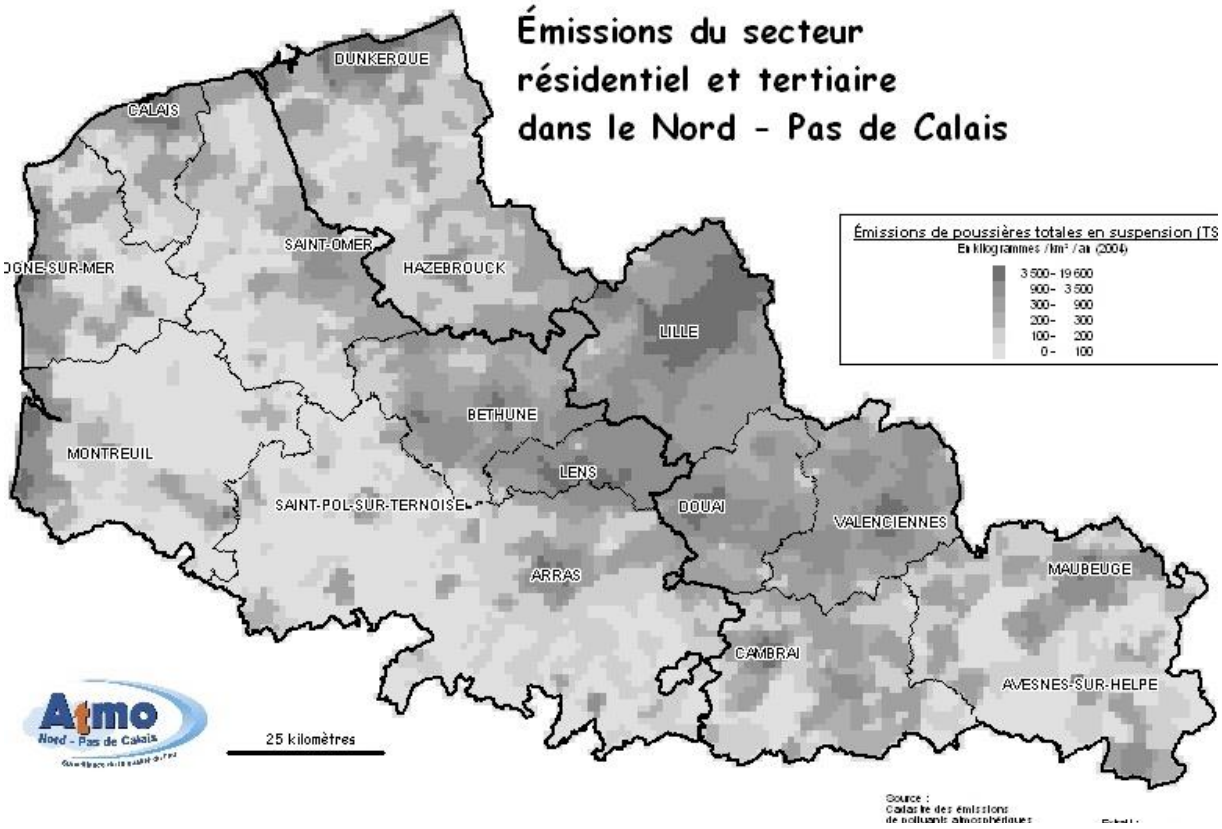

benzo[ghi]pérylène

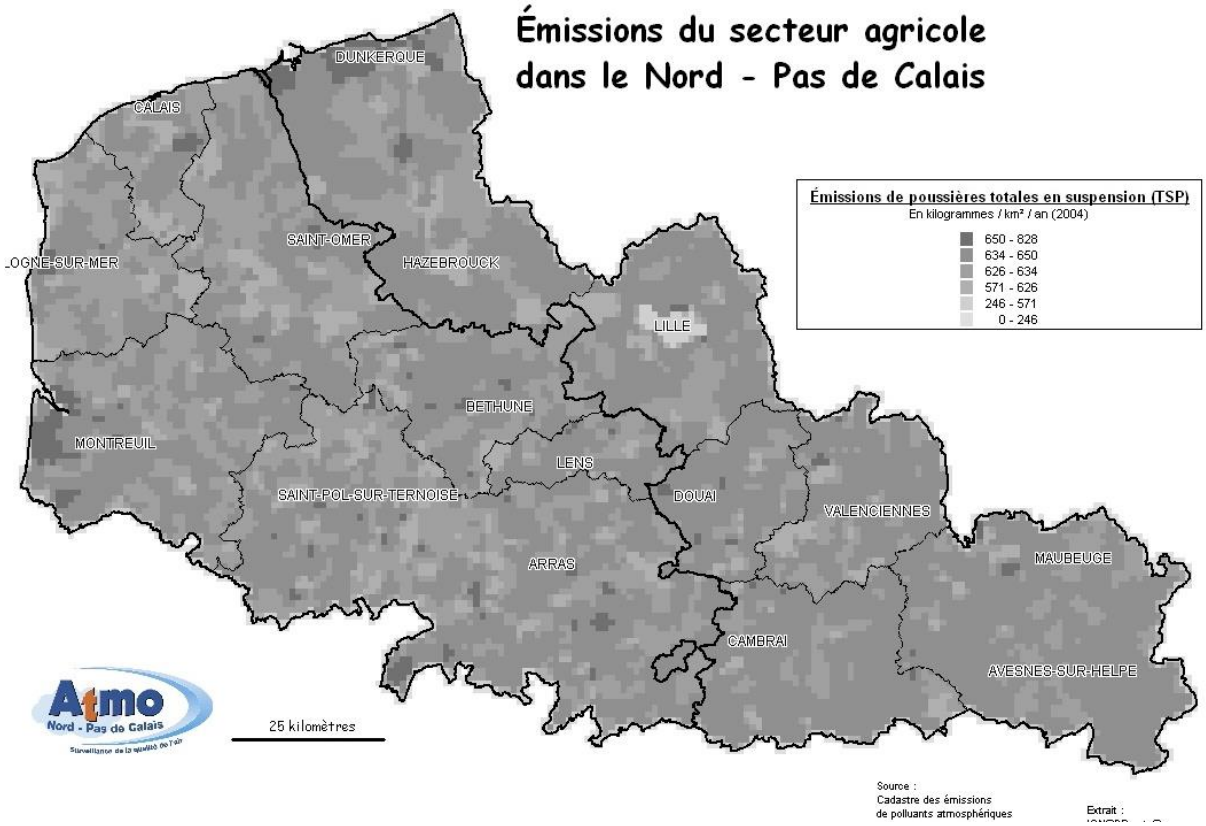

indéno[1,2,3-cd]pyrène

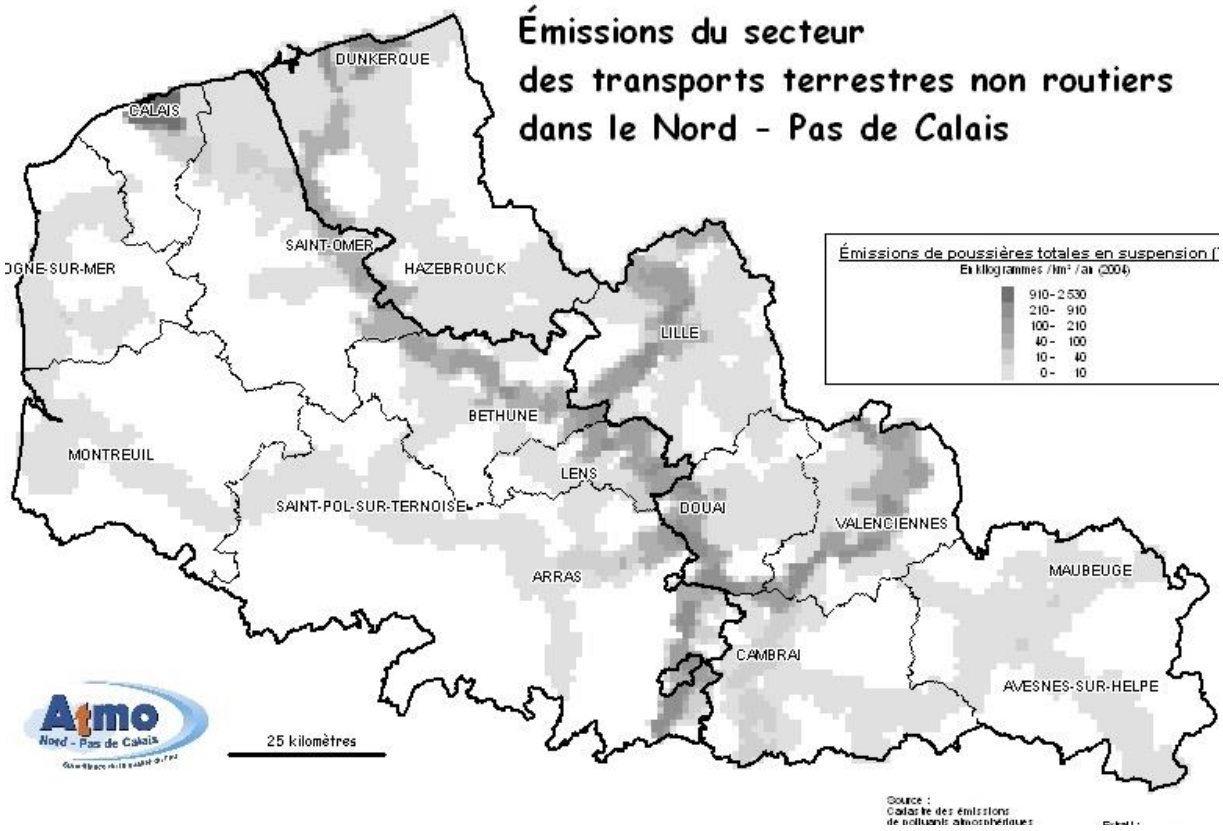
Annexe 2 : Emissions globales de poussières totales en suspension dans la région Nord–Pas de Calais en 2004 en tonnes/km²/an (http://www.atmo-npdc.fr/home.htm) puis secteur par secteur

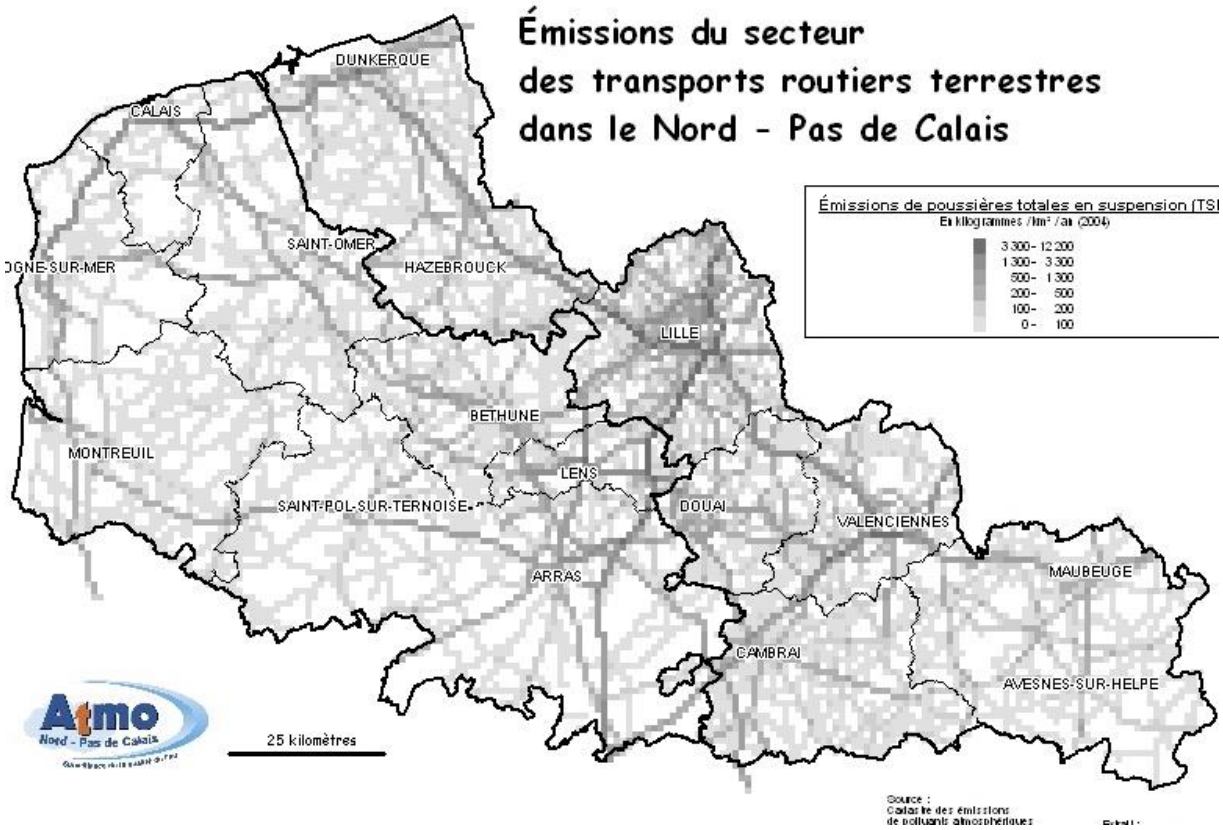




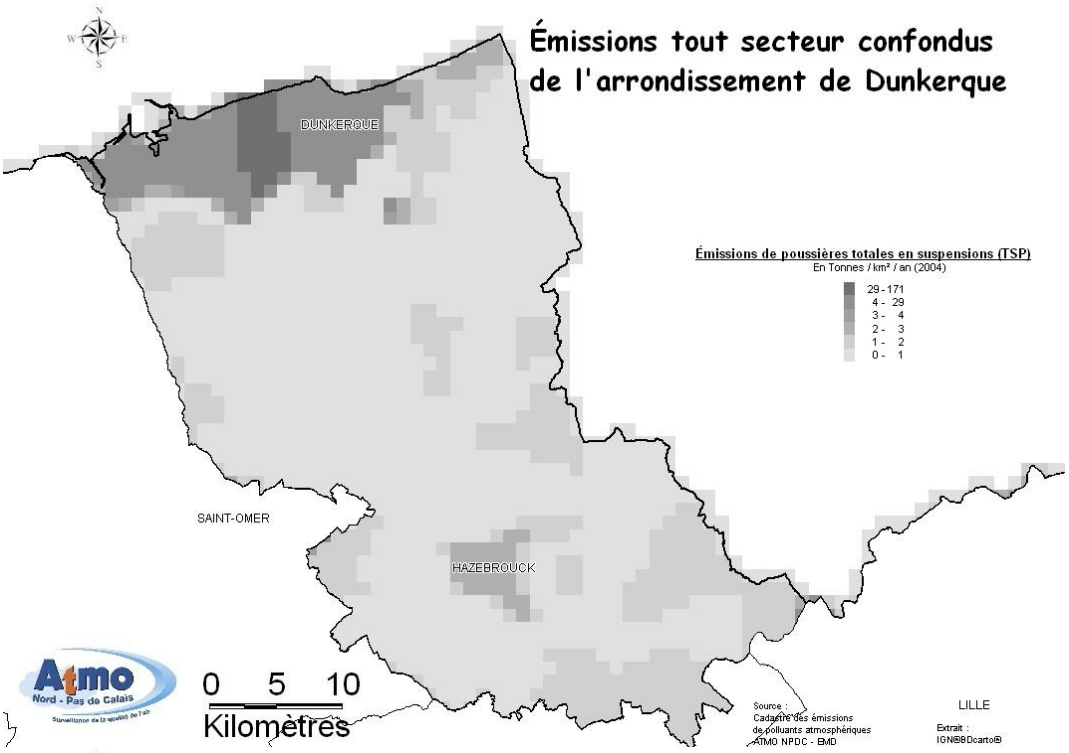

Émissions du secteur résidentiel et tertiaire dans le Nord - Pas de Calais
DUNKERQUE
CALAIS
SAINT-OMER
HAZEBROUCK
LILLE
BETHUNE
MONTREUIL
LENS
SAINT-POL-SUR-TERNOISE
DOUAI
VALENCIENNES
ARRAS
MAUBEUGE
CAMBRAI
AVESNES-SUR-HELPE
Émissions de poussières totales en suspension (TS
En kilogrammes / km² / an (2004)
3 500 - 19 600
900 - 3 500
300 - 900
200 - 300
100 - 200
0 - 100
Atmo Nord - Pas de Calais
25 kilomètres
Source :
Cadastre des émissions

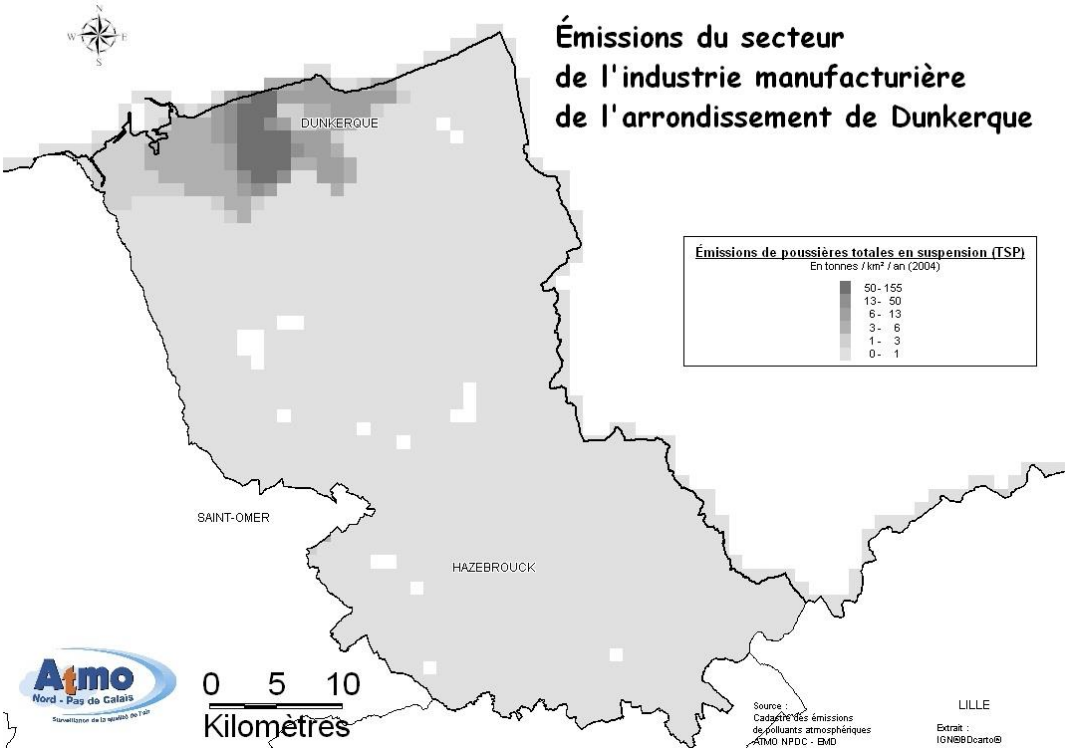

Émissions du secteur agricole dans le Nord - Pas de Calais
DUNKERQUE
CALAIS
SAINT-OMER
HAZEBROUCK
LILLE
BETHUNE
MONTREUIL
LENS
SAINT-POL-SUR-TERNOISE
DOUAI
VALENCIENNES
ARRAS
MAUBEUGE
CAMBRAI
AVESNES-SUR-HELPE
Émissions de poussières totales en suspension (TSP)
En kilogrammes / km² / an (2004)
650 - 828
634 - 650
626 - 634
571 - 626
246 - 571
0 - 246
Atmo Nord - Pas de Calais
25 kilomètres
Source :
Cadastre des émissions
de polluants atmosphériques
Extrait :

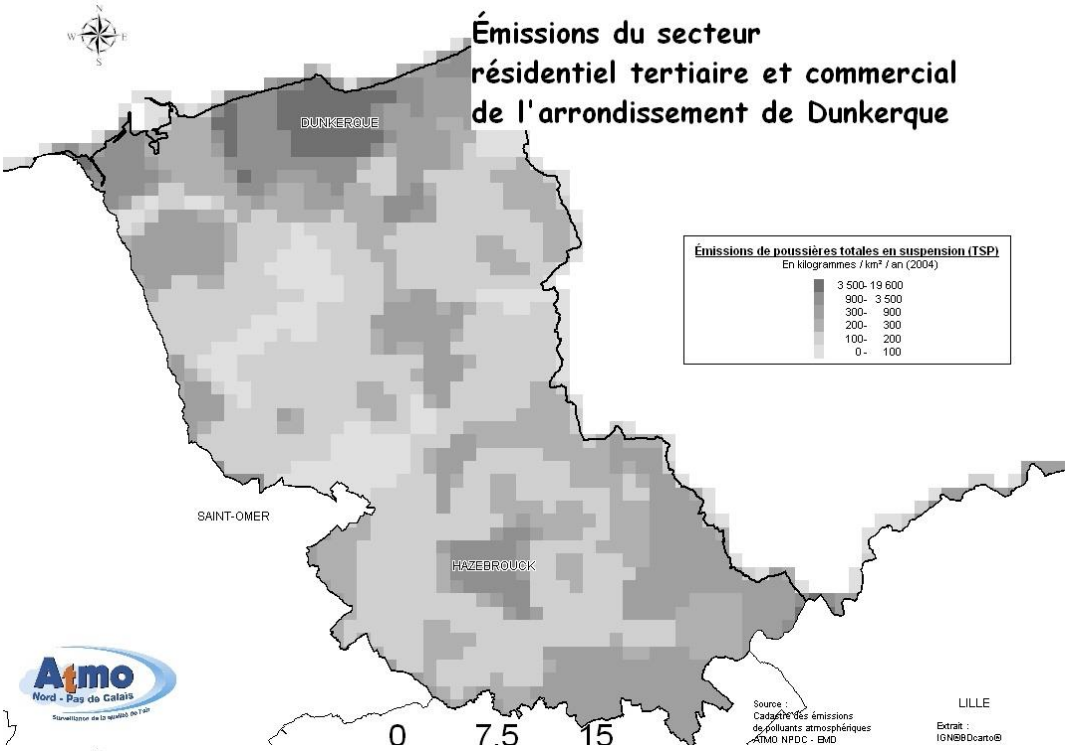

Émissions du secteur
des transports terrestres non routiers
dans le Nord - Pas de Calais
DUNKERQUE
CALAIS
SAINT-OMER
HAZEBROUCK
LILLE
BETHUNE
MONTREUIL
LENS
SAINT-POL-SUR-TERNOISE
DOUAI
VALENCIENNES
ARRAS
MAUBEUGE
CAMBRAI
AVESNES-SUR-HELPE
Émissions de poussières totales en suspension
En kilogrammes /km² /an (2004)
910 - 2 530
210 - 910
100 - 210
40 - 100
10 - 40
0 - 10
Atmo Nord - Pas de Calais
25 kilomètres
Source :
Cadastre des émissions
de polluants atmosphériques

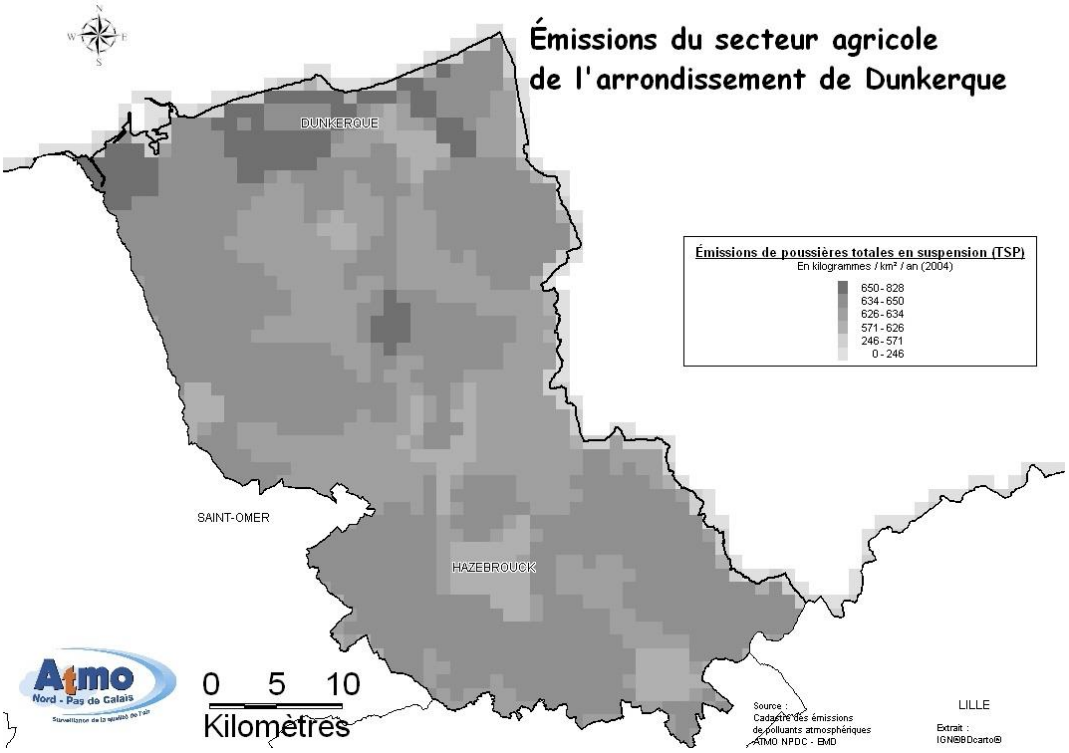

Émissions du secteur
des transports routiers terrestres
dans le Nord - Pas de Calais
DUNKERQUE
CALAIS
SAINT-OMER
HAZEBROUCK
LILLE
BETHUNE
MONTREUIL
LENS
SAINT-POL-SUR-TERNOISE
DOUAI
VALENCIENNES
ARRAS
MAUBEUGE
CAMBRAI
AVESNES-SUR-HELPE
Émissions de poussières totales en suspension (TSI
En kilogrammes /km² /an (2004)
3 300 - 12 200
1 300 - 3 300
500 - 1 300
200 - 500
100 - 200
0 - 100
Atmo Nord - Pas de Calais
25 kilomètres
Source :
Cadastre des émissions
de polluants atmosphériques

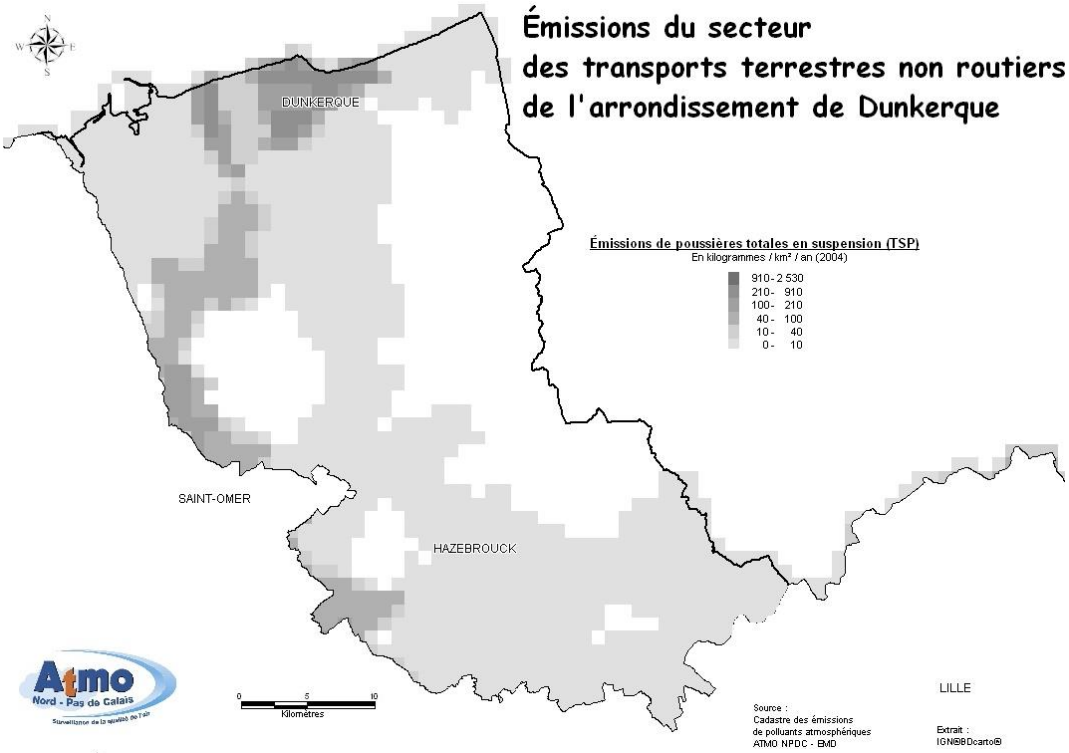
Annexe 3 : Emissions globales de poussières totales en suspension dans l'arrondissement de Dunkerque en 2004 en tonnes/km²/an (Source ATMO Nord–Pas de Calais) puis secteur par secteur

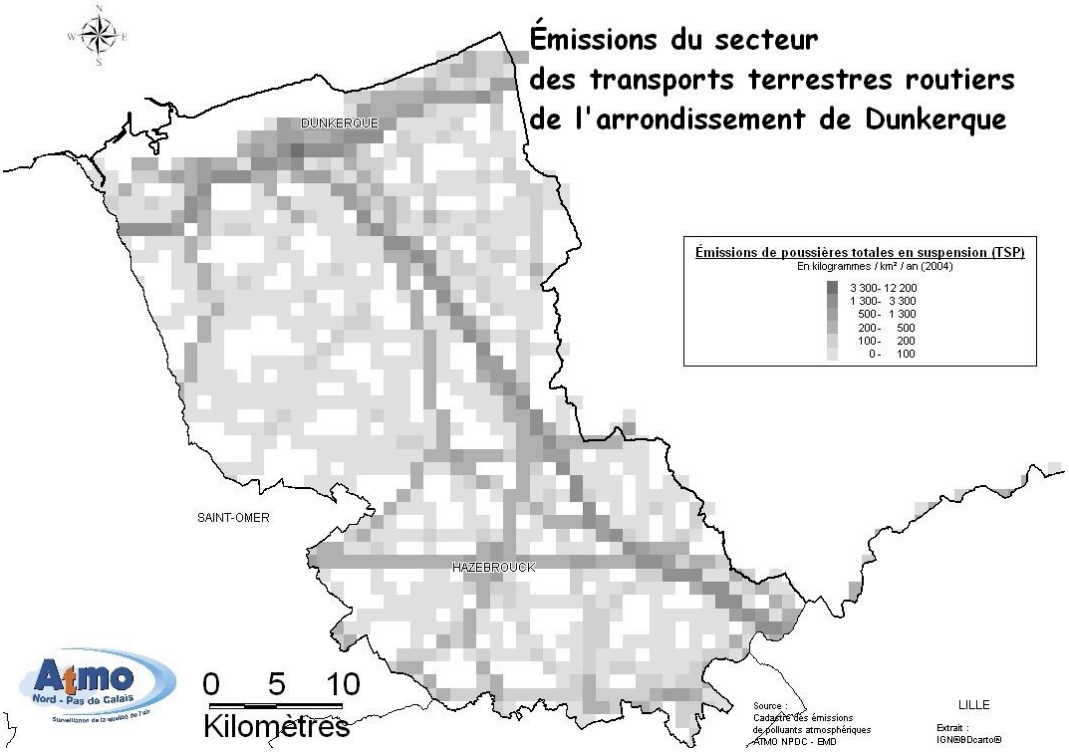




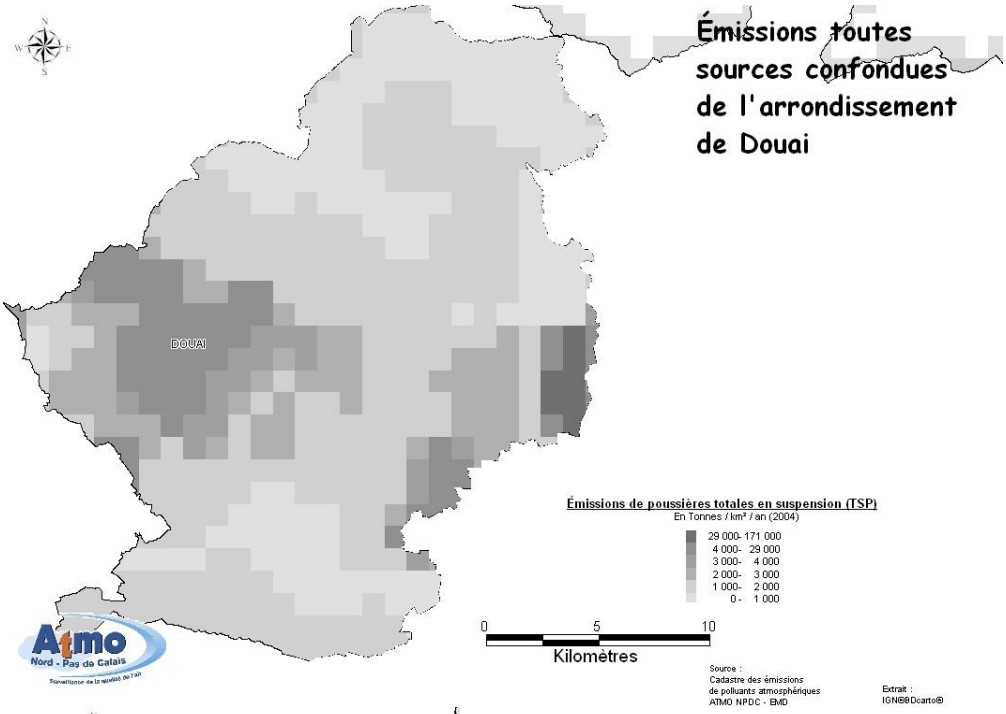

Émissions du secteur
résidentiel tertiaire et commercial
de l'arrondissement de Dunkerque
DUNKERQUE
SAINT-OMER
HAZEBROUCK
Émissions de poussières totales en suspension (TSP)
En kilogrammes / km² / an (2004)
3 500- 19 600
900- 3 500
300- 900
200- 300
100- 200
0 - 100
0 7.5 15
Source :
Cadastre des émissions
de polluants atmosphériques
ATMO NPDC - EMD
LILLE
Extrait :
IGN©BDcarto®

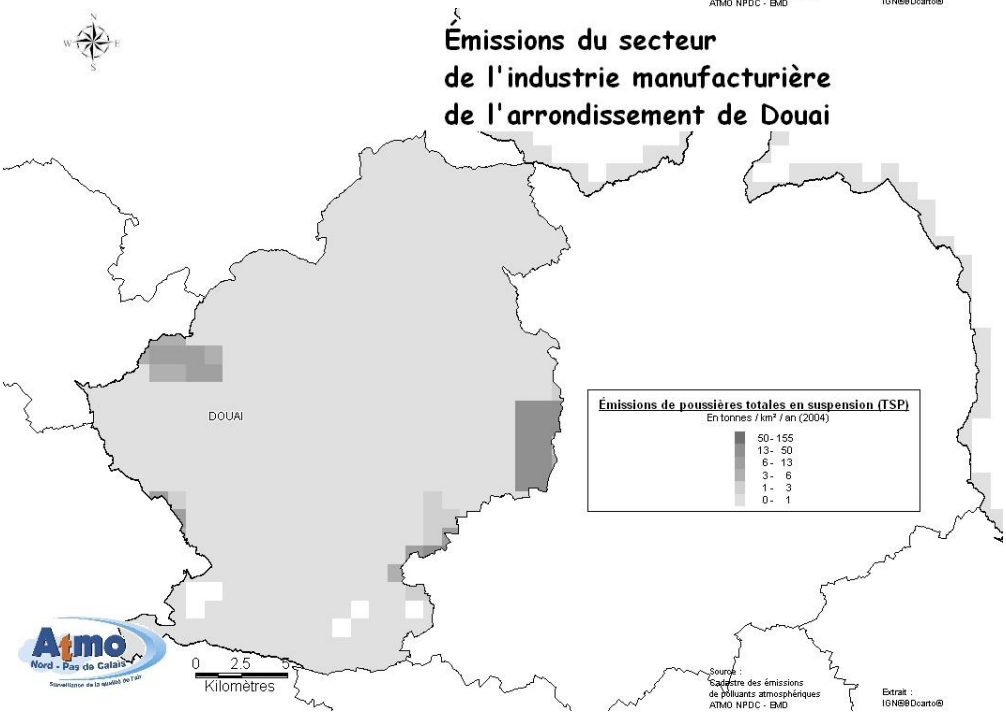

Émissions du secteur agricole
de l'arrondissement de Dunkerque
DUNKERQUE
SAINT-OMER
HAZEBROUCK
Émissions de poussières totales en suspension (TSP)
En kilogrammes / km² / an (2004)
650 - 828
634 - 650
626 - 634
571 - 626
246 - 571
0 - 246
0 5 10
Kilomètres
Source :
Cadastre des émissions
de polluants atmosphériques
ATMO NPDC - EMD
LILLE
Extrait :
IGN©BDcarto®

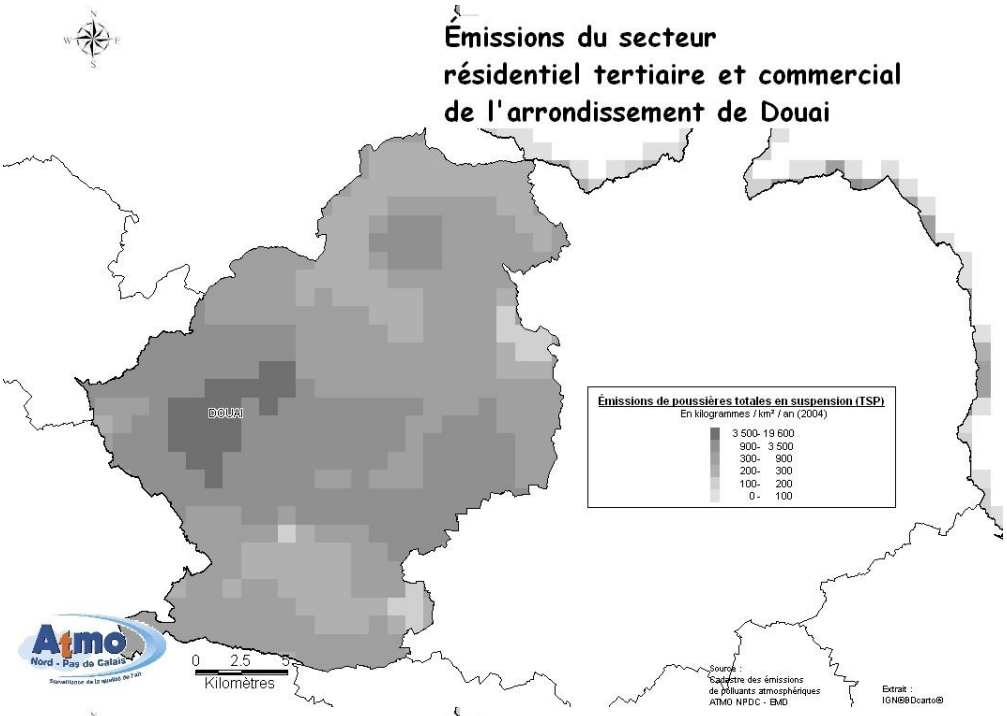

Émissions du secteur
des transports terrestres non routiers
de l'arrondissement de Dunkerque
DUNKERQUE
SAINT-OMER
HAZEBROUCK
LILLE
Émissions de poussières totales en suspension (TSP)
En kilogrammes / km² / an (2004)
910 - 2 530
210 - 910
100 - 210
40 - 100
10 - 40
0 - 10
Kilomètres
Source :
Cadastre des émissions
de polluants atmosphériques
ATMO NPDC - EMD
Extrait :
IGN©BDcarto®

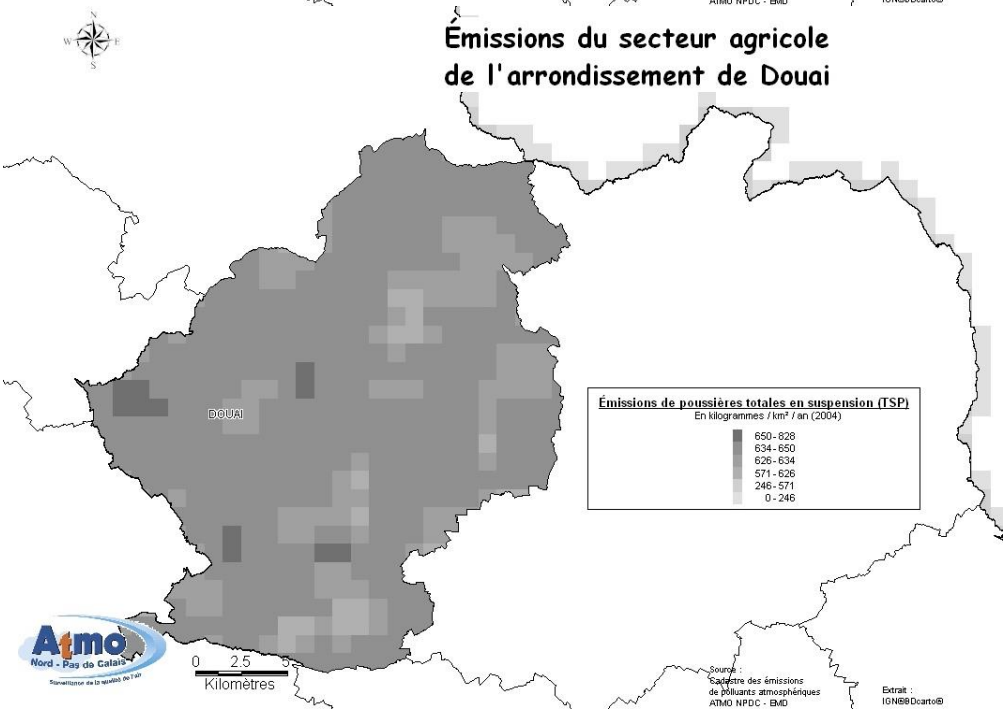

Émissions du secteur
des transports terrestres routiers
de l'arrondissement de Dunkerque
DUNKERQUE
SAINT-OMER
HAZEBROUCK
LILLE
Émissions de poussières totales en suspension (TSP)
En kilogrammes / km² / an (2004)
3 300 - 12 200
1 300 - 3 300
500 - 1 300
200 - 500
100 - 200
0 - 100
0 5 10
Kilomètres
Source :
Cadastre des émissions
de polluants atmosphériques
ATMO NPDC - EMD
Extrait :
IGN©BDcarto®

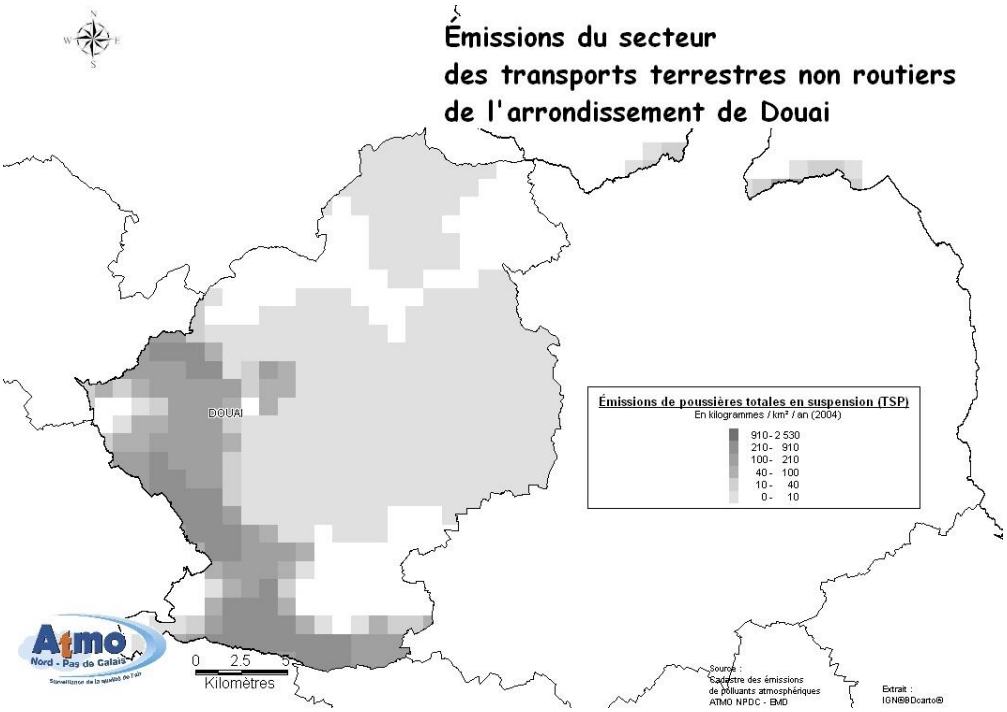
Annexe 4 : Emissions globales de poussières totales en suspension dans l'arrondissement de Douai en 2004 en tonnes/km²/an (Source ATMO Nord–Pas de Calais) puis secteur par secteur

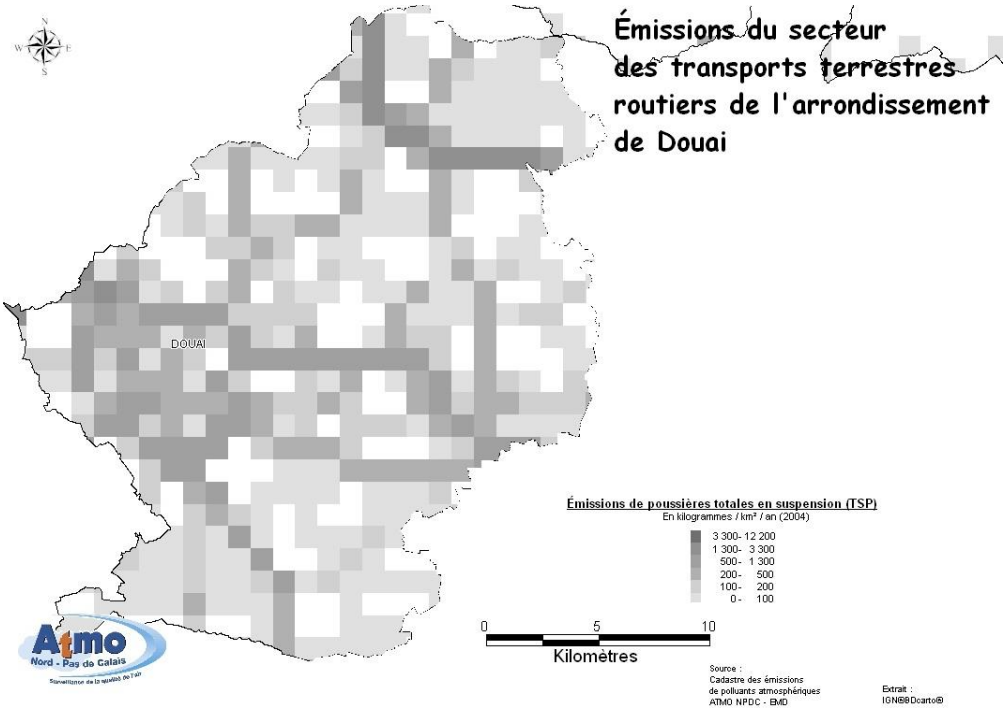




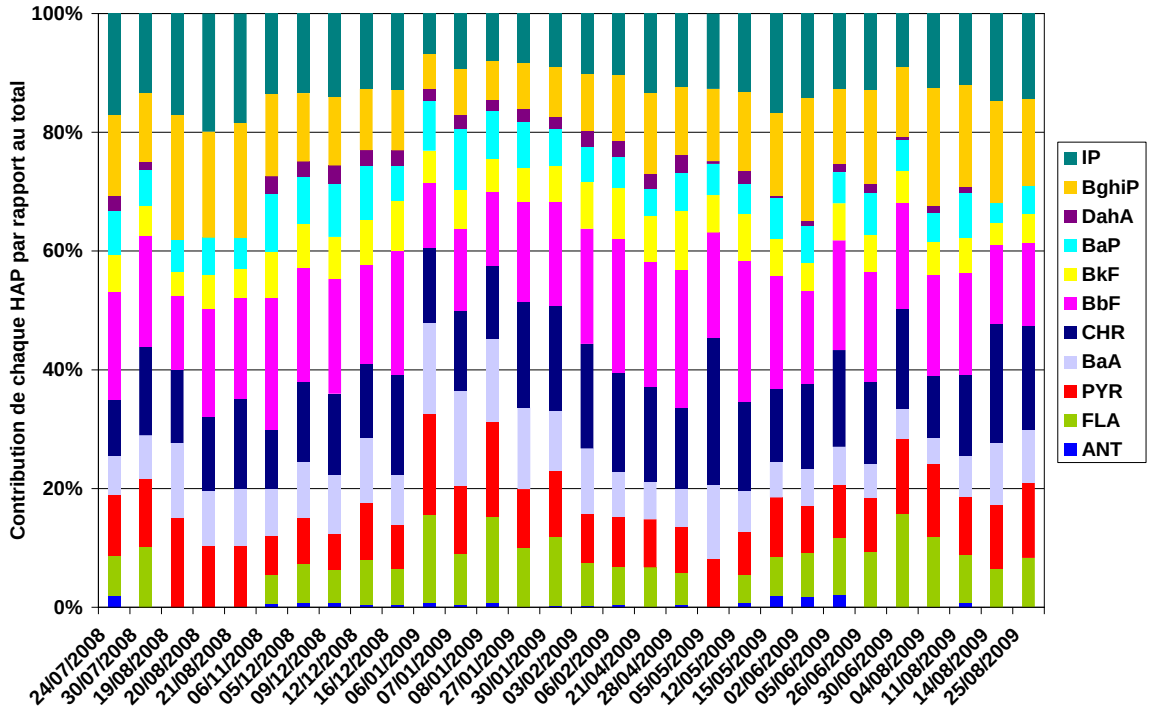

Émissions du secteur
résidentiel tertiaire et commercial
de l'arrondissement de Douai
DOUAI
Émissions de poussières totales en suspension (TSP)
En kilogrammes / km² / an (2004)
3 500- 19 600
900- 3 500
300- 900
200- 300
100- 200
0 - 100
0 2.5 5
Kilomètres
Source :
Cadastre des émissions
de polluants atmosphériques
ATMO NPDC - EMD
Extrait :
IGN©©Dcarto®


Émissions du secteur agricole
de l'arrondissement de Douai
DOUAI
Émissions de poussières totales en suspension (TSP)
En kilogrammes / km² / an (2004)
650 - 828
634 - 650
626 - 634
571 - 626
246 - 571
0 - 246
0 2.5 5
Kilomètres
Source :
Cadastre des émissions
de polluants atmosphériques
ATMO NPDC - EMD
Extrait :
IGN©©Dcarto®

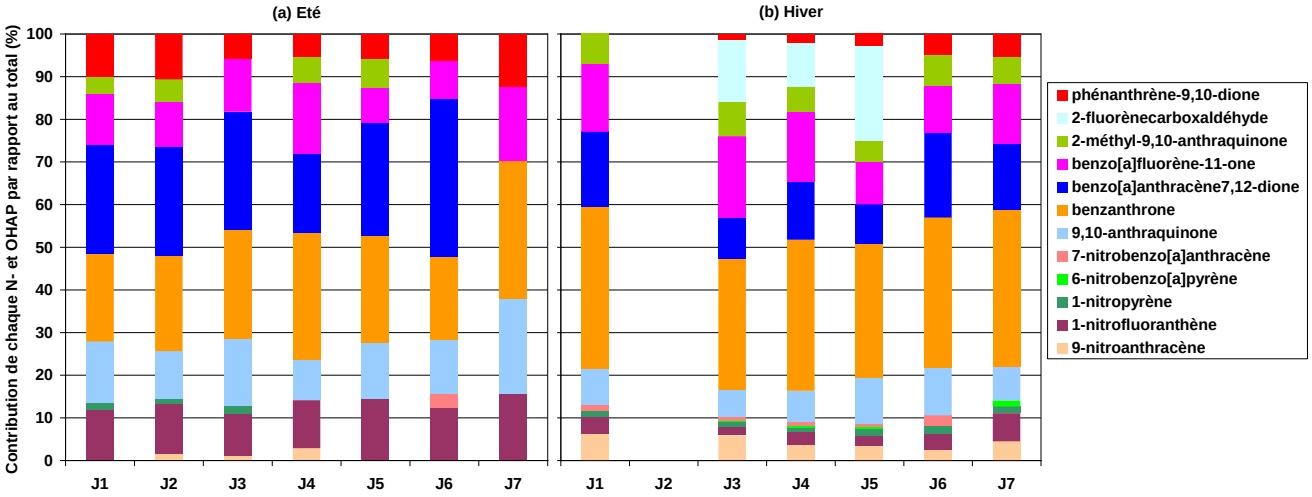

Émissions du secteur
des transports terrestres non routiers
de l'arrondissement de Douai
DOUAI
Émissions de poussières totales en suspension (TSP)
En kilogrammes / km² / an (2004)
910 - 2 530
210 - 910
100 - 210
40 - 100
10 - 40
0 - 10
0 2.5 5
Kilomètres
Source :
Cadastre des émissions
de polluants atmosphériques
ATMO NPDC - EMD
Extrait :
IGN©©Dcarto®


Émissions du secteur
des transports terrestres
routiers de l'arrondissement
de Douai
DOUAI
Émissions de poussières totales en suspension (TSP)
En kilogrammes / km² / an (2004)
3 300 - 12 200
1 300 - 3 300
500 - 1 300
200 - 500
100 - 200
0 - 100
0 5 10
Kilomètres
Source :
Cadastre des émissions
de polluants atmosphériques
ATMO NPDC - EMD
Extrait :
IGN©©Dcarto®

Annexe 5 : Profils de la phase particulaire en HAP sur le site de fond urbain de Douai en 2008-2009 et de ses dérivés nitrés (N-HAP) et oxygénés (O-HAP) en 2004 (Mirivel, 2009)

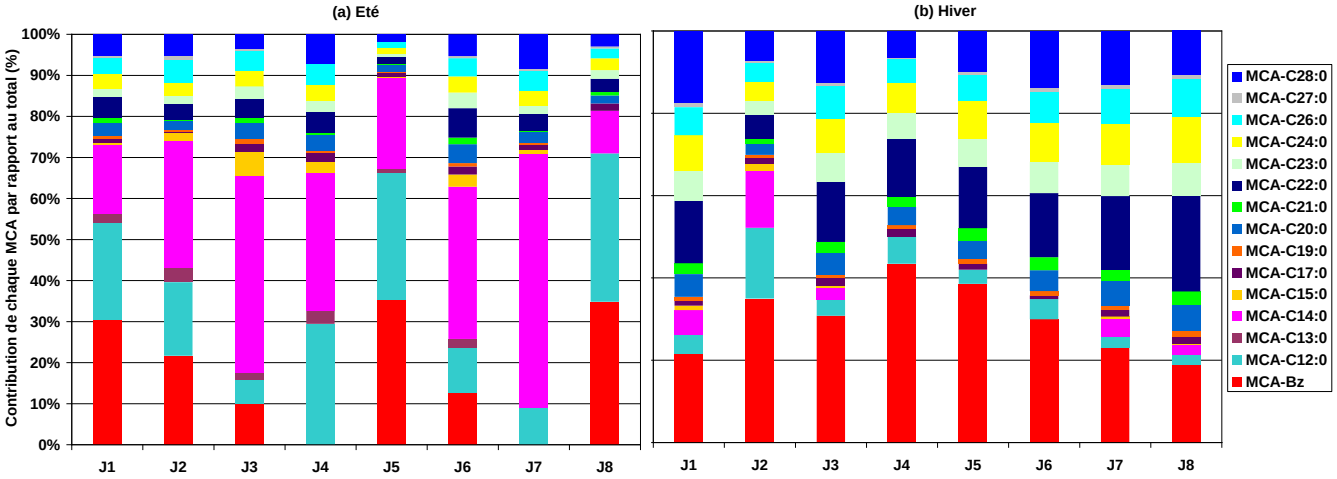


Profil de la phase particulaire en HAP sur le site de fond urbain de Douai (2008-2009)

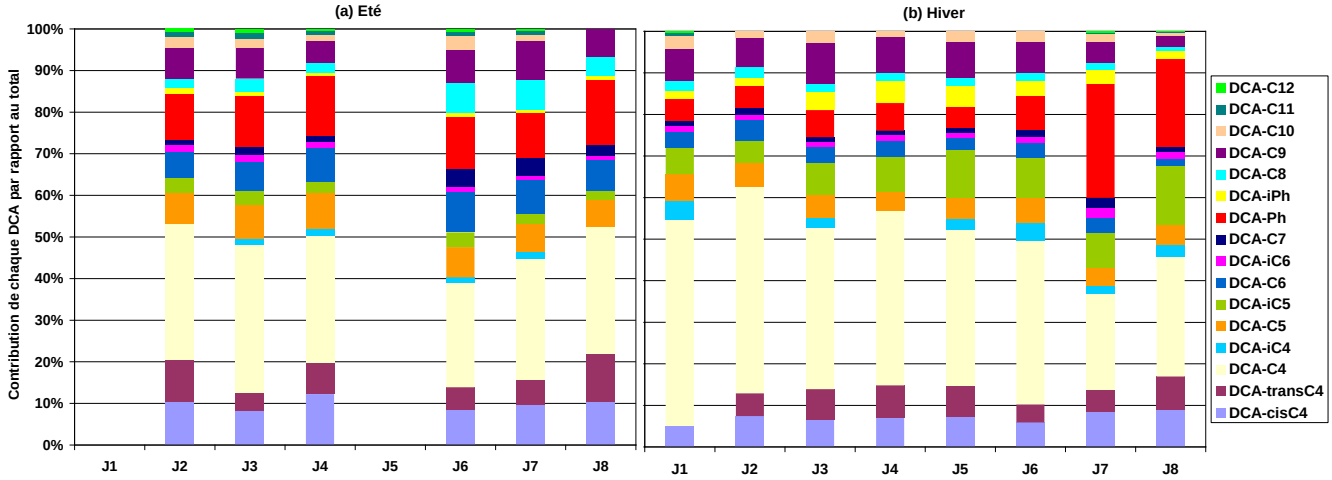


Profil de la phase particulaire en N- et OHAP sur le site de fond urbain de Douai (a) durant l'été 2004 ; (b) durant l'hiver 2004

Annexe 6 : Profils de la phase particulaire en acides monocarboxyliques (MCA) et en acides dicarboxyliques (DCA) sur le site de fond urbain de Douai durant l'été et l'hiver 2008



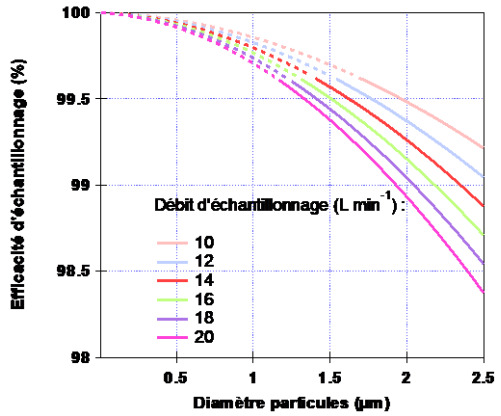
Profil de la phase particulaire en MCA sur le site de fond urbain de Douai (a) durant l'été 2008 ; (b) durant l'hiver 2008



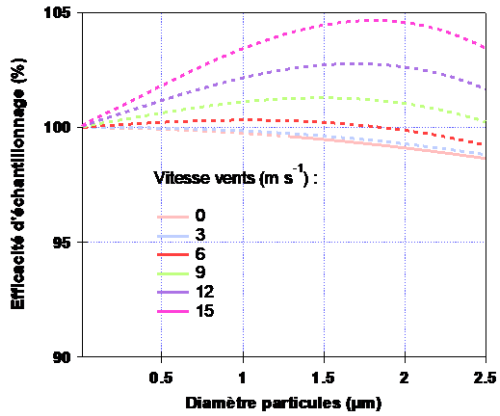
Profil de la phase particulaire en DCA sur le site de fond urbain de Douai (a) durant l'été 2008 ; (b) durant l'hiver 2008

Annexe 7 (1/3) : Représentation de l'efficacité de collecte calculée avec le logiciel *Particle Loss Calculator* selon la granulométrie des aérosols collectés par le dispositif de prélèvement mis en place pour la campagne hivernale de mesures menée sur le site de fond urbain de Douai

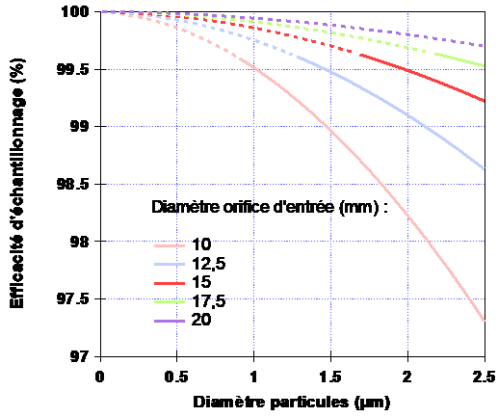
Orientation de l'échantillonnage	Angle d'aspiration des particules (°)	Diamètre orifice d'entrée (mm)	Débit échantillonnage (L min^{-1})	Vitesse du vent (m s^{-1})	Nombre de sections de tubes
Tête de prélèvement vers le bas	90	12,57	16,67	0	7



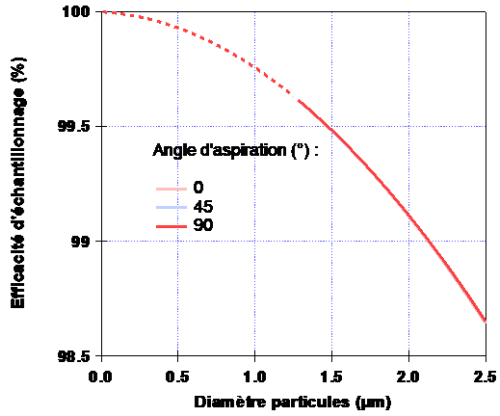
Influence du débit d'échantillonnage



Influence de la vitesse du vent à l'entrée de la tête de prélèvement



Influence du diamètre de l'orifice d'entrée d'échantillonnage

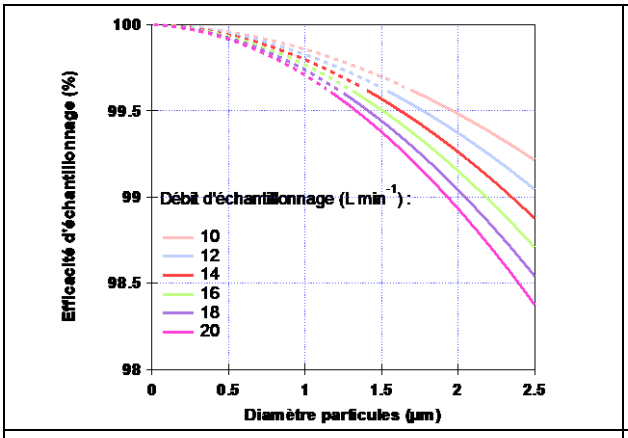


Influence de l'angle d'aspiration des particules

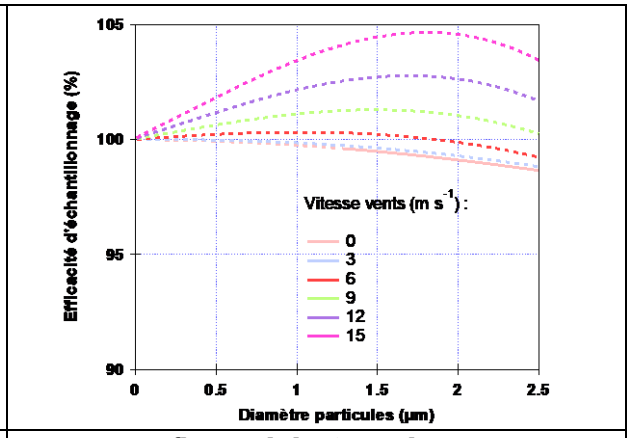
Sections de tube	Débit (L min^{-1})	Longueur tube (m)	Diamètre interne tube A (mm)	Diamètre interne tube B (mm)	Angle d'inclinaison par rapport à l'horizontale (°)	Angle de courbure (°)
1	16,67	1,50	12,57	12,57	90	0
2	16,67	8,72	7,75	7,75	90	0
3	16,67	0,78	7,75	7,75	45	45
4	16,67	0,15	7,75	7,75	0	45
5	16,67	0,10	4,57	4,57	0	0
6	0,60	0,27	4,57	4,57	0	0
7	0,09	0,45	4,57	4,57	0	0

Annexe 7 (2/3) : Représentation de l'efficacité de collecte calculée avec le logiciel *Particle Loss Calculator* selon la granulométrie des aérosols collectés par le dispositif de prélèvement mis en place pour la campagne estivale de mesures menée sur le site de fond urbain de Douai

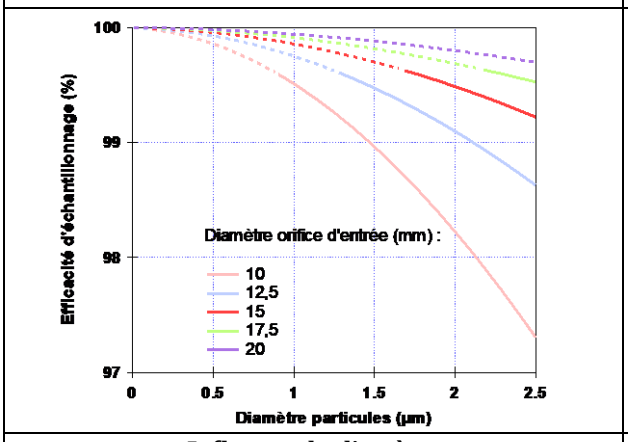
Orientation de l'échantillonnage	Angle d'aspiration des particules (°)	Diamètre orifice d'entrée (mm)	Débit échantillonnage (L min^{-1})	Vitesse du vent (m s^{-1})	Nombre de sections de tubes
Tête de prélèvement vers le bas	90	12,57	16,67	0	8



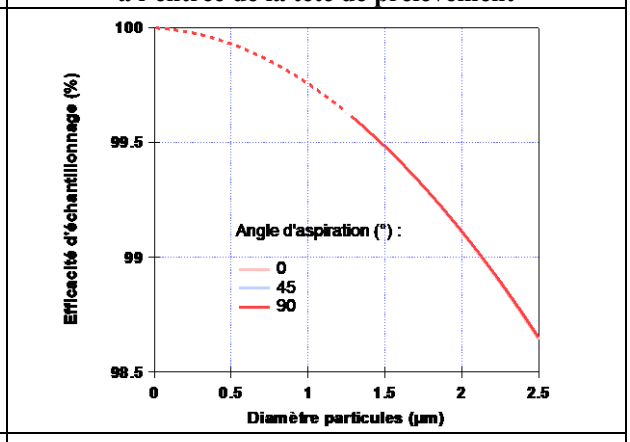
Influence du débit d'échantillonnage



Influence de la vitesse du vent à l'entrée de la tête de prélèvement



Influence du diamètre de l'orifice d'entrée d'échantillonnage

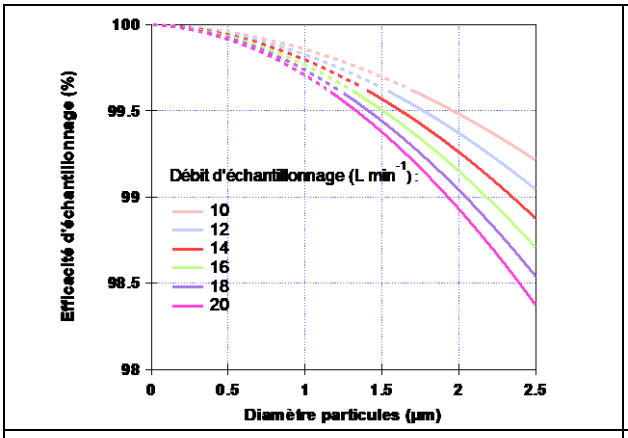


Influence de l'angle d'aspiration des particules

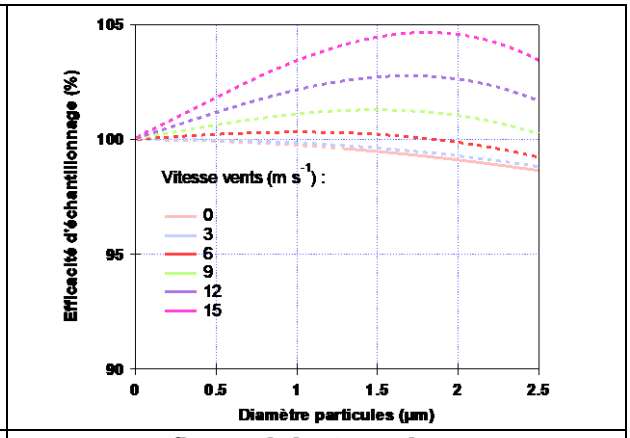
Sections de tube	Débit (L min^{-1})	Longueur tube (m)	Diamètre interne tube A (mm)	Diamètre interne tube B (mm)	Angle d'inclinaison par rapport à l'horizontale (°)	Angle de courbure (°)
1	16,67	1,50	12,57	12,57	90	0
2	16,67	8,72	7,75	7,75	90	0
3	16,67	0,78	7,75	7,75	45	45
4	16,67	0,15	7,75	7,75	0	45
5	16,67	0,10	4,57	4,57	0	0
6	3,05	0,10	4,57	4,57	0	0
7	0,38	0,40	4,57	4,57	0	0
8	0,09	0,10	4,57	4,57	0	0

Annexe 7 (3/3) : Représentation de l'efficacité de collecte calculée avec le logiciel *Particle Loss Calculator* selon la granulométrie des aérosols collectés par le dispositif de prélèvement mis en place pour les campagnes de mesures menées sur le site urbain sous influence industrielle de Grande-Synthe

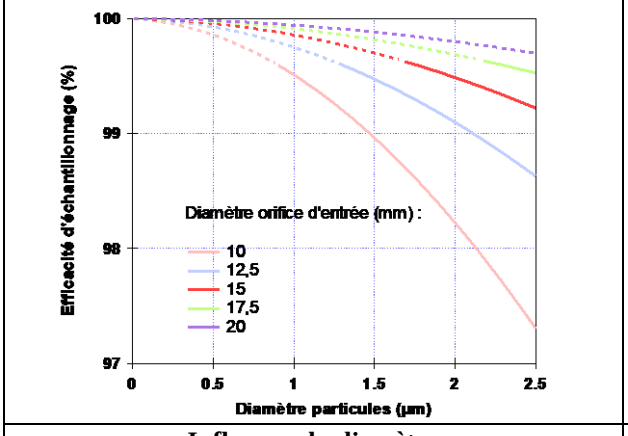
Orientation de l'échantillonnage	Angle d'aspiration des particules (°)	Diamètre orifice d'entrée (mm)	Débit échantillonnage (L min^{-1})	Vitesse du vent (m s^{-1})	Nombre de sections de tubes
Tête de prélèvement vers le bas	90	12,57	16,67	0	8



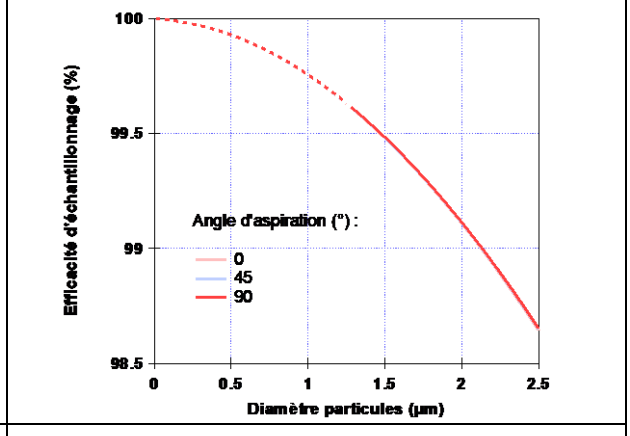
Influence du débit d'échantillonnage



Influence de la vitesse du vent à l'entrée de la tête de prélèvement



Influence du diamètre de l'orifice d'entrée d'échantillonnage



Influence de l'angle d'aspiration des particules

Sections de tube	Débit (L min^{-1})	Longueur tube (m)	Diamètre interne tube A (mm)	Diamètre interne tube B (mm)	Angle d'inclinaison par rapport à l'horizontale (°)	Angle de courbure (°)
1	16,67	1,50	12,57	12,57	90	0
2	16,67	3,00	7,75	7,75	90	0
3	16,67	0,10	4,57	4,57	90	0
4	16,67	0,10	4,57	4,57	45	45
5	16,67	0,10	4,57	4,57	0	45
6	3,05	0,10	4,57	4,57	0	0
7	0,38	0,40	4,57	4,57	0	0
8	0,09	0,10	4,57	4,57	0	0

Annexe 8 : Périodes d'échantillonnage par filtration

Site	Période	n° Lot	Début échantillonnage		Fin échantillonnage	
Douai	Hiver	1	19/11/2010	09:30:00	22/11/2010	09:30:00
		2	22/11/2010	10:30:00	25/11/2010	10:30:00
		3	25/11/2010	11:00:00	28/11/2010	11:00:00
		4	28/11/2010	11:30:00	01/12/2010	11:30:00
		5	01/12/2010	12:00:00	04/12/2010	12:00:00
		6	04/12/2010	12:30:00	07/12/2010	12:30:00
		7	07/12/2010	13:00:00	10/12/2010	13:00:00
Grande-Synthe	Eté	1	30/05/2011	13:30:00	02/06/2011	13:30:00
		2	02/06/2011	14:00:00	05/06/2011	14:00:00
		3	05/06/2011	14:30:00	08/06/2011	14:30:00
		4	08/06/2011	15:00:00	11/06/2011	15:00:00
		5	11/06/2011	15:30:00	14/06/2011	15:30:00
		6	14/06/2011	16:00:00	17/06/2011	16:00:00
		7	17/06/2011	16:30:00	20/06/2011	16:30:00
Douai	Eté	1	07/07/2011	12:00:00	10/07/2011	12:00:00
		2	10/07/2011	13:00:00	13/07/2011	13:00:00
		3	13/07/2011	14:00:00	16/07/2011	14:00:00
		4	16/07/2011	15:00:00	19/07/2011	15:00:00
		5	19/07/2011	16:00:00	22/07/2011	16:00:00
		6	22/07/2011	17:00:00	25/07/2011	17:00:00
		7	25/07/2011	18:00:00	28/07/2011	18:00:00
		8	28/07/2011	19:00:00	31/07/2011	19:00:00
		9	31/07/2011	20:00:00	03/07/2011	20:00:00
		10	03/08/2011	21:00:00	06/08/2011	21:00:00
Grande-Synthe	Hiver	1	09/01/2012	12:10:00	09/01/2012	13:45:00
		2	10/01/2012	12:50:00	13/01/2012	12:50:00
		3	13/01/2012	13:20:00	16/01/2012	13:20:00
		4	16/01/2012	13:50:00	20/01/2012	13:50:00
		5	20/01/2012	14:20:00	23/01/2012	14:20:00
		6	23/01/2012	14:50:00	27/01/2012	14:50:00
		7	28/01/2012	13:40:00	31/01/2012	13:40:00
		8	31/01/2012	14:25:00	04/01/2012	14:25:00
		9	04/01/2012	15:00:00	07/01/2012	15:00:00
		10	07/01/2012	15:15:00	08/01/2012	15:15:00
		11	08/01/2012	15:20:00	09/01/2012	15:20:00
		12	09/01/2012	15:25:00	10/01/2012	15:25:00
		13	10/01/2012	15:30:00	11/01/2012	15:30:00
		14	11/01/2012	15:35:00	12/01/2012	18:10:00
		15	12/01/2012	18:15:00	13/01/2012	15:40:00
		16	13/01/2012	15:45:00	14/01/2012	15:45:00

Annexe 9 : Supplementary material to

Seasonal variations and characterization of $PM_{2.5}$ particles sampled at an urban background site and an industrialized coastal site (Northern France)

V. Crenn[1], V. Riffault[1*], I. Fronval[1] and D. Petitprez[2,3]

[1]{Mines Douai, CE, F-59508 Douai, France}
[2]{Université Lille Nord de France, F-59500, Lille, France}
[3]{PC2A, UMR CNRS-Lille1 8522, F-59655, Villeneuve d'Ascq, France}
Correspondence to Véronique Riffault (veronique.riffault@mines-douai.fr)

Table S1. Seasonal concentrations of carbonaceous species and organic compounds measured in $PM_{2.5}$ aerosols collected in Douai and Grande-Synthe during the winter and summer sampling periods.

Location	**Douai, France**						**Grande-Synthe, France**					
Period	**Winter (Nov. 18 – Dec. 10, 2010)**			**Summer (July 7 – Aug. 6, 2011)**			**Winter (Jan. 28 – Feb. 14, 2011)**			**Summer (May 30 – June 20, 2011)**		
Concentrations	**Mean**	**SD**	**Range (min – max)**	**Mean**	**SD**	**Range (min – max)**	**Mean**	**SD**	**Range (min – max)**	**Mean**	**SD**	**Range (min – max)**
Carbonaceous aerosols (µgC m^{-3}, except for BC in µg m^{-3})												
TC	6.91	2.69	3.20 – 11.44	2.68	1.42	1.38 – 6.53	6.29	3.76	1.02 – 12.04	2.11	0.87	0.97 – 3.73
OC	5.79	2.43	2.74 – 10.31	2.23	1.25	1.13 – 5.61	5.49	3.47	0.83 – 10.84	1.65	0.75	0.66 – 2.88
EC	1.11	0.49	0.46 – 2.01	0.46	0.18	0.25 – 0.92	0.80	0.39	0.19 – 1.50	0.46	0.20	0.26 – 0.85
BC	n/a	n/a	n/a	0.64	0.56	0.00 – 9.10	1.79	0.87	0.05 – 12.53	0.55	0.51	0.00 – 6.50
PAH (ng m^{-3})												
FLA	1.88	1.82	0.22 – 5.48	0.14	0.18	0.01 – 0.63	1.55	0.99	0.07 – 3.78	0.15	0.10	0.04 – 0.38
PYR	1.44	1.29	0.22 – 3.85	0.04	0.03	0.01 – 0.10	1.19	0.79	< LOD – 3.08	0.18	0.30	< LOD – 0.90
BaA	1.80	1.35	0.28 – 3.83	0.04	0.02	0.02 – 0.08	0.90	0.52	0.07 – 2.00	0.08	0.10	0.02 – 0.31
CHR	2.61	1.81	0.50 – 5.25	0.08	0.04	0.05 – 0.18	1.26	0.71	0.14 – 2.71	0.15	0.18	0.05 – 0.57
BbF	2.79	1.60	0.69 – 4.96	0.09	0.07	0.03 – 0.27	1.37	0.63	0.24 – 2.19	0.24	0.33	0.04 – 0.92
BkF	0.99	0.57	0.27 – 1.71	0.03	0.02	0.01 – 0.09	0.55	0.25	0.08 – 0.92	0.07	0.10	0.01 – 0.28
BaP	1.41	0.98	0.32 – 2.70	0.03	0.02	0.01 – 0.08	0.58	0.32	0.06 – 1.14	0.24	0.49	0.01 – 1.40
DahA	0.30	0.17	0.08 – 0.54	0.01	0.01	< LOD – 0.03	0.17	0.08	0.03 – 0.31	0.04	0.06	0.01 – 0.15
BghiP	1.59	0.88	0.43 – 2.88	0.06	0.05	0.03 – 0.19	0.81	0.38	0.15 – 1.41	0.13	0.15	0.03 – 0.43
IP	2.44	1.43	0.58 – 4.67	0.07	0.05	0.03 – 0.20	1.00	0.63	0.13 – 2.43	0.12	0.16	0.03 – 0.48
ΣPAHs	17.22	11.58	3.59 – 34.75	0.58	0.34	0.23 – 1.38	9.38	4.73	1.03 – 17.24	1.40	1.47	0.29 – 4.10
DCA (ng m^{-3})												
DCA-cis C_4	6.30	2.83	2.83 – 11.02	0.72	0.42	< LOD – 1.45	5.11	5.92	< LOD – 19.01	0.94	0.37	0.44 – 1.57
DCA-trans C_4	1.68	1.29	0.30 – 4.26	0.32	0.45	< LOD – 0.80	4.14	3.02	< LOD – 8.60	0.82	0.26	0.48 – 1.18
DCA-C_4	15.98	4.07	8.67 – 19.57	6.71	4.17	< LOD – 12.63	26.59	16.18	5.95 – 49.37	11.53	4.94	4.35 – 17.68
DCA-iC_4	< LOD	< LOD	< LOD – < LOD	0.22	0.45	< LOD – 1.25	n/a	n/a	n/a	0.32	0.37	< LOD – 0.84
DCA-C_5	2.84	1.23	1.35 – 5.30	2.04	1.26	< LOD – 4.13	10.03	6.70	< LOD – 21.47	2.92	1.11	1.29 – 4.51
DCA-iC_5	5.14	1.46	2.85 – 7.51	0.85	0.63	< LOD – 2.27	8.04	5.83	< LOD – 19.90	1.26	0.47	0.63 – 1.88
DCA-C_6	3.28	1.16	2.16 – 5.54	1.82	0.83	0.01 – 2.55	3.07	2.98	< LOD – 11.19	3.10	1.59	1.72 – 6.33
DCA-iC_6	0.90	0.52	< LOD – 1.63	0.17	0.30	< LOD – 0.85	1.43	0.90	< LOD – 3.40	0.24	0.29	< LOD – 0.65
DCA-C_7	1.04	0.38	0.60 – 1.64	0.39	0.44	< LOD – 1.48	2.23	1.62	< LOD – 5.57	0.93	0.52	0.50 – 2.05
DCA-Ph	9.59	4.49	4.04 – 17.68	1.71	1.55	< LOD – 5.56	6.40	4.12	0.45 – 13.56	2.43	1.16	0.86 – 4.37
DCA-iPh	0.78	0.26	0.35 – 1.20	0.94	0.52	0.25 – 2.20	1.16	0.61	0.10 – 2.21	0.32	0.20	0.08 – 0.61
DCA-C_8	2.87	0.99	1.42 – 4.49	0.59	0.56	0.07 – 1.75	1.95	1.35	0.44 – 5.39	2.40	1.06	1.77 – 4.78
DCA-C_9	9.97	2.68	4.70 – 13.36	2.45	2.02	0.14 – 6.78	15.91	10.48	< LOD – 39.03	11.13	2.31	7.55 – 15.00
DCA-C_{10}	3.73	1.05	2.00 – 4.98	1.48	1.57	0.17 – 5.10	3.14	3.08	< LOD – 12.79	5.91	1.40	3.85 – 8.15
DCA-C_{11}	2.21	0.62	0.95 – 2.90	1.09	1.33	0.05 – 4.20	1.62	1.28	< LOD – 5.16	5.25	1.20	3.55 – 7.03
DCA-C_{12}	0.94	0.26	0.41 – 1.20	0.64	0.78	0.02 – 2.56	0.95	0.69	0.01 – 2.99	3.41	0.98	2.08 – 4.92
ΣDCAs	67.24	18.44	35.22 – 94.48	22.15	12.94	2.97 – 42.26	91.76	52.61	16.71 – 173.42	52.90	11.86	35.28 – 69.28

SD: standard deviation; < LOD: below limit of detection; n/a: not available

Table S2. Seasonal concentrations of major species quantified in NR-PM_1 aerosols collected in Douai and Grande-Synthe during the winter and summer sampling periods

Location	**Douai, France**						**Grande-Synthe, France**					
Period	**Winter**			**Summer**			**Winter**			**Summer**		
Concentrations	**Mean**	**SD**	**Range (min – max)**	**Mean**	**SD**	**Range (min – max)**	**Mean**	**SD**	**Range (min – max)**	**Mean**	**SD**	**Range (min – max)**
NR-PM_1 (µg m^{-3})												
Organics	7.74	5.68	0.00 – 51.57	0.56	0.70	0.00 – 12.58	2.39	1.80	0.00 – 15.11	0.40	0.56	0.00 – 6.76
Nitrates	7.48	5.17	0.00 – 26.60	0.43	0.74	0.00 – 6.69	2.98	2.17	0.00 – 9.15	0.56	1.18	0.00 – 10.60
Sulfates	2.89	2.60	0.00 – 19.52	0.33	0.18	0.00 – 1.15	0.97	0.87	0.04 – 14.01	0.55	0.33	0.11 – 4.39
Ammoniums	3.79	2.44	0.00 – 11.85	0.31	0.31	0.00 – 2.55	1.20	0.77	0.00 – 3.43	0.47	0.52	0.00 – 4.43
Chlorides	0.36	0.35	0.00 – 5.36	0.02	0.03	0.00 – 0.75	0.10	0.09	0.00 – 1.04	0.06	0.13	0.00 – 1.30
Total	**22.27**	**13.79**	**0.01 – 79.92**	**1.65**	**1.64**	**0.01 – 13.91**	**7.64**	**4.88**	**0.08 – 26.36**	**2.04**	**2.32**	**0.18 – 18.89**

SD: standard deviation

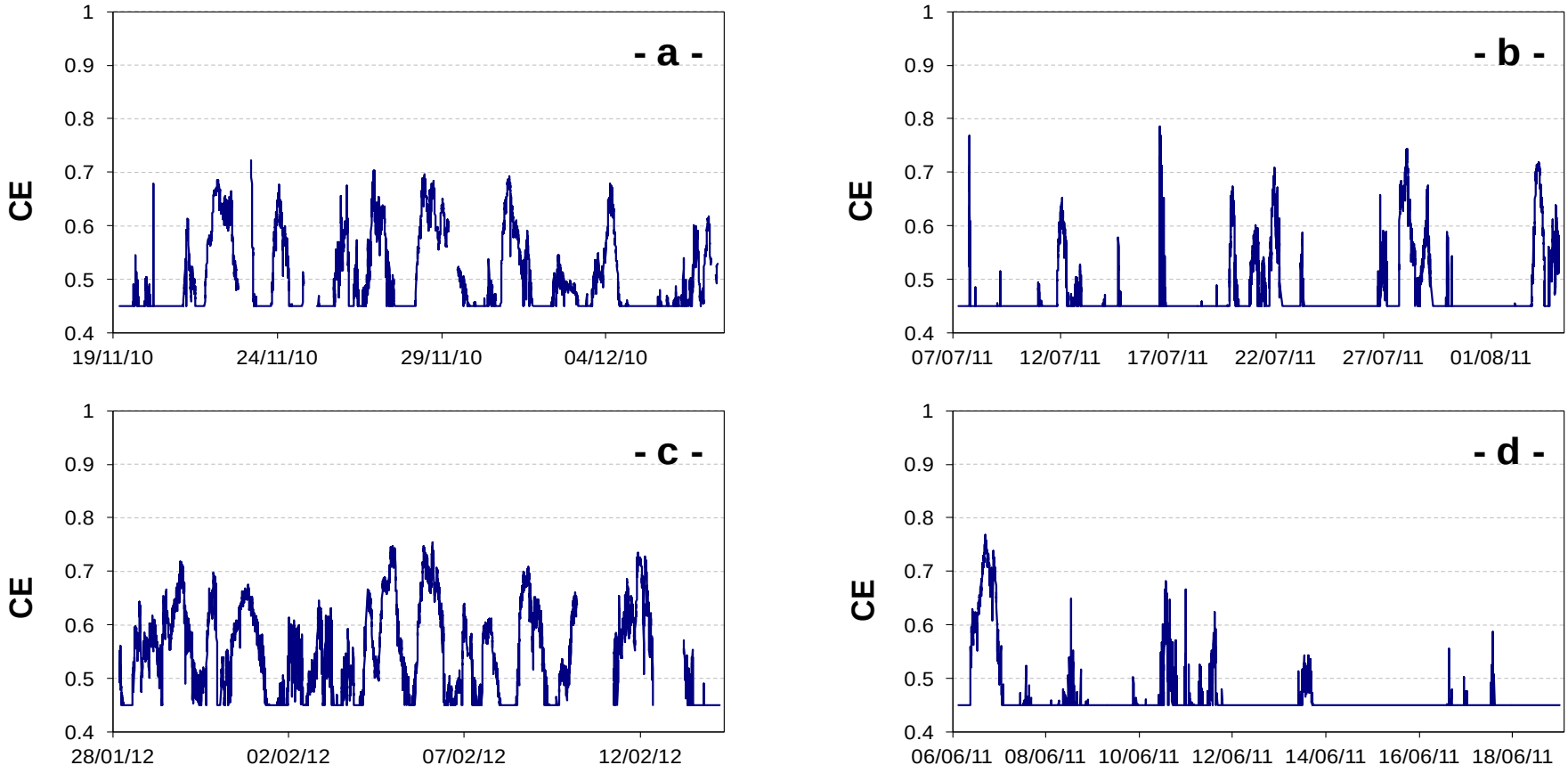


Figure S1. CE time series determined for all field campaigns: in DO during (a) winter and (b) summer; in GS during (c) winter and (d) summer.

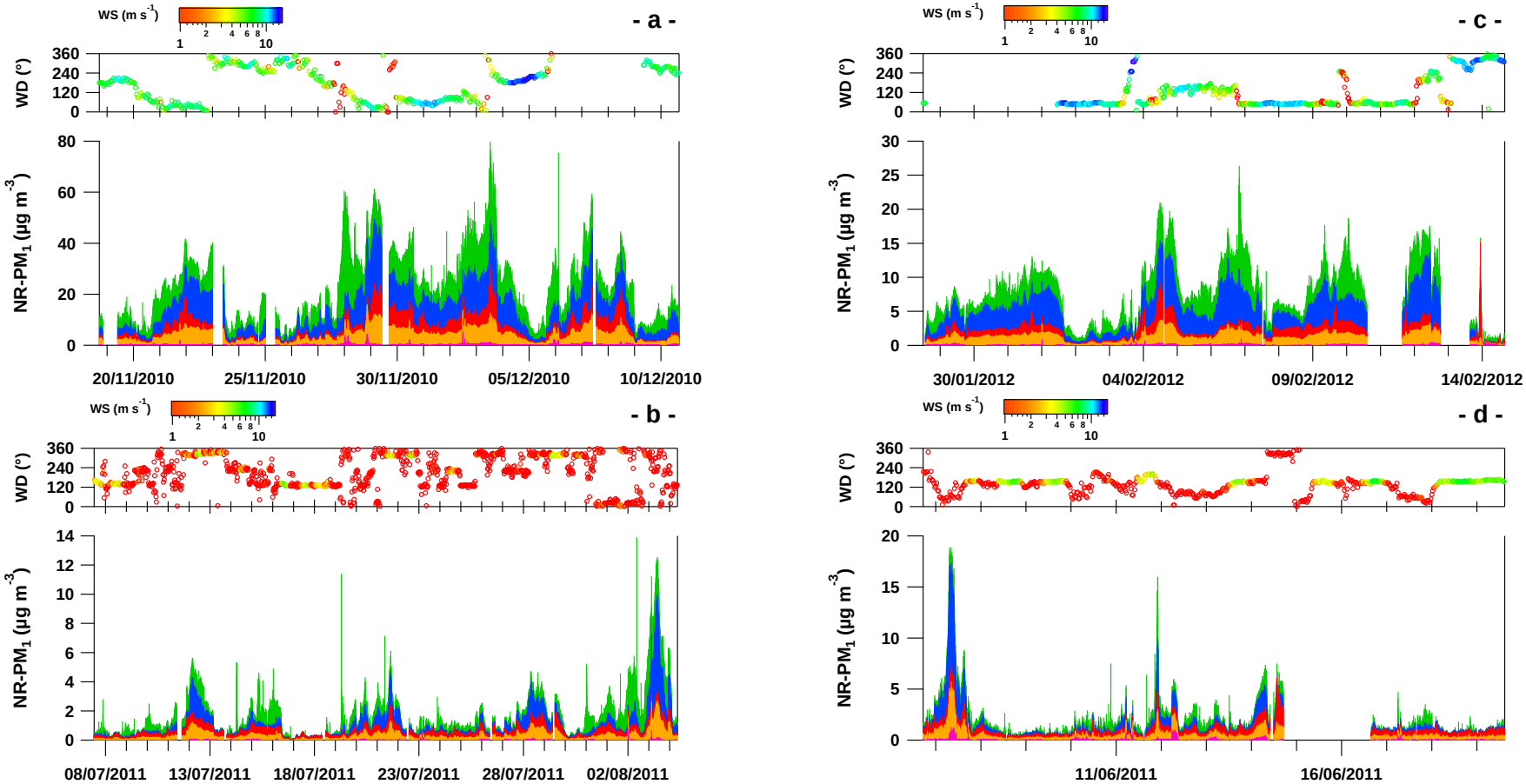
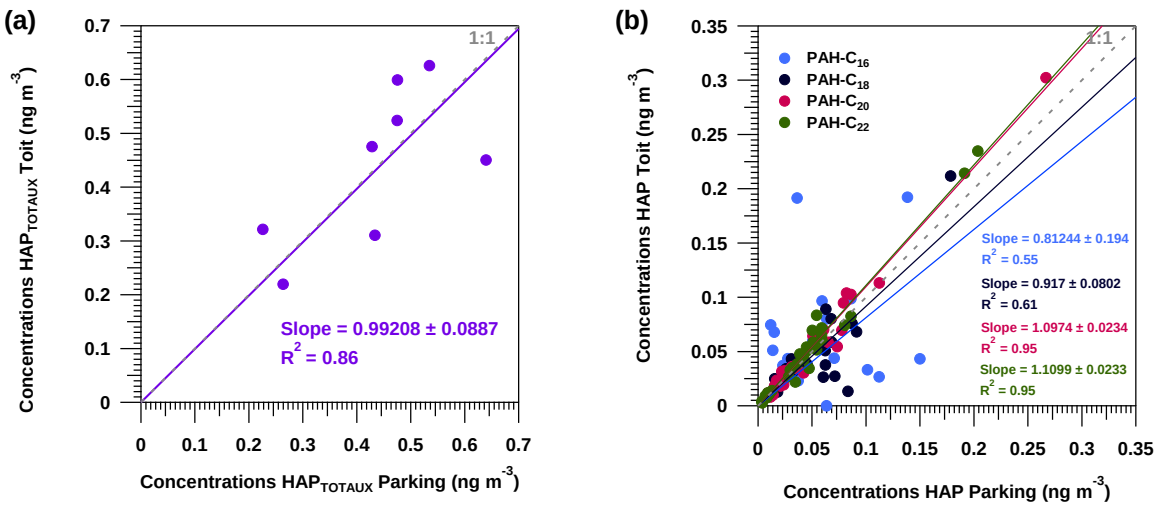


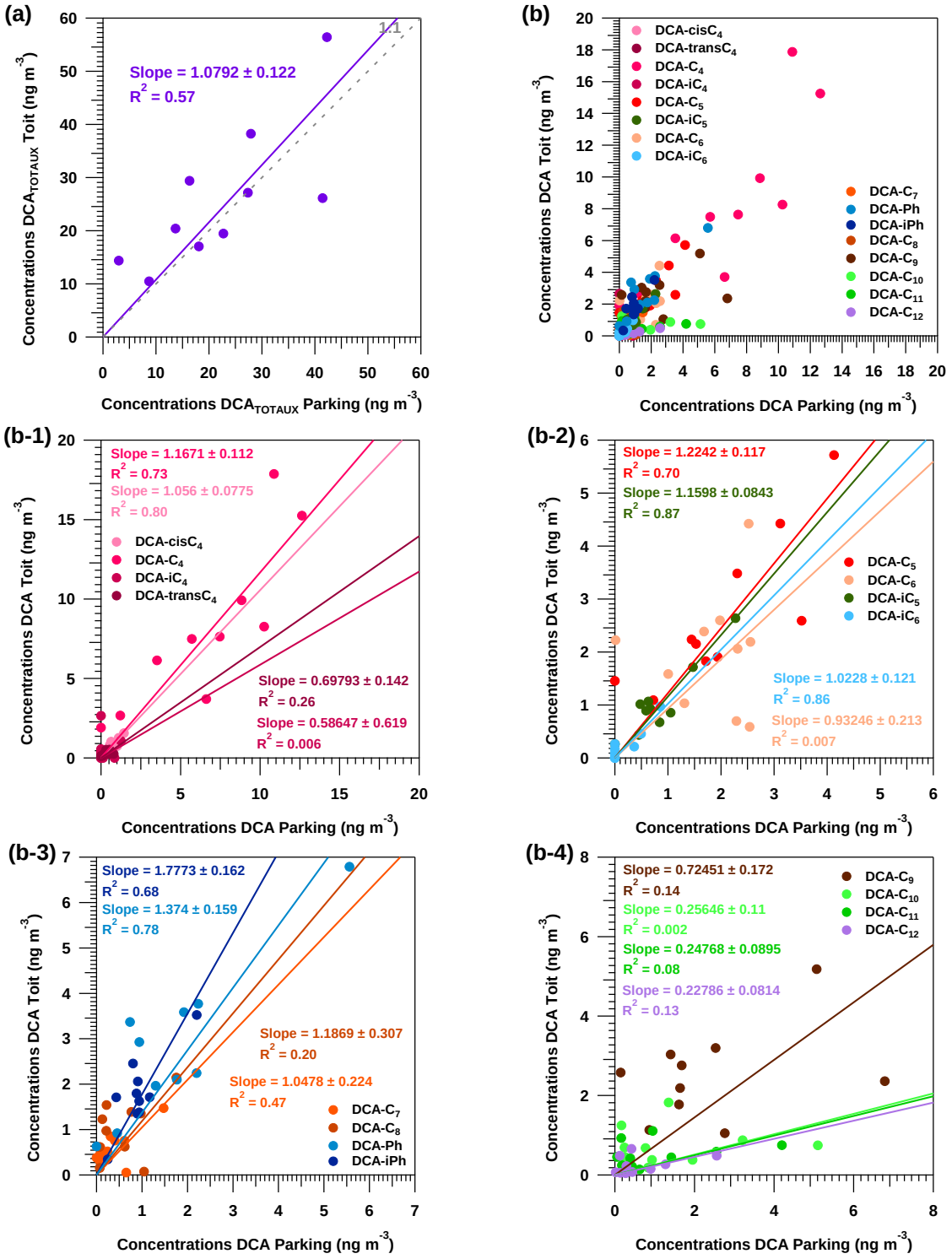
Figure S2. Time series of NR-PM_1 concentrations and their major chemical families (green: organics; blue: nitrates; red: sulfates; orange: ammoniums; pink: chlorides) determined for field campaigns: in DO during (a) winter and (b) summer; in GS during (c) winter and (d) summer. Wind speeds (in m s^{-1}) and wind directions (in °) covering the sampling periods are also represented. In the absence of anemometer measurements on site, wind data for the winter field campaign in DO are from the French "Météo France" meteorological network station located in Cambrai (30 km away from DO).

Annexe 10 : Corrélations des concentrations en (a) HAP totaux et (b) des HAP regroupés en fonction du nombre d'atomes de carbone dans les aérosols collectés sur le toit et le parking sur le site récepteur pendant la campagne estivale de Douai



Afin de visualiser l'impact potentiel du nouveau revêtement de toit, les concentrations en HAP quantifiées à partir des prélèvements du toit et du parking ont été comparées pour (Annexe 10a) les concentrations totales mesurées et (Annexe 10b) les HAP individuels regroupés en fonction de leurs nombres d'atomes de carbone. On observe une forte corrélation (r^2 = 0,86) entre les concentrations en HAP mesurés sur les deux sites avec une pente proche de l'unité ce qui suggère un effet négligeable du revêtement dans l'émission de HAP. Il est également intéressant de souligner que les coefficients directeurs tendent vers 1 et que les facteurs de corrélation augmentent pour un nombre d'atomes de carbone croissant. Cette observation est appuyée par une dispersion plus importante pour les HAP possédant 16 atomes de carbone mettant en évidence le caractère semi-volatil de ces HAP. Enfin, une différence de concentrations pourrait aussi être expliquée par la possible présence d'artéfacts (artéfacts de volatilisation et de réactivité plus importants en été qu'en hiver en raison des températures élevées et de la présence plus importante d'ozone). Cette influence est cependant probablement négligeable compte tenu qu'aucun gradient vertical significatif de température n'a été observé entre le toit et le parking, et que l'ozone est un polluant secondaire dont les concentrations en milieu urbain sont relativement faibles et homogènes sur une zone aussi réduite.

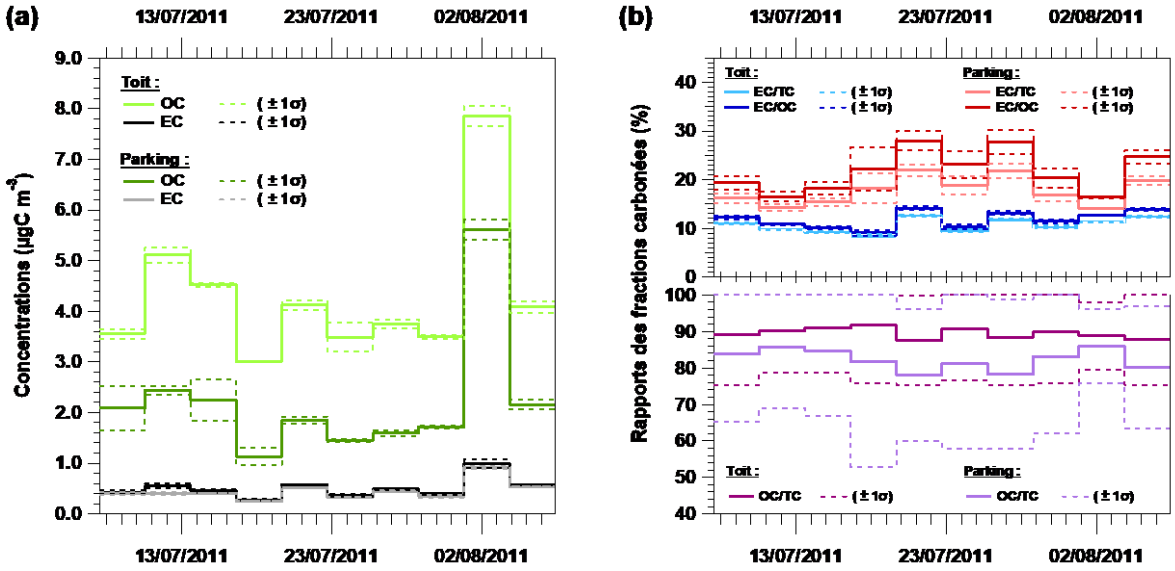
Annexe 11 : Corrélations des concentrations en (a) DCA totaux et (b) des DCA individuels représentés en fonction du nombre d'atomes de carbone croissant dans les aérosols collectés sur le toit et le parking sur le site récepteur pendant la campagne estivale de Douai



Dans un second temps, les concentrations totales en DCA quantifiés à partir des prélèvements du toit et du parking ont été comparées (Annexe 11a), ainsi que les concentrations des DCA individuels (Annexe 11b). Malgré un coefficient de corrélation relativement satisfaisant et une

pente proche de l'unité, une dispersion des points relativement importante a été observée. Cette dispersion est en partie due aux faibles concentrations mesurées de certains DCA (DCA-iC_4, trans-C_4, iC_6 et C_8 notamment). Les DCA possédant entre 9 et 12 atomes de carbone ont montré des variabilités de concentrations importantes avec des pentes comprises entre 0,22 et 0,72 et de très faibles coefficients de corrélations ($r^2 < 0,14$). Cet écart significatif suggère une surestimation des concentrations « toit » ou une sous-estimation des teneurs « parking ». Une émission de DCA liée au revêtement du toit apparaît peu probable car les DCA ne présentent pas de propriétés volatiles et ne sont donc pas sujets à une partition entre les phases gazeuse et particulaire ; de plus, les DCA les plus légers (DCA-cisC_4, C_4, C_5, iC_5, C_6 et Ph) ont montré une bonne corrélation des concentrations mesurées sur les deux points de prélèvement avec des pentes proches de l'unité et des coefficients de corrélation supérieurs à 0,70. Ces différences peuvent donc être dues au caractère hydrosoluble des diacides ou aux erreurs de manipulation entre l'étape de prélèvement et l'analyse.

Annexe 12 : Evolution temporelle des (a) concentrations en OC et EC et des (b) rapports des fractions carbonées des aérosols collectés pendant la campagne estivale de Douai sur le toit et le parking du site récepteur

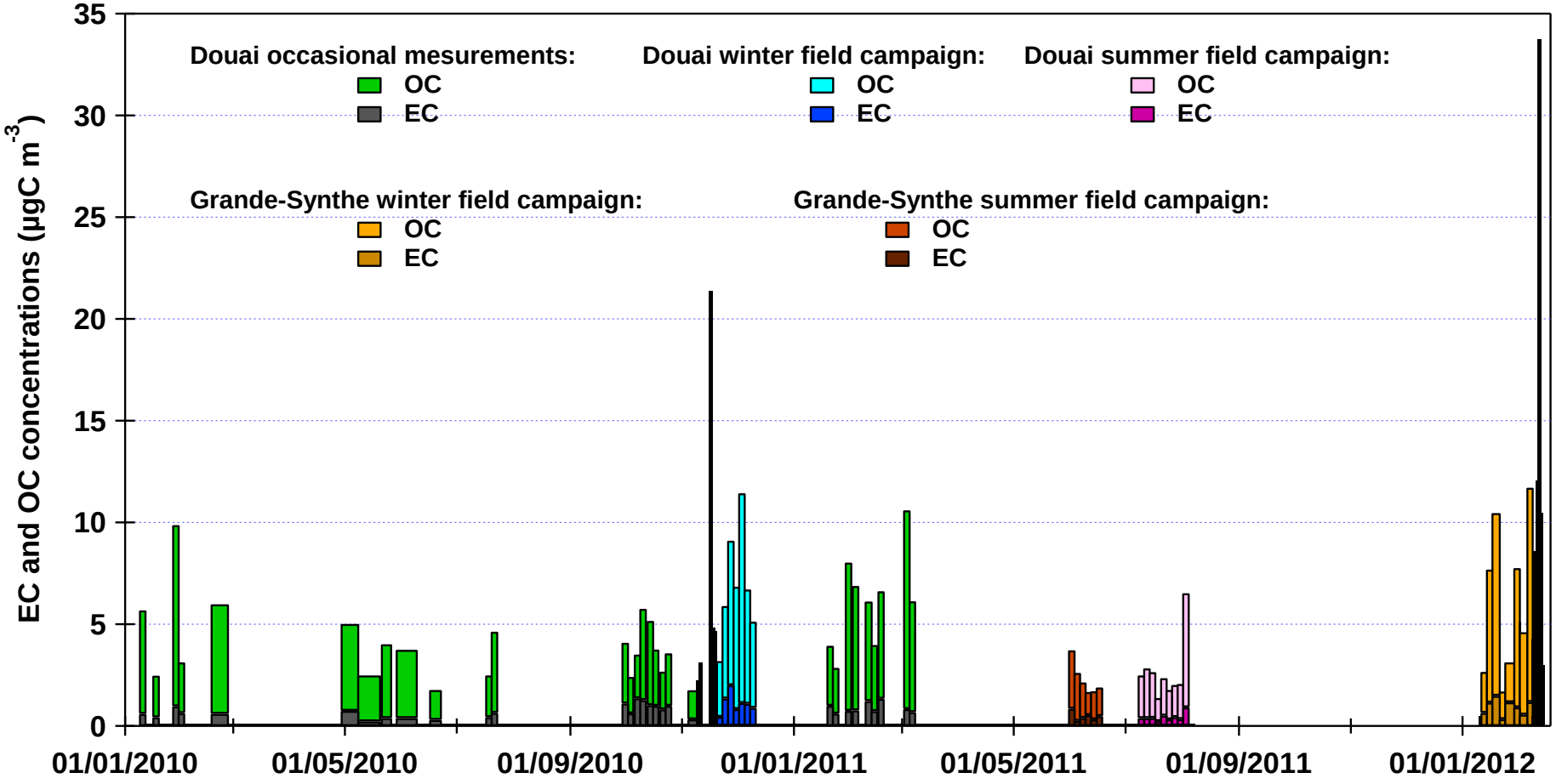


L'évolution temporelle de OC et de EC mesurés sur les deux points de prélèvement de l'Ecole des Mines (toit ou parking) pendant la campagne estivale de mesures de Douai est représentée Annexe 12a. Une 1ère observation montre que le carbone organique représente la fraction majoritaire du carbone total des aérosols collectés quel que soit le site de prélèvement. Cependant, on peut observer des variations significatives entre les concentrations mesurées. Ainsi, les concentrations en OC mesurées sur le toit ont été en moyenne 2,1 fois (1,4 – 2,7) plus élevées que les teneurs relevées sur le parking. Pour chacun des sites, les plus fortes concentrations de OC ont été observées pour le lot 9 avec des concentrations OC_{TOIT} de 7,85 ± 0,20 µgC m^{-3} et $OC_{PARKING}$ de 5,61 ± 0,20 µgC m^{-3}. Ce lot a également présenté les concentrations maximales en $PM_{2,5}$. La fraction EC n'a représenté qu'un faible pourcentage du carbone total. Les concentrations maximales en EC mesurées ont été respectivement de 0,99 ± 0,08 µgC m^{-3} pour le toit et de 0,92 ± 0,03 µgC m^{-3} pour le parking indiquant qu'aucune variation significative d'EC n'a été observée entre les deux sites pendant la campagne.

L'évolution temporelle des ratios (Annexe 12b) a montré que les ratios EC/TC, EC/OC et OC/TC du toit sont restés relativement constants pendant la campagne de mesures avec des coefficients moyens de variation inférieurs à 20% (6,1%, 6,6% et 17,5% respectivement) contrairement aux ratios mesurés sur le parking qui ont montré des variations plus importantes (16,6%, 20,1% et 35,5% respectivement) potentiellement due aux émissions locales des gaz d'échappements. Pour illustrer cette observation, OC a représenté 90 ± 1 %

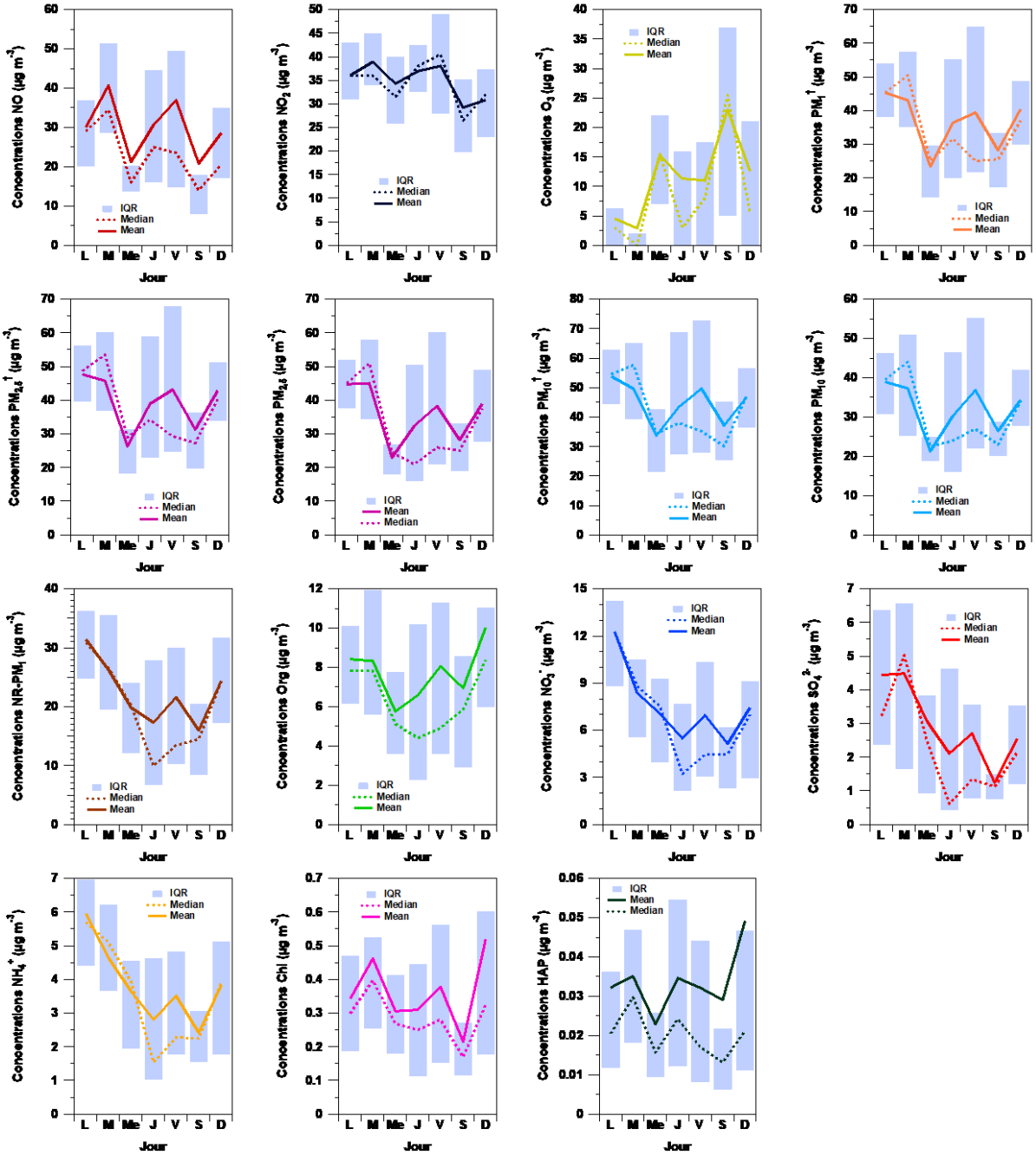
(88 – 92%) et 82 ± 3 % (78 – 86%) de TC pour le toit et le parking respectivement. De même, les ratios EC_{TOIT} / TC_{TOIT} ont varié entre 8 et 12% et les ratios $EC_{PARKING}$ / $TC_{PARKING}$ entre 14 et 22%. Cependant, le ratio moyen EC_{TOIT} / $EC_{PARKING}$ proche de 1 (1,1 – 1,4) a mis en évidence une corrélation des concentrations en EC mesurées sur les deux sites ce qui a permis de conclure que l'augmentation du ratio OC_{TOIT} / TC_{TOIT} était uniquement liée à une augmentation des concentrations des composés organiques émis par le revêtement du toit. Cette augmentation de carbone organique n'est pas due aux HAP ni aux DCA comme il a été démontré dans les paragraphes précédents mais probablement à la volatilisation de composés organiques volatils de nature indéterminés.

Annexe 13 : Evolution temporelle des concentrations en OC et EC mesurées à Douai et Grande-Synthe pendant les campagnes de mesures et de manière ponctuelle sur le site urbain de fond



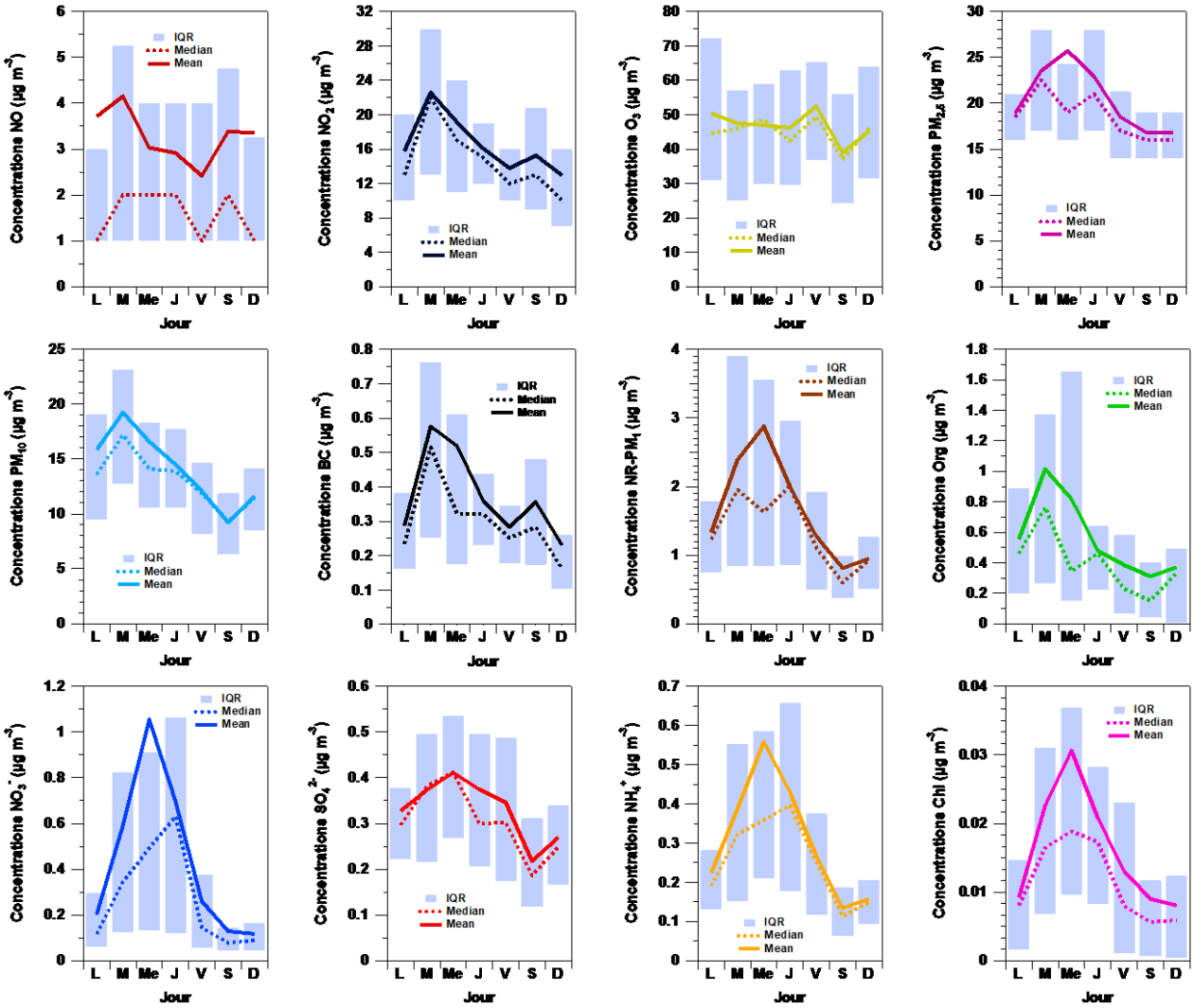
Annexe 14 : Profils hebdomadaires moyens des concentrations en polluants gazeux (NO, NO_2, O_3, SO_2 et CO) et particulaires (PM_1, $PM_{2,5}$, PM_{10}) mesurées par les stations ATMO Nord – Pas-de-Calais, en BC (mesurées par l'Aéthalomètre dans les $PM_{2,5}$) et des espèces majeures (Org, NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, Chl et HAP) mesurées dans les aérosols submicroniques non-réfractaires collectés pendant les campagnes de mesures de Douai (a) hiver et (b) été et de (c) Grande-Synthe été

(a)



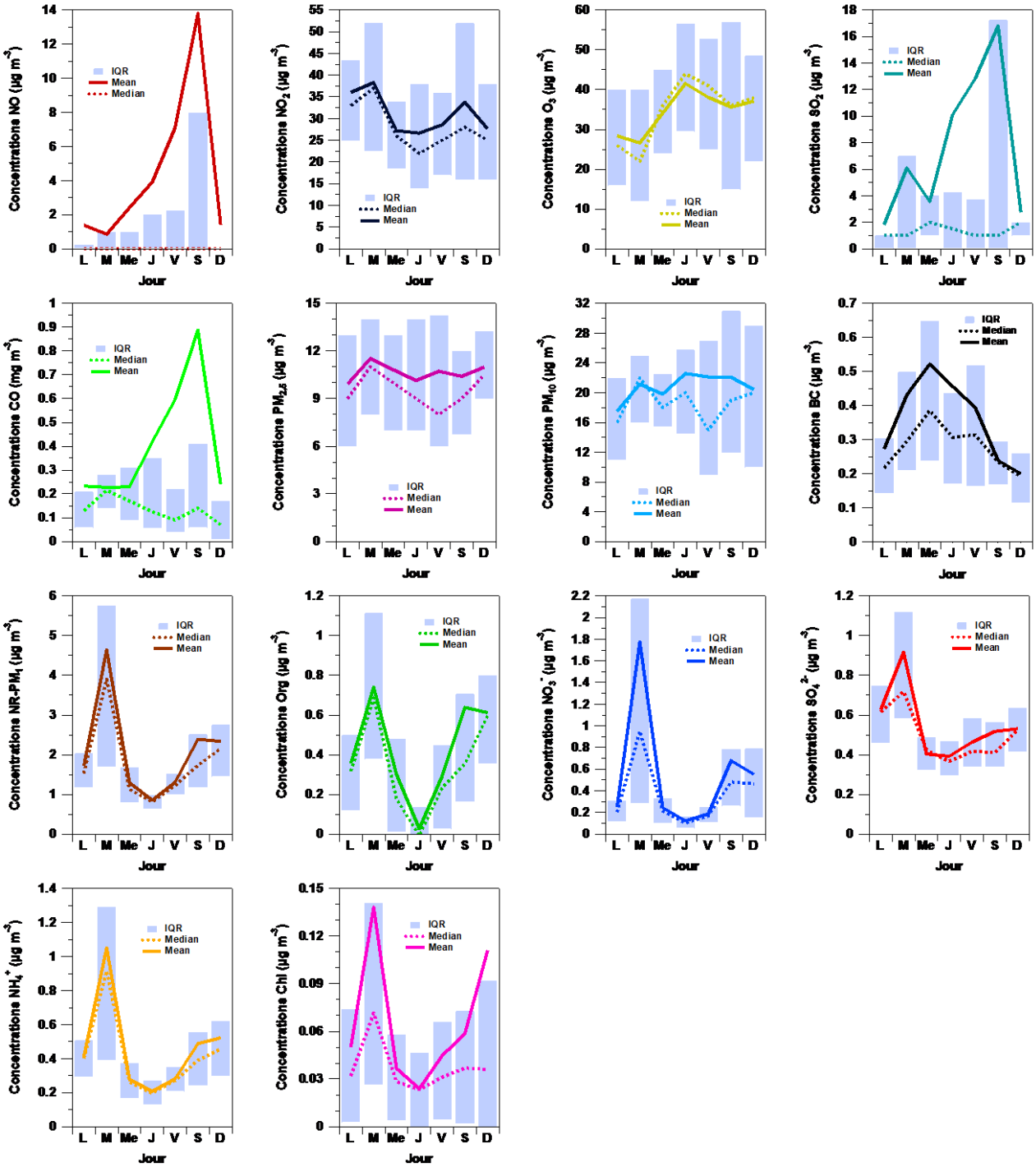
IQR : écart interquartile (25ème – 75ème percentiles), PM_X†: mesures site de Dorignies

(b)



IQR : écart interquartile (25ème – 75ème percentiles)

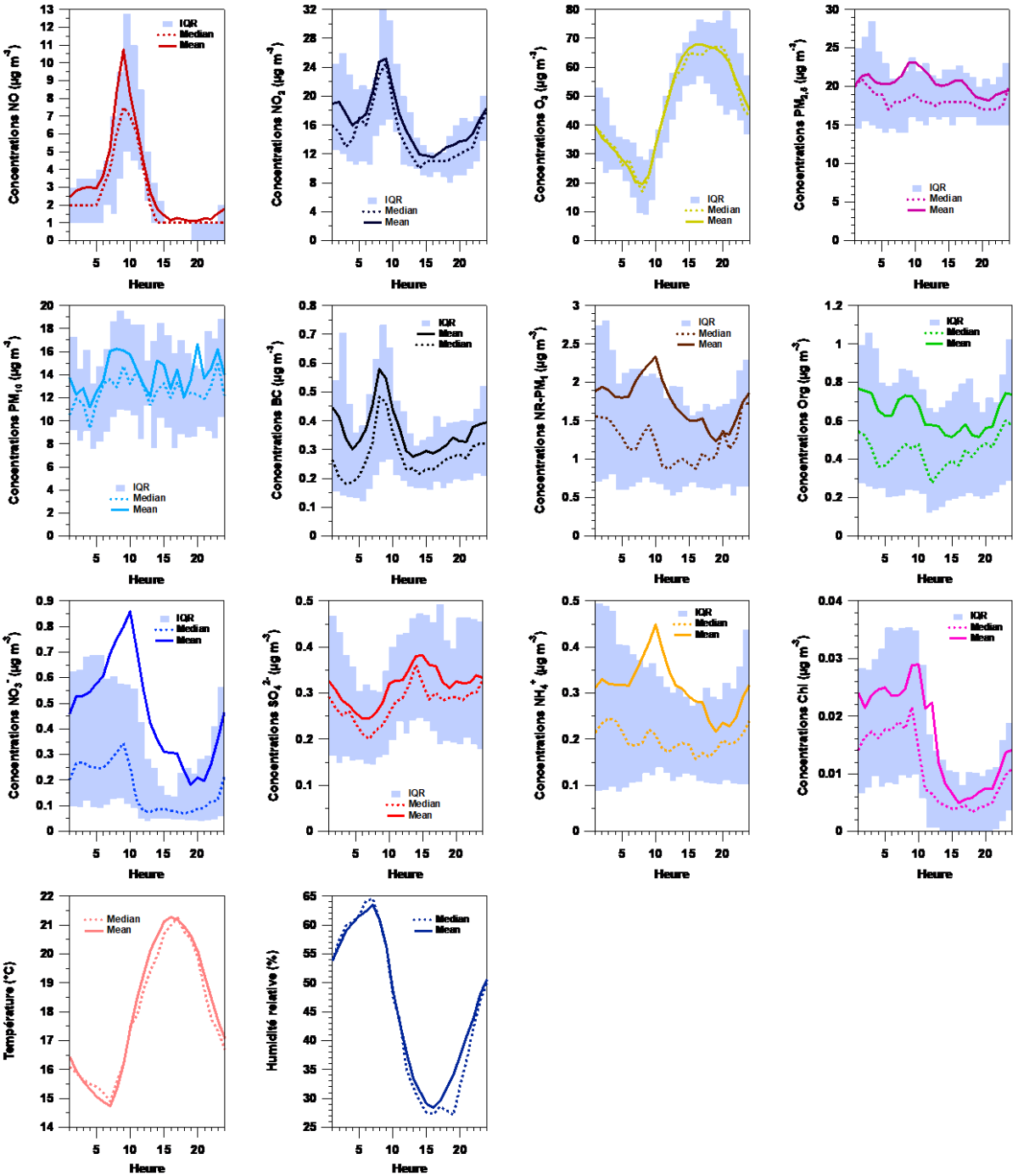
(c)



IQR : écart interquartile (25ème – 75ème percentiles)

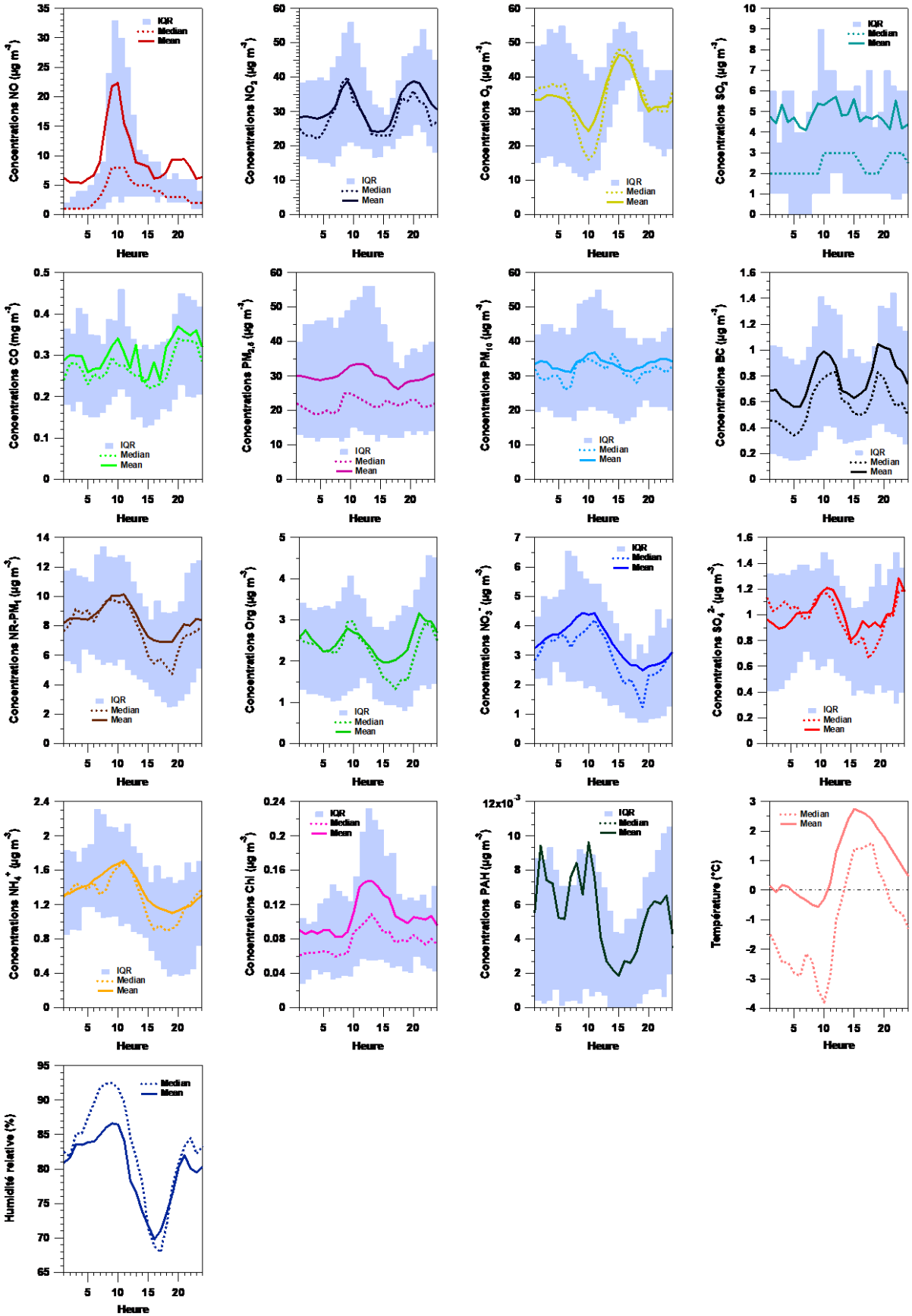
Annexe 15 : Profils journaliers moyens des paramètres météorologiques (T, HR) et des concentrations en polluants gazeux (NO, NO_2, O_3, SO_2 et CO) et particulaires (PM_1, $PM_{2,5}$, PM_{10}) mesurées par les stations ATMO Nord – Pas-de-Calais, en BC (mesurées par l'Aéthalomètre dans les $PM_{2,5}$) et des espèces majeures (Org, NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, Chl et HAP) mesurées dans les aérosols submicroniques non-réfractaires collectés pendant les campagnes de mesures de (a) Douai été et de Grande-Synthe (b) hiver et (c) été

(a)



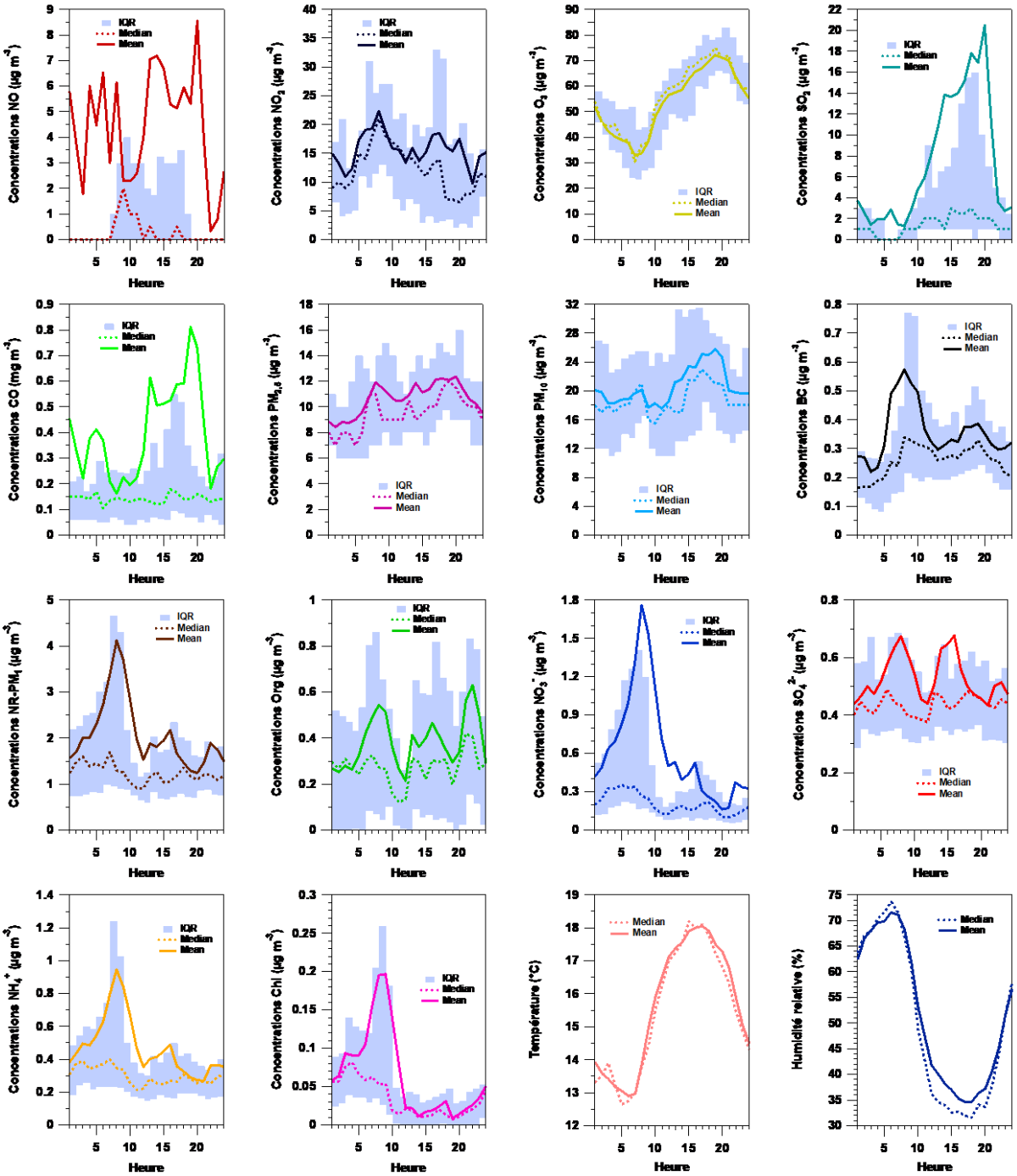
IQR : écart interquartile (25ème – 75ème percentiles)

(b)



IQR : écart interquartile (25ème – 75ème percentiles)

(c)



IQR : écart interquartile (25ème – 75ème percentiles)

Annexe 16 : Supplementary material to

Comparison of aerosols sampled on filters and by online HR-ToF-AMS and Aethalometer: focus on OC, EC, BC and PAH measurements

V. Crenn[1], V. Riffault[1*], I. Fronval[1] and D. Petitprez[2,3]

[1]{Mines Douai, CE, F-59508 Douai, France}

[2]{Université Lille Nord de France, F-59500, Lille, France}

[3]{PC2A, UMR CNRS-Lille1 8522, F-59655, Villeneuve d'Ascq, France}

Correspondence to Véronique Riffault (veronique.riffault@mines-douai.fr)

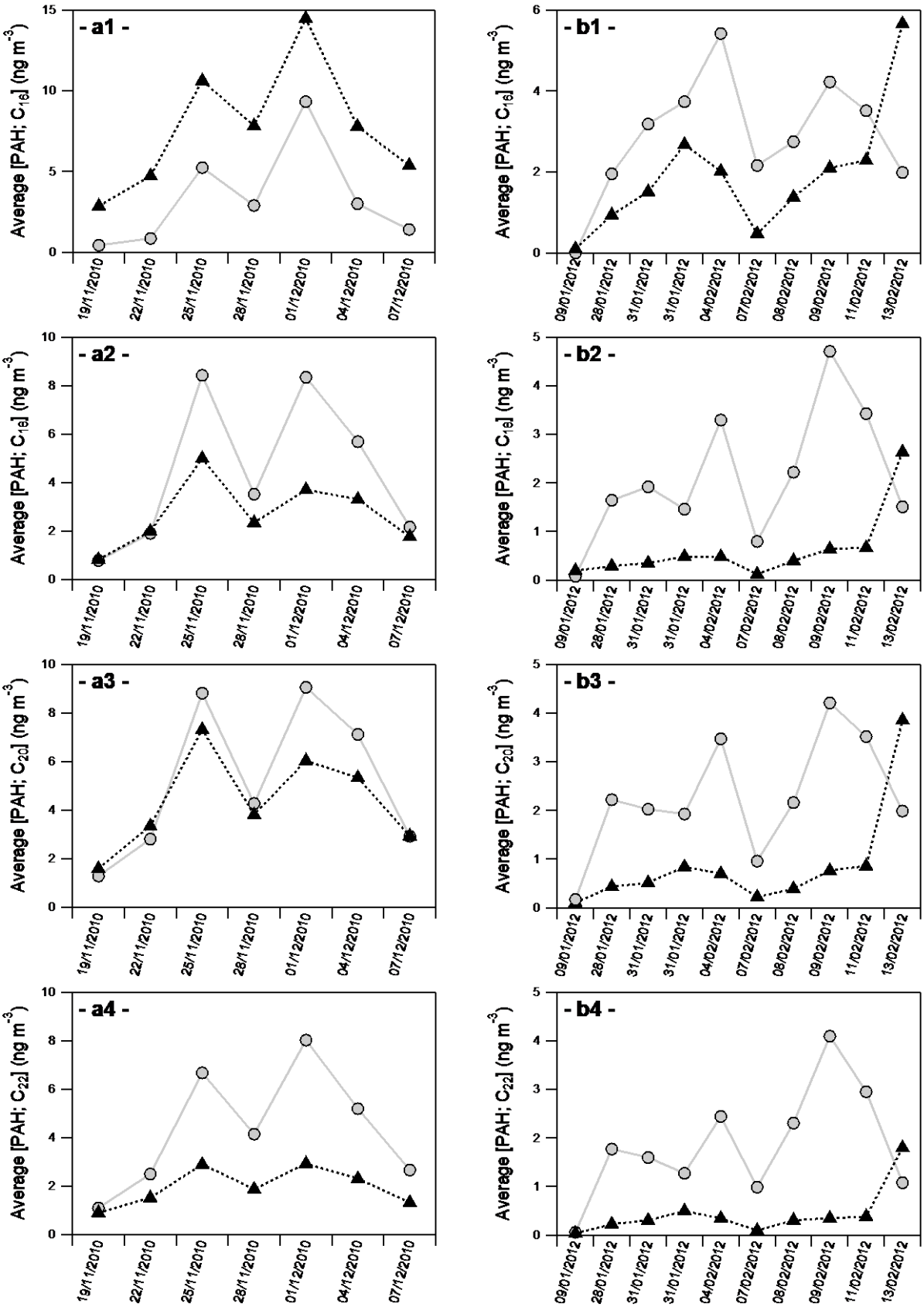


Figure S1. Time series from the winter campaigns performed in (a) DO and (b) GS of the (a1, b1) C_{16}, (a2, b2) C_{18}, (a3, b3) C_{20} and (a4, b4) C_{22} PAH concentrations measured by the AMS (solid triangles) and from daily $PM_{2.5}$ filter samples collected in winter (solid circles). PAH_{AMS} concentrations were averaged over the same sampling time as filters.

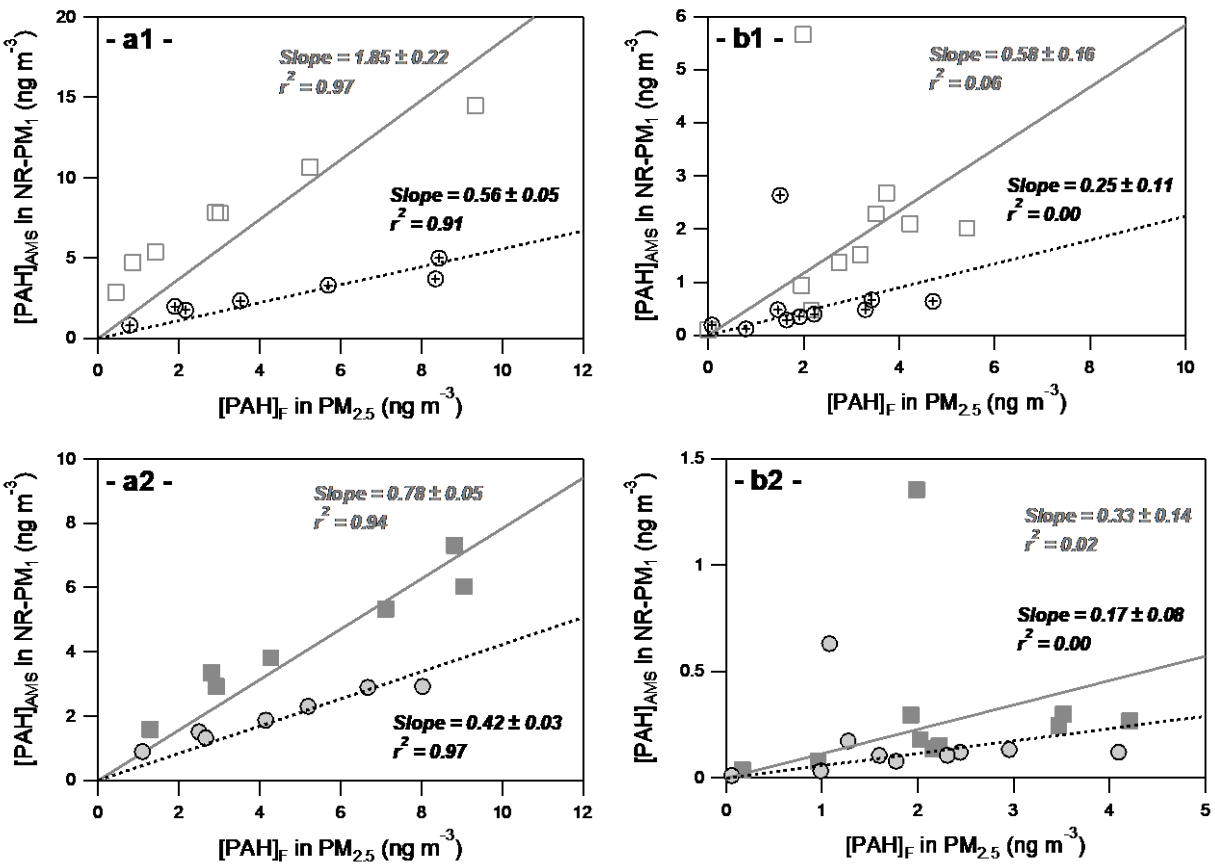


Figure S2: Scatter plots of measurements performed in (a) DO and (b) GS comparing (a1, b1) C_{16} (open squares), C_{18} (open circles), (a2, b2) C_{20} (solid squares) and C_{22} (solid circles) PAH concentrations between both methods. The linear regression fits are forced through zero (slopes are given with a 1σ statistical uncertainty).

Annexe 17 : Définition de la classification hiérarchique et étude de l'influence de différents paramètres agissant sur les modèles pour la détermination des paramètres les plus adaptés à notre base de données.

Définition de classification par nuées dynamiques

La classification par nuées dynamiques est une technique statistique visant à trouver une structure dans une base de données dans le but de séparer en un nombre de clusters (groupes) des éléments possédant des propriétés similaires ou les plus proches possibles. Dans cette étude, la classification par nuées dynamiques a été réalisée par le logiciel SPSS (*Statistical Package for the Social Sciences*, SPSS Inc.) utilisant un algorithme de classification K-means pour grouper les rétro-trajectoires selon leurs coordonnées spatiales (2 dimensions ou plus). Les distances entre les rétro-trajectoires ont été calculées pour minimiser la variance des éléments d'un cluster et maximiser la variance entre groupes avec la méthode de la distance euclidienne :

$$d\left(x_i, x_j\right) = \sum_k \left[\sqrt{\left(x_{ki} - x_{kj}\right)^2 + \left(y_{ki} - y_{kj}\right)^2 + \left(z_{ki} - z_{kj}\right)^2} \right] \qquad \text{[Eq. 1]}$$

où x_k, y_k et z_k sont les coordonnées spatiales des rétro-trajectoires modélisées par les deux modèles : x_i et x_j. Pour chaque rétro-trajectoire de 24 heures, les coordonnées 3D et la pression atmosphérique de chaque point d'arrivée des rétro-trajectoires calculées toutes les heures de la remontée sont enregistrées et utilisés comme données d'entrée standardisées (Y) de la classification :

$$Y = \frac{X - \mu}{\sigma} \qquad \text{[Eq. 2]}$$

avec X la variable de sortie et où μ et σ^2 représentent respectivement la moyenne et la variance. Enfin, le nombre optimal N de clusters a été déterminé en suivant l'évolution du coefficient de détermination (r^2) de la distance des moindres carrés entre clusters, défini comme :

$$r^2 = 1 - \sum_N \frac{\left(\text{within cluster variance}\right)}{\text{(variance of all trajectories)}} \qquad \text{[Eq. 3]}$$

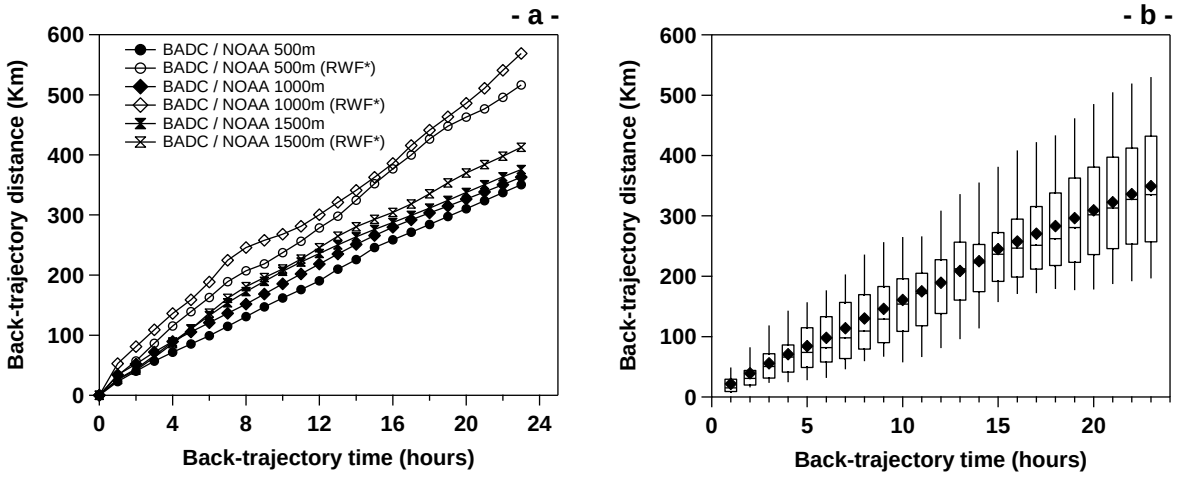
Le nombre optimal de clusters est obtenu quand une brutale décroissance de r^2 est observée (Kalkstein et al., 1987). A l'inverse, deux clusters sont dissociés lorsqu'on observe une augmentation de distance des moindres carrés entre clusters (Cape et al., 2000). De plus, un cluster est défini s'il contient plus de 3% du nombre total de rétro-trajectoires (Cape et al., 2000 ; Morgan et al., 2009 ; Robinson et al., 2011) soit un nombre suffisant d'occurrences pour associer avec certitude un événement à une masse d'air.

Comparaison des modèles et étude de l'influence de différents paramètres agissant sur les modèles pour la détermination des paramètres les plus adaptés à notre base de données

Dans ce paragraphe, l'influence de différents paramètres sur les modèles de la NOAA et BADC a été testée pour déterminer les paramètres les plus adaptés à notre base de données. Parmi ces paramètres, citons la résolution spatiale et temporelle des rétro-trajectoires, les données d'entrée considérées pour la classification hiérarchique ou le nombre optimal de clusters.

- ***Comparaison de la résolution spatiale des rétro-trajectoires entre les deux modèles***

Afin de valider l'origine des masses d'air données par l'analyse des rétro-trajectoires, les différences spatiales des rétro-trajectoires modélisées par les deux modèles toutes les 6 heures ont été comparées sur une période d'une semaine de campagne (01/12 au 07/12/2010). L'écart entre les rétro-trajectoires générées dans des conditions identiques a été suivi toutes les heures de la remontée (24 h) pour des masses d'air finissant à 500, 1000 et 1500 m d'altitude sur le site récepteur (Figure A1a). Pour le modèle BADC, l'utilisation des données de vents brutes et réanalysées a été testée. Les résultats ont montré une augmentation linéaire de la distance pendant la remontée quelles que soient les conditions avec un écart minimal obtenu entre les rétro-trajectoires NOAA/BADC utilisant des données de vents réanalysées et finissant à 500 m d'altitude sur le site récepteur. Une différence d'environ 300 km a été observée après 24 heures soulignant le bon accord des modèles (robustesse) sur l'origine des masses d'air (Figure A1b). Ces résultats sont cohérents avec l'étude de Cabello et al. (2008) qui ont montré que les différences spatiales des rétro-trajectoires augmentaient linéairement jusqu'à 48 h puis davantage pour 72 h de remontée. Aussi, nous avons opté pour des rétro-trajectoires de 24 h de remontée finissant à 500 m d'altitude sur le site récepteur afin de limiter les incertitudes de l'origine des masses d'air ce qui a été considéré comme suffisant par Wang et al. (2010) pour déterminer avec une probabilité assez forte les transports atmosphériques et les sources d'émissions à l'échelle régionale.



RWF* : Données de vents réanalysées (*Reanalyzed Wind Fields)*

Figure A1 : Différence de distance spatiale des rétro-trajectoires générées par les modèles BADC et NOAA (24 h de remontée) en fontion des heures de remontée pour des masses d'air arrivant sur le site récepteur (a) aux altitudes de 500, 1000 et 1500 m et (b) évolution de la distance spatiale moyenne, médiane et écart interquartile entre les rétro-trajectoires BADC/NOAA à partir des données de données de vents réanalysées et pour des masses d'air finissant à 500 m d'altitude.

- ***Comparaison de la résolution temporelle des rétro-trajectoires entre les deux modèles***

Une autre étude a consisté à déterminer le meilleur pas de temps entre deux rétro-trajectoires successives. Les rétro-trajectoires ont été générées toutes les 2 et 6 heures par les deux modèles. La concordance des directions moyennes des rétro-trajectoires pour un nombre de clusters compris entre 2 et 5 a été testée (Figure A2). Le nombre de rétro-trajectoires et la fréquence relative pour chaque cluster obtenu avec les deux modèles sont récapitulées Tableau A1. De manière générale, l'origine des masses d'air n'a pas clairement été identifiée pour un nombre de clusters supérieur à 4 avec des directions moyennes très différentes entre les pas de temps et les modèles. Au-delà de cette valeur, l'origine des rétro-trajectoires obtenues avec les deux pas de temps s'est révélée incertaine en raison du faible nombre de rétro-trajectoires associées aux clusters. Le modèle BADC a montré une meilleure similitude des rétro-trajectoires entre les deux résolutions temporelles, notamment pour un nombre inférieur à 5 clusters. Cependant, aucune information supplémentaire sur la présence d'épisodes spécifiques n'a été fournie pour les rétro-trajectoires modélisées toutes les 2 heures. Malgré une légère interpolation entre les rétro-trajectoires 2 et 6 heures générées par le modèle BADC, celui-ci apparaît plus robuste que le modèle du NOAA quelque soit le nombre considéré de clusters. Ce modèle a donc été retenu.

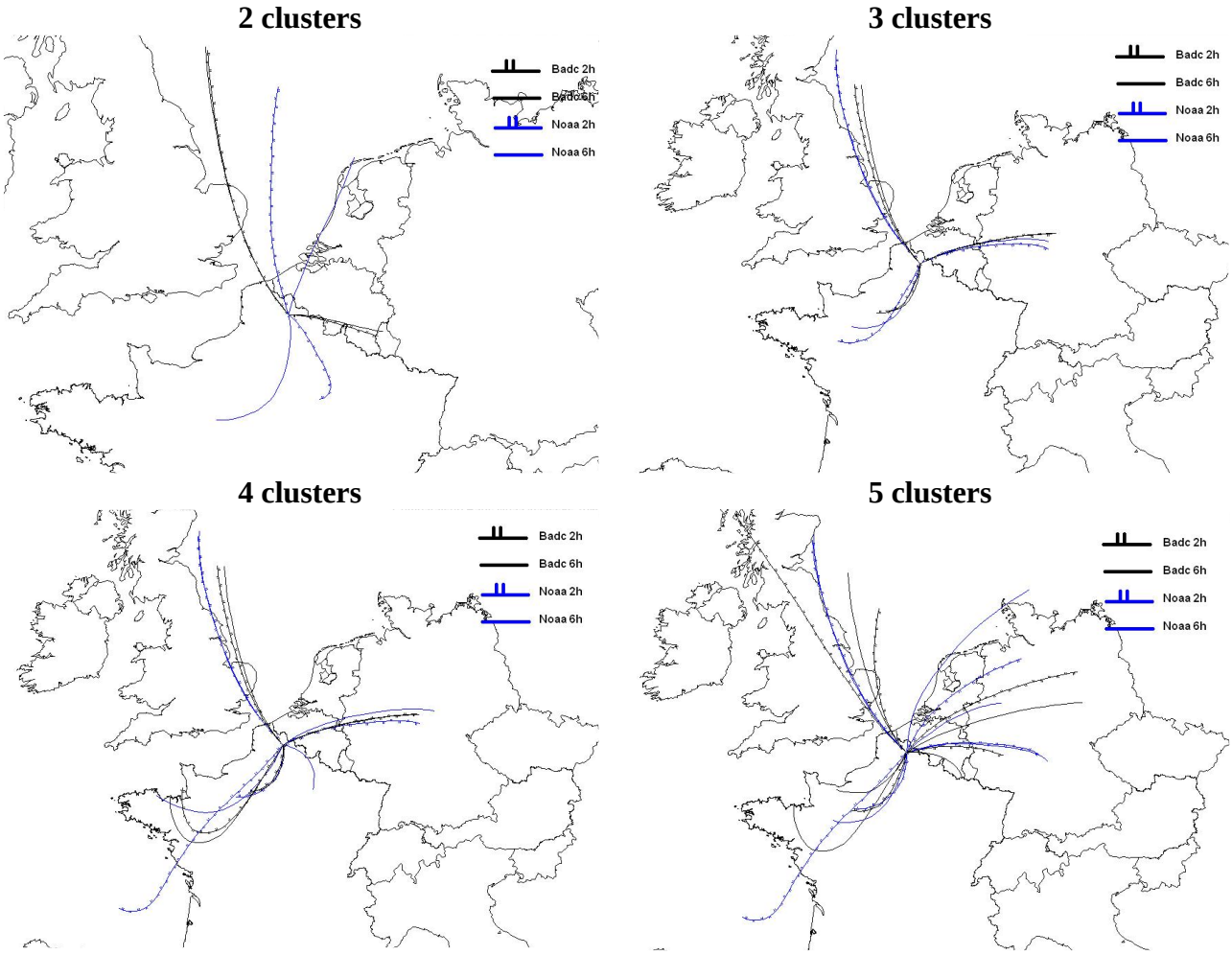


Figure A2 : Comparaison des directions moyennes des rétro-trajectoires de chaque cluster générées toutes les 2 et 6 heures par les modèles du NOAA et du BADC pour un nombre de clusters compris entre 2 et 5

Tableau A1 : Récapitulatif du nombre et de la fréquence relative des retro-trajectoires générées par les modèles NOAA et BADC toutes les 2 et 6h pour un nombre de clusters compris entre 2 et 5.

Model	Clusters	Cluster 1	Cluster 2	Cluster 3	Cluster 4	Cluster 5	Total BT
NOAA 6 h-BT	2	61 (70%)	26 (30%)				87/87 (100%)
	3	24 (28%)	22 (25%)	41 (47%)			
	4	20 (23%)	12 (14%)	31 (36%)	24 (28%)		
	5	17 (20%)	21 (24%)	23 (26%)	22 (25%)	4 (5%)	
NOAA 2 h-BT	2	127 (48%)	136 (52%)				263/265 (99%)
	3	77 (29%)	114 (43%)	72 (27%)			
	4	15 (6%)	68 (26%)	76 (29%)	104 (40%)		
	5	79 (30%)	71 (27%)	63 (24%)	15 (6%)	35 (13%)	
BADC 6 h-BT	2	25 (30%)	58 (70%)				83/87 (95%)
	3	32 (39%)	28 (34%)	23 (28%)			
	4	23 (28%)	32 (39%)	26 (31%)	2 (2%)		
	5	2 (2%)	19 (23%)	24 (29%)	23 (28%)	15 (18%)	
BADC 2 h-BT	2	78 (31%)	175 (69%)				253/265 (95%)
	3	103 (41%)	68 (27%)	82 (32%)			
	4	78 (31%)	7 (3%)	100 (40%)	68 (27%)		
	5	36 (14%)	63 (25%)	82 (32%)	21 (8%)	51 (20%)	

BT : rétro-trajectoires (*Back trajectories*)

- ***Détermination du nombre optimal de clusters et optimisation des paramètres utilisés pour la classification des masses d'air***

Trois différentes classifications ont été testées pour un nombre de clusters variant de 3 à 4 dans le but d'évaluer la potentielle influence des paramètres utilisés comme données d'entrée du modèle sur la distribution des rétro-trajectoires dans les clusters et leur capacité à modifier la répartition des rétro-trajectoires dans les clusters. La classification (A) a pris en compte les paramètres latitude et longitude. La classification (B) a ajouté la variable altitude à A. La classification C a consisté à ajouter à B les concentrations en polluants. La Figure A3 montre la comparaison des directions moyenne et la fréquence de chaque cluster (nombre de clusters variant de 3 à 4) associé aux rétro-trajectoires arrivant sur Douai pendant la campagne hivernale pour les 3 classifications testées (A, B et C). Ces classifications ont été réalisées en utilisant les deux modèles cités (NOAA et BADC). La classification A n'a pas été suffisamment discriminante avec l'augmentation du nombre de facteurs mettant en évidence la nécessité de prendre en compte d'autres paramètres dans la classification. L'addition des concentrations en polluants a introduit de fortes contraintes sur la classification conduisant au rejet de la classification C. Pour ces raisons, la classification B a été retenue pour l'étude avec un nombre optimal de 3 clusters.

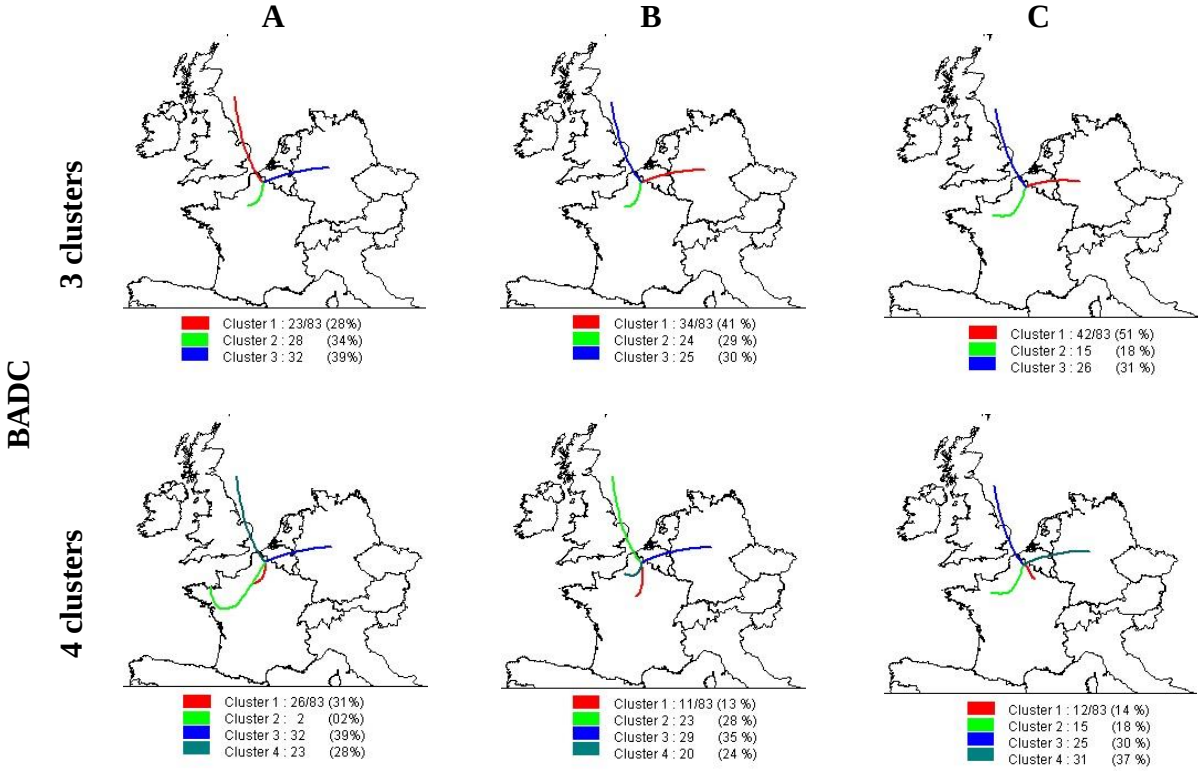
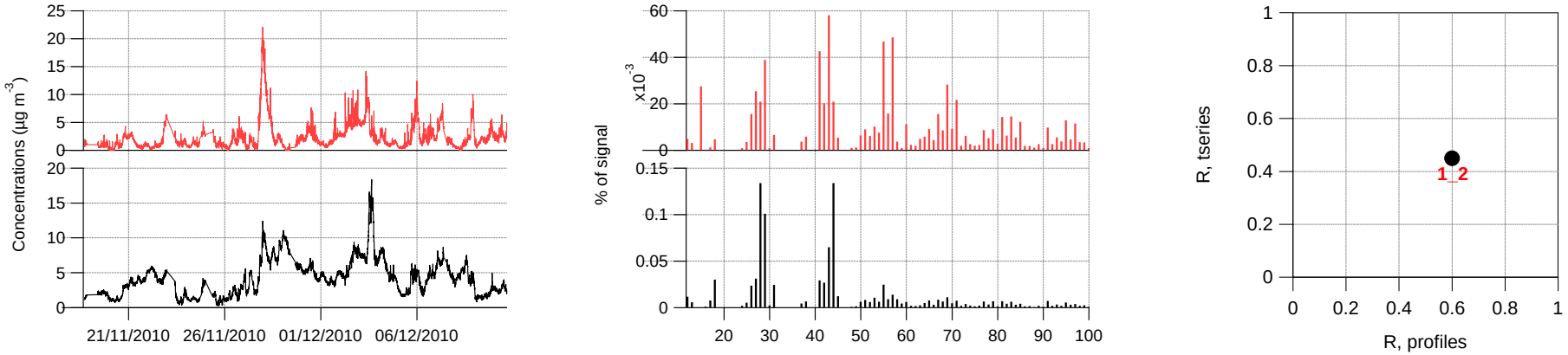


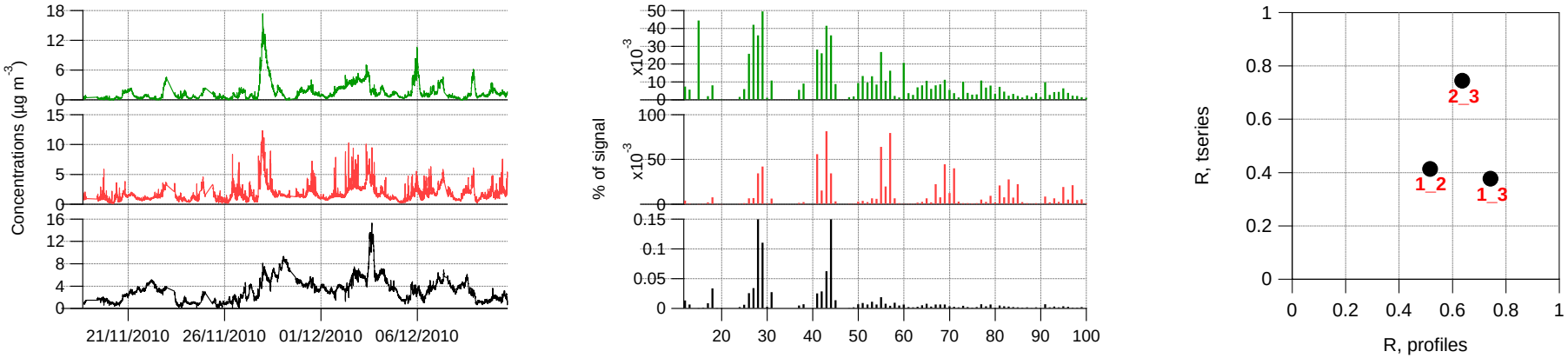
Figure A3 . Comparaison de la direction moyenne et de la fréquence de chaque cluster associées aux rétro-trajectoires modélisées par le BADC arrivant sur Douai et regroupées selon les classifications A, B et C et pour un nombre de 3 à 4 clusters.

Annexe 18 (1/3) : Récapitulatif des séries temporelles (gauche) et des spectres de masses moyens (milieu) de chaque facteur identifié par l'approche PMF à la masse des aérosols organiques en hiver à Douai pour des solutions comprises entre 2 et 5 facteurs (a à d). Les corrélations (R : coefficient de Pearson) entre les spectres de masse (*profiles)* et les séries temporelles (*tseries*) de chaque paire de facteurs sont également présentées (droite). Les solutions ont été obtenues pour des valeurs de F_{PEAK} correspondant à un ratio Q/Q_{exp} minimum. Pour faciliter la lecture, seules les masses inférieures à 100 sont représentées graphiquement.

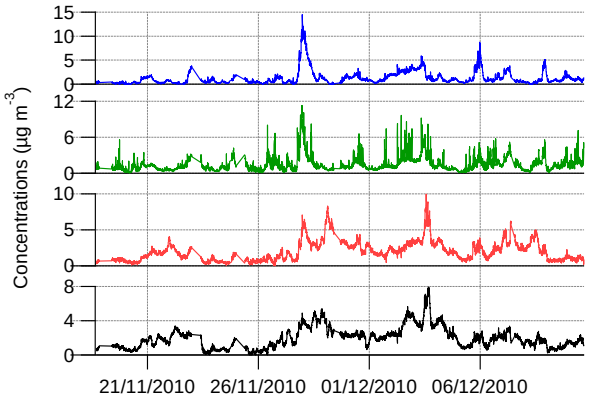
(a) Solution à 2 facteurs (F_{PEAK} = 0 ; Q/Q_{exp} = 3,50)

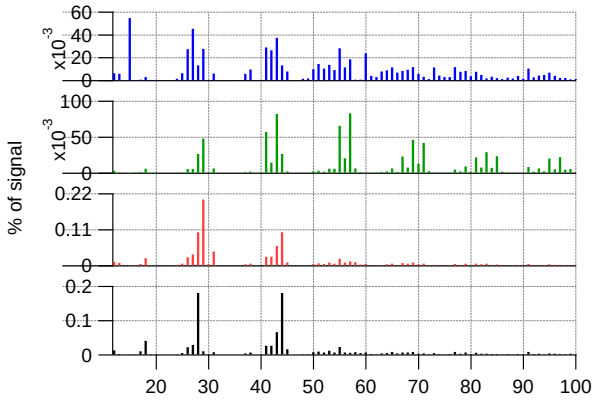


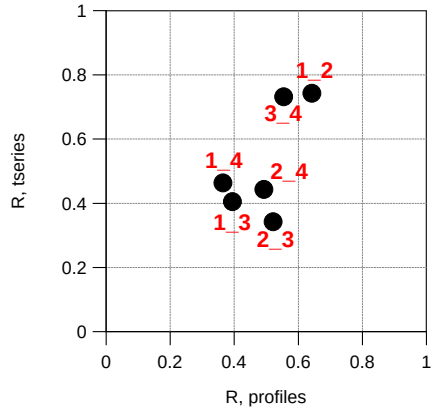
(b) Solution à 3 facteurs (F_{PEAK} = 0 ; Q/Q_{exp} = 2,24)



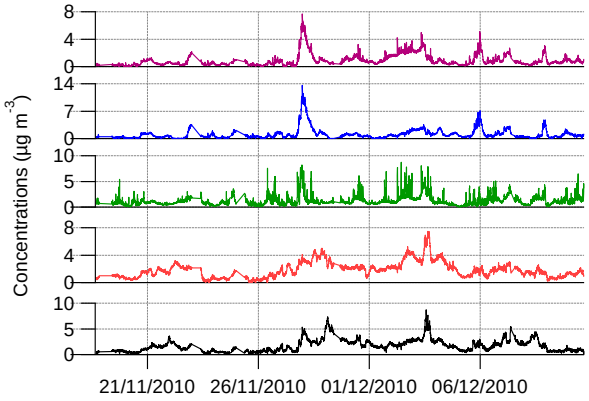
(c) Solution à 4 facteurs (F_{PEAK} = 0 ; Q/Q_{exp} = 2,06)

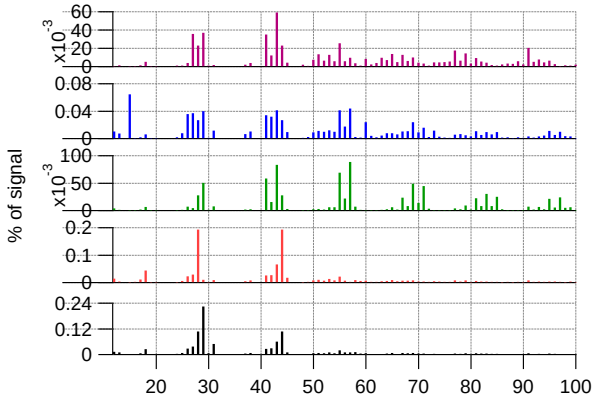


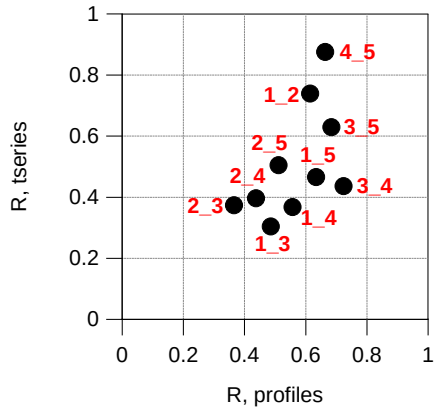




(d) Solution à 5 facteurs (F_{PEAK} = 0 ; Q/Q_{exp} = 1,85)

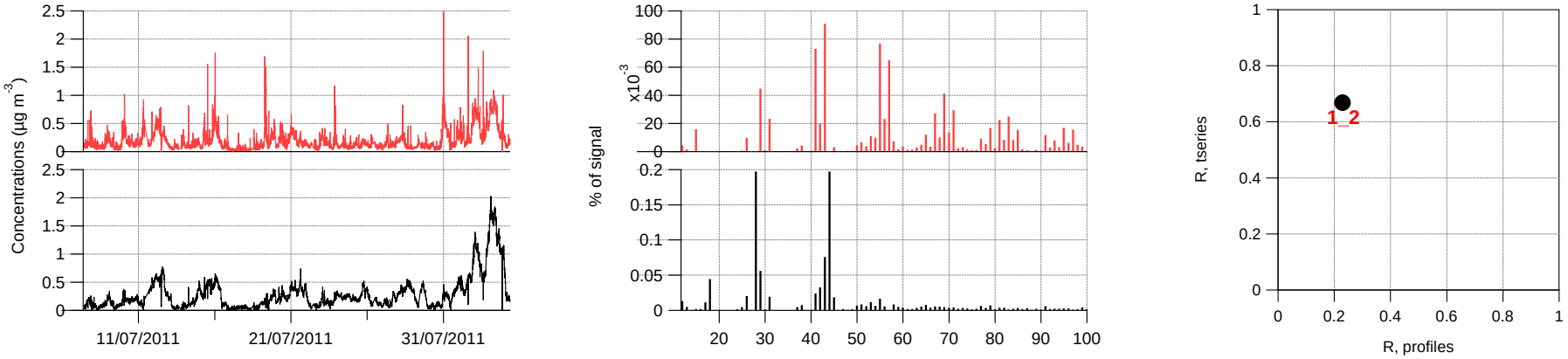




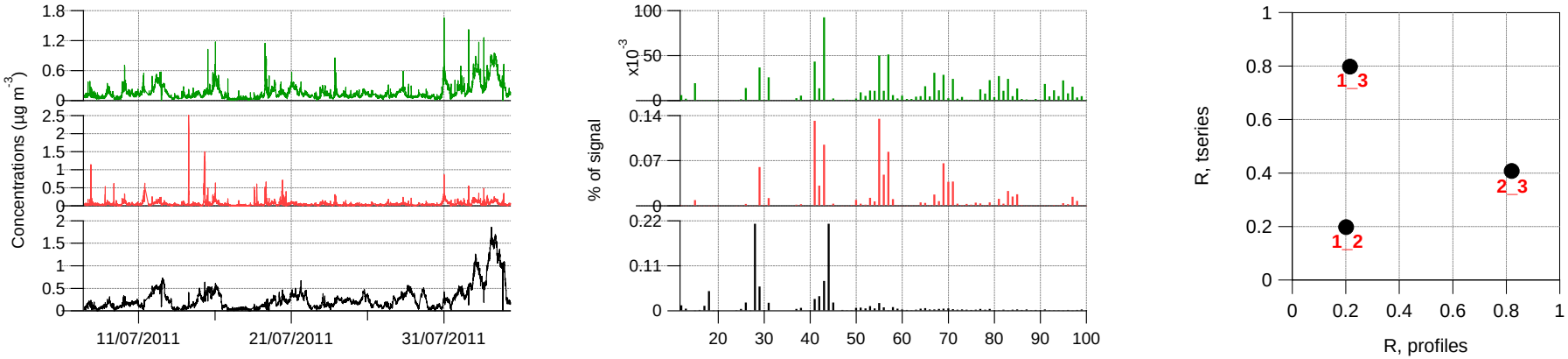


Annexe 18 (2/3) : : Récapitulatif des séries temporelles (gauche) et des spectres de masses moyens (milieu) de chaque facteur identifié par l'approche PMF à la masse des aérosols organiques en été à Douai pour des solutions comprises entre 2 et 5 facteurs (a à d). Les corrélations (R : coefficient de Pearson) entre les spectres de masse (*profiles)* et les séries temporelles (*tseries*) de chaque paire de facteurs sont également présentées (droite). Les solutions ont été obtenues pour des valeurs de F_{PEAK} correspondant à un ratio Q/Q_{exp} minimum. Pour faciliter la lecture, seules les masses inférieures à 100 sont représentées graphiquement.

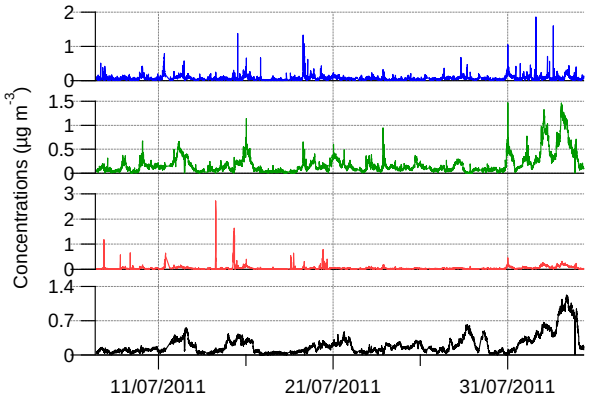
(a) Solution à 2 facteurs (F_{PEAK} = 0,2 ; Q/Q_{exp} = 1,96)

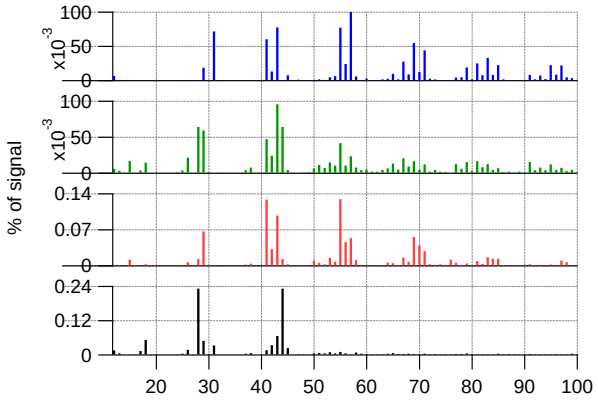


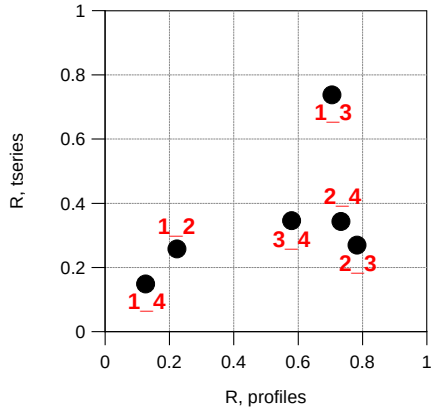
(b) Solution à 3 facteurs (F_{PEAK} = 0,6 ; Q/Q_{exp} = 1,85)



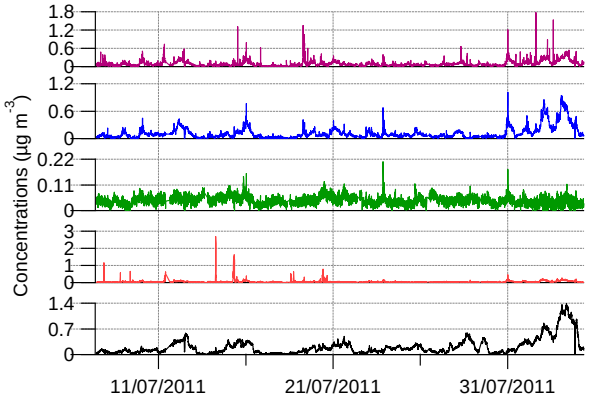
(c) Solution à 4 facteurs (F_{PEAK} = 0 ; Q/Q_{exp} = 1,76)

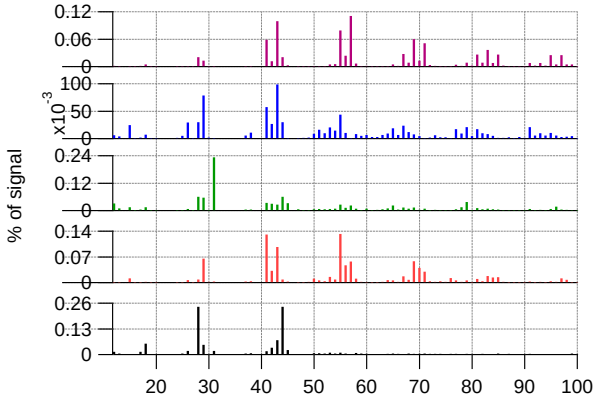


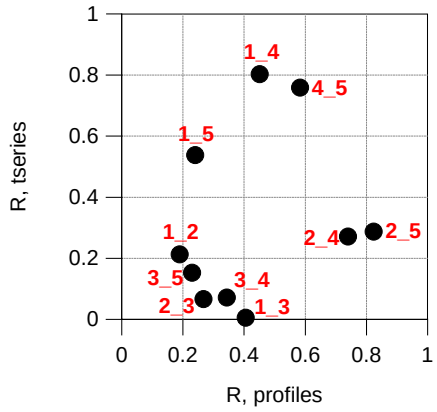




(d) Solution à 5 facteurs (F_{PEAK} = 0 ; Q/Q_{exp} = 1,68)

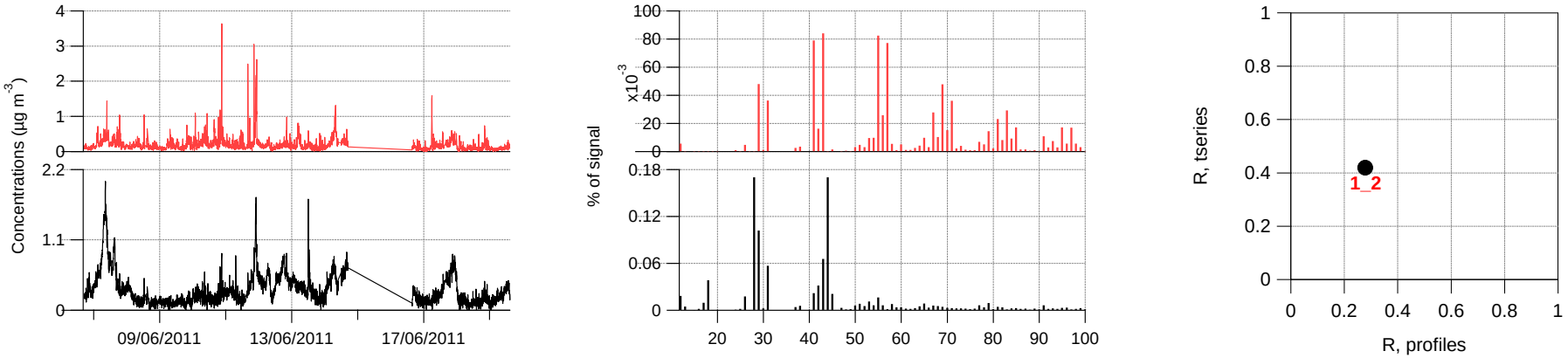




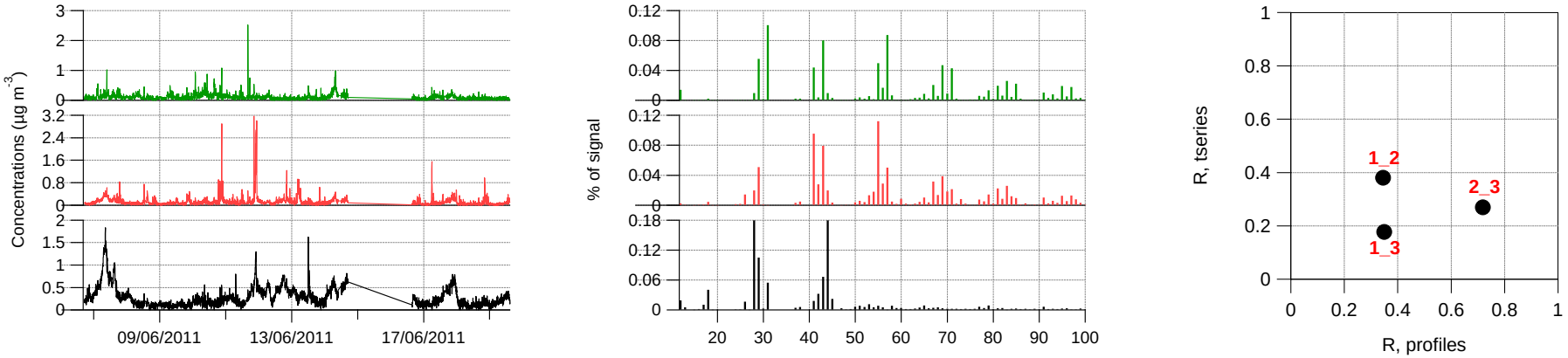


Annexe 18 (3/3) : : Récapitulatif des séries temporelles (gauche) et des spectres de masses moyens (milieu) de chaque facteur identifié par l'approche PMF à la masse des aérosols organiques en été à Grande-Synthe pour des solutions comprises entre 2 et 5 facteurs (a à d). Les corrélations (R : coefficient de Pearson) entre les spectres de masse (*profiles)* et les séries temporelles (*tseries*) de chaque paire de facteurs sont également présentées (droite). Les solutions ont été obtenues pour des valeurs de F_{PEAK} correspondant à un ratio Q/Q_{exp} minimum. Pour faciliter la lecture, seules les masses inférieures à 100 sont représentées graphiquement.

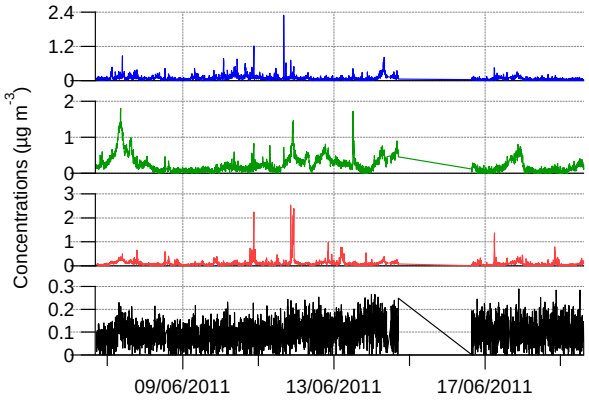
(a) Solution à 2 facteurs (F_{PEAK} = 0 ; Q/Q_{exp} = 2,20)

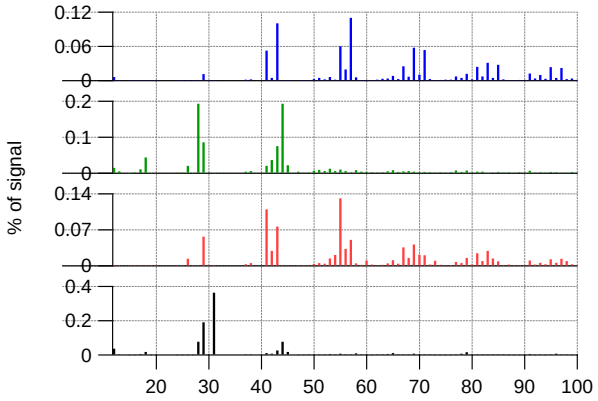


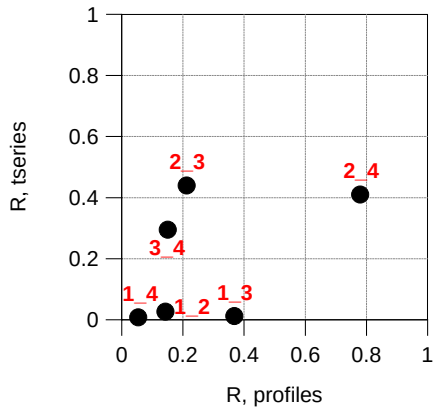
(b) Solution à 3 facteurs (F_{PEAK} = 0 ; Q/Q_{exp} = 2,16)



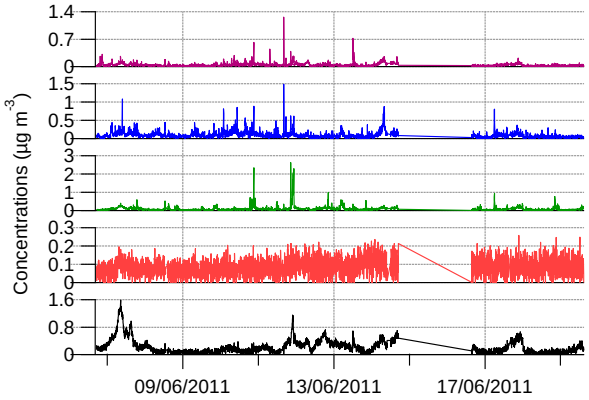
(c) Solution à 4 facteurs (FPEAK = 0 ; Q/Qexp = 2,13)

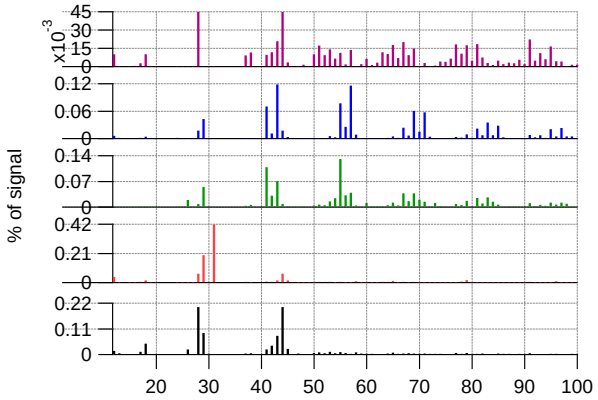


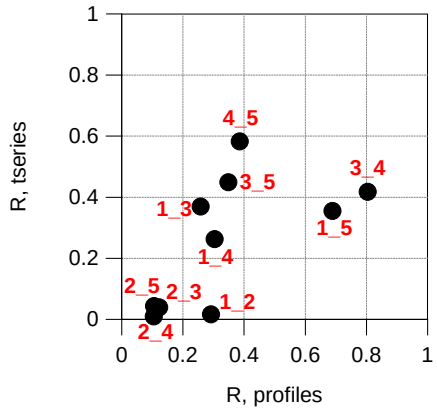




(d) Solution à 5 facteurs (FPEAK = 0 ; Q/Qexp = 2,10)







Annexe 19 : Comparaison des solutions entre 2 et 6 facteurs obtenues par le modèle PMF2 US-EPA et le module PET (utilisant également l'algorithme PMF2, Ulbrich *et al.*, 2009) par le calcul des coefficients de détermination des (a) profils des spectres de masse et (b) des profils temporels des facteurs obtenus par les deux modèles à partir des données hivernales de Grande-Synthe.

- a - **PET**

PMF2 US-EPA

r^2	F1	F2
F1	**1,00**	0,17
F2	0,19	**1,00**

r^2	F1	F2	F3
F1	**0,99**	0,08	0,30
F2	0,14	**0,99**	0,10
F3	0,29	0,09	**0,98**

r^2	F1	F2	F3	F4
F1	0,09	**0,99**	0,36	0,00
F2	**1,00**	0,12	0,42	0,55
F3	0,50	0,58	**0,96**	0,06
F4	0,65	0,00	0,11	**0,84**

r^2	F1	F2	F3	F4	F5
F1	0,62	**1,00**	0,05	0,03	0,04
F2	0,51	0,07	0,34	**0,97**	0,25
F3	**0,72**	0,09	0,29	0,59	0,50
F4	0,45	0,14	0,01	0,27	0,64
F5	0,24	0,07	**0,98**	0,30	0,00

r^2	F1	F2	F3	F4	F5	F6
F1	0,85	0,44	0,49	0,39	**0,78**	0,03
F2	0,37	0,32	0,30	0,23	**0,80**	0,00
F3	**0,92**	0,20	0,17	0,12	**0,77**	0,14
F4	0,00	0,00	0,35	0,00	0,00	0,00
F5	0,28	0,05	0,28	**1,00**	0,17	0,01
F6	0,19	**1,00**	0,41	0,04	0,41	0,00

- b - **PET**

PMF2 US-EPA

r^2	F1	F2
F1	**1,00**	0,32
F2	0,36	**1,00**

r^2	F1	F2	F3
F1	**0,93**	0,22	0,57
F2	0,47	**0,97**	0,36
F3	0,58	0,38	**0,83**

r^2	F1	F2	F3	F4
F1	0,21	**0,90**	0,19	0,19
F2	**0,98**	0,16	0,10	0,12
F3	0,20	0,53	**1,00**	0,45
F4	0,19	0,30	0,62	**0,95**

r^2	F1	F2	F3	F4	F5
F1	0,67	**0,94**	0,19	0,27	0,12
F2	0,24	0,32	0,50	**1,00**	0,36
F3	**0,97**	0,34	0,11	0,11	0,03
F4	0,03	0,21	0,23	0,43	**0,95**
F5	0,15	0,26	**1,00**	0,56	0,25

r^2	F1	F2	F3	F4	F5	F6
F1	0,52	0,18	**0,91**	0,35	0,66	0,13
F2	0,10	0,02	**0,71**	0,50	**0,99**	0,25
F3	0,38	0,16	0,03	0,03	0,09	0,02
F4	0,00	0,00	0,05	0,02	0,03	**0,72**
F5	0,05	0,04	0,29	**0,96**	0,32	0,13
F6	0,41	**0,99**	0,23	0,02	0,03	0,05

$r^2 > 0,90$; $r^2 > 0,70$

Annexe 20 : Liste des fragments utilisés pour l'analyse PMF HR des campagnes hivernales de Douai et de Grande-Synthe

Formule chimique	Masse molaire (g mol^{-1})	Formule chimique	Masse molaire (g mol^{-1})	Formule chimique	Masse molaire (g mol^{-1})	Formule chimique	Masse molaire (g mol^{-1})
C	12,0000	C_2H_5O	45,0340	C_5H_6	66,0470	C_6H_{10}	82,0782
CH	13,0078	CH_3O_2	47,0133	C_4H_3O	67,0184	$C_4H_3O_2$	83,0133
CH_2	14,0156	C_4H	49,0078	C_5H_7	67,0548	C_5H_7O	83,0497
CH_3	15,0235	C_4H_2	50,0157	C_4H_4O	68,0262	C_6H_{11}	83,0861
C_2H	25,0078	C_4H_3	51,0235	C_5H_8	68,0626	$C_4H_4O_2$	84,0211
C_2H_2	26,0156	C_4H_4	52,0313	C_3HO_2	68,9977	C_5H_8O	84,0575
CHN	27,0109	C_3HO	53,0027	C_4H_5O	69,0340	C_6H_{12}	84,0939
C_2H_3	27,0235	C_4H_5	53,0391	C_5H_9	69,0704	$C_4H_5O_2$	85,0290
CHO	29,0027	C_3H_2O	54,0106	C_4H_6O	70,0419	C_6H_{13}	85,1017
C_2H_5	29,0391	C_4H_6	54,0470	C_5H_{10}	70,0782	$C_4H_7O_2$	87,0446
CH_2O	30,0106	C_3H_3O	55,0184	$C_3H_3O_2$	71,0133	C_7H_5	89,0391
CH_3O	31,0184	C_4H_7	55,0548	C_4H_7O	71,0497	C_7H_6	90,0470
C_3H	37,0078	C_3H_4O	56,0262	C_5H_{11}	71,0861	C_7H_7	91,0548
C_3H_2	38,0157	C_4H_8	56,0626	$C_3H_4O_2$*	72,0211	C_7H_8	92,0626
C_3H_3	39,0235	C_3H_5O	57,0340	$C_3H_5O_2$	73,0290	C_7H_9	93,0704
C_3H_4	40,0313	C_4H_9	57,0704	C_6H_3	75,0235	C_6H_6O	94,0419
C_2HO	41,0027	$C_2H_2O_2$	58,0055	C_6H_4	76,0313	C_7H_{10}	94,0782
C_3H_5	41,0391	C_3H_6O	58,0419	C_6H_5	77,0391	$C_5H_3O_2$	95,0133
C_2H_2O	42,0106	$C_2H_3O_2$	59,0133	C_6H_6	78,0470	C_6H_7O	95,0497
C_2H_4N	42,0344	C_3H_7O	59,0497	C_6H_7	79,0548	C_7H_{11}	95,0861
C_3H_6	42,0470	$C_2H_4O_2$	60,0211	C_5H_4O	80,0262	$C_5H_4O_2$	96,0211
C_2H_3O	43,0184	$C_2H_5O_2$	61,0289	C_6H_8	80,0626	C_7H_{12}	96,0939
C_3H_7	43,0548	C_5H_2	62,0157	C_5H_5O	81,0340	$C_5H_5O_2$	97,0290
CO_2	43,9898	C_5H_3	63,0235	C_6H_9	81,0704	C_7H_{13}	97,1017
C_2H_4O	44,0262	C_5H_5	65,0391	C_5H_6O	82,0419	$C_5H_6O_2$	98,0368
CHO_2	44,9977						

* fragment non utilisé pour l'analyse PMF Douai hiver (signal trop faible)

Annexe 21 (1/4) : Récapitulatif des contributions moyennes de chaque facteur identifié par l'approche PMF à la masse des aérosols organiques en hiver à Douai pour des solutions comprises entre 2 et 5 facteurs ainsi que des corrélations obtenues entre les spectres de masses de ces facteurs et les spectres de masses de référence.

Nb facteurs	**2**		**3**			**4**				**5**				
Valeur de F_{PEAK} pour Q/Q_{exp} min	**0**		**0**			**0**				**0**				
Facteur	**F1**	**F2**	**F1**	**F2**	**F3**	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**
Interprétation	**OOA**	**HOA**	**OOA**	**HOA**	**BBOA**	**'OOA'**	**'OOA'**	**HOA**	**BBOA**	**'OOA'**	**'OOA'**	**'HOA'**	**'BBOA'**	**?**
Contribution moyenne du facteur par rapport à OA	63,4%	35,5%	50,0%	26,5%	23,0%	29,4%	30,4%	21,4%	18,6%	25,6%	27,3%	17,7%	16,0%	13,2%
Corrélations avec les spectres de masse de référence (r^2) ‡														
HOA														
A_DEC_Q_001_HOA_Pittsburgh	0,22	**0,88**	0,15	**0,91**	0,41	0,11	0,18	**0,91**	0,41	0,15	0,09	**0,90**	0,54	0,58
A_DEC_Q_005_HOA	0,12	0,70	0,08	**0,81**	0,24	0,05	0,11	**0,83**	0,24	0,09	0,04	**0,83**	0,39	0,38
A_DEC_Q_010_HOA	0,10	0,79	0,05	**0,85**	0,28	0,05	0,07	**0,87**	0,33	0,06	0,04	**0,87**	0,45	0,46
A_DEC_Q_012_PittsHOA	0,37	**0,91**	0,29	**0,87**	0,55	0,23	0,28	**0,86**	0,50	0,24	0,20	0,85	0,62	0,68
A_DEC_Q_015_HOA_avg	0,27	**0,90**	0,19	**0,94**	0,44	0,16	0,20	**0,94**	0,42	0,17	0,13	**0,93**	0,57	0,59
BBOA														
A_DEC_Q_006_Wood_Burning	0,30	0,39	0,28	0,17	0,65	0,07	0,52	0,17	0,57	0,52	0,06	0,17	0,57	0,29
A_DEC_Q_011_Wood_Burning	0,48	0,55	0,45	0,36	0,72	0,16	0,70	0,36	0,54	0,69	0,15	0,35	0,56	0,56
A_DEC_Q_019_BBOA_avg	0,59	**0,80**	0,53	0,57	**0,84**	0,27	0,60	0,56	0,68	0,57	0,25	0,56	0,77	0,64
L_STD_Q_005_Levoglucosan	0,39	0,40	0,37	0,22	0,61	0,10	0,64	0,23	0,46	0,65	0,09	0,23	0,51	0,33
L_STD_V_098_Levoglucosan	0,42	0,29	0,41	0,18	0,46	0,16	0,52	0,17	0,31	0,52	0,15	0,18	0,37	0,23
S_Q_002_Beech_Org	0,40	0,42	0,37	0,34	0,46	0,31	0,32	0,32	0,34	0,30	0,30	0,31	0,41	0,36
S_Q_003_Oak_Org	0,32	0,71	0,28	0,46	0,75	0,12	0,42	0,46	0,72	0,40	0,10	0,45	0,67	0,69
S_Q_007_Beech_Flame	0,40	0,79	0,34	0,69	0,62	0,22	0,39	0,68	0,54	0,36	0,20	0,67	0,65	0,59
S_Q_008_Beech_Smoldering	0,28	0,05	0,29	0,06	0,10	0,34	0,15	0,04	0,03	0,14	0,34	0,04	0,06	0,06
S_Q_009_Chestnut_Flame	0,41	0,45	0,38	0,25	0,68	0,22	0,45	0,24	0,58	0,44	0,21	0,24	0,62	0,35
S_Q_010_Chestnut_Smoldering	0,44	0,53	0,41	0,31	0,74	0,19	0,57	0,30	0,62	0,58	0,17	0,30	0,66	0,43
S_Q_011_Fir_Flame	0,44	0,69	0,39	0,56	0,64	0,24	0,45	0,55	0,53	0,43	0,23	0,54	0,63	0,54
S_Q_012_Fir_Smoldering	0,29	0,05	0,29	0,06	0,11	0,35	0,14	0,05	0,03	0,14	0,35	0,05	0,06	0,07
S_Q_013_Larch_Flame	0,48	0,59	0,44	0,42	0,70	0,25	0,53	0,41	0,56	0,51	0,24	0,40	0,59	0,57
S_Q_014_Larch_Smoldering	0,39	0,44	0,35	0,36	0,47	0,32	0,28	0,33	0,37	0,26	0,31	0,33	0,43	0,38
S_Q_015_Oak_Flame	0,44	0,58	0,41	0,36	0,76	0,20	0,54	0,35	0,64	0,52	0,19	0,35	0,67	0,50
S_Q_016_Oak_Smoldering	0,42	0,18	0,42	0,14	0,31	0,35	0,34	0,12	0,16	0,33	0,35	0,12	0,22	0,17

OOA														
A_DEC_Q_002_OOA_Pittsburgh	0,73	0,29	0,74	0,19	0,55	0,63	0,53	0,16	0,32	0,51	0,62	0,16	0,36	0,35
A_DEC_Q_009_OOA	0,50	0,27	0,49	0,22,	0,40	0,37	0,45	0,20	0,22	0,44	0,36	0,19	0,27	0,31
A_DEC_Q_016_OOA_avg	0,70	0,29	0,70	0,24	0,43	0,72	0,43	0,21	0,24	0,40	0,71	0,20	0,29	0,34
A_DEC_C_021_Organic_Org	**0,98**	0,29	0,29	0,24	0,64	**0,80**	**0,83**	0,20	0,27	**0,81**	0,77	0,20	0,37	0,41
A_DEC_C_025_Organic	**0,93**	0,30	0,71	0,22	0,61	0,65	**0,81**	0,20	0,30	0,79	0,64	0,20	0,36	0,41
L_STD_Q_004_FulvicAcid	0,50	0,09	0,52	0,08	0,20	0,68	0,22	0,06	0,08	0,21	0,69	0,06	0,11	0,11
A_DEC_Q_003_OOA_I	0,43	0,18	0,43	0,15	0,31	0,39	0,32	0,13	0,17	0,31	0,39	0,12	0,21	0,22
A_DEC_Q_013_PittsOOA1	0,75	0,32	0,75	0,22	0,57	0,63	0,55	0,19	0,35	0,53	0,63	0,19	0,38	0,37
A_DEC_Q_017_LVOOA_avg	0,70	0,23	0,71	0,19	0,40	0,70	0,44	0,16	0,21	0,42	0,69	0,15	0,26	0,28
A_DEC_Q_004_OOA_II	0,21	0,58	0,18	0,36	0,59	0,08	0,28	0,37	0,62	0,26	0,07	0,35	0,54	0,60
A_DEC_Q_014_PittsOOA2	0,64	0,64	0,57	0,65	0,51	0,49	0,46	0,62	0,33	0,43	0,46	0,62	0,50	0,47
A_DEC_Q_018_SVOOA_avg	0,61	0,74	0,55	0,57	0,77	0,44	0,46	0,54	0,64	0,43	0,41	0,53	0,66	0,73
COA														
A_DEC_Q_008_Minorsc_Cooking	0,21	0,70	0,17	0,42	0,72	0,06	0,30	0,43	**0,80**	0,28	0,05	0,41	0,73	0,59
Autres OA														
L_STD_Q_004_OleicAcid	0,11	0,72	0,08	0,65	0,37	0,04	0,13	0,67	0,42	0,11	0,03	0,67	0,52	0,41
L_STD_Q_069_Decanoic	0,19	0,64	0,14	0,52	0,46	0,08	0,20	0,53	0,48	0,18	0,07	0,52	0,51	0,51
L_STD_Q_082_Palmitic	0,23	0,71	0,18	0,55	0,55	0,05	0,36	0,57	0,53	0,34	0,04	0,56	0,58	0,54
L_STD_Q_084_Stearic	0,20	**0,80**	0,15	0,70	0,50	0,05	0,27	0,72	0,50	0,25	0,04	0,71	0,59	0,55
A_Q_001_aged_rural	0,60	0,31	0,58	0,25	0,44	0,72	0,29	0,21	0,29	0,26	0,71	0,20	0,34	0,33
A_Q_002_aged_rural2	0,42	0,29	0,41	0,23	0,40	0,40	0,28	0,20	0,27	0,26	0,39	0,19	0,30	0,32
A_Q_003_Urban_Manchester	0,27	**0,88**	0,21	**0,88**	0,48	0,14	0,27	**0,89**	0,45	0,23	0,12	**0,88**	0,57	0,63
A_Q_004_Urban_Vancouver	0,31	**0,87**	0,25	**0,82**	0,54	0,19	0,27	**0,82**	0,50	0,24	0,17	**0,80**	0,61	0,67
A_DEC_C_022_Ship_Org	0,12	**0,87**	0,75	**0,91**	0,33	0,04	0,14	**0,94**	0,40	0,11	0,03	**0,94**	0,61	0,44
A_DEC_C_026_Ship	0,19	**0,87**	0,54	**0,93**	0,35	0,08	0,16	**0,95**	0,39	0,13	0,06	**0,94**	0,61	0,45
A_DEC_Q_007_Charbroiling	0,14	0,53	0,11	0,40	0,41	0,06	0,17	0,40	0,44	0,15	0,05	0,39	0,41	0,51
A_DEC_C_020_Continental_Org	**0,92**	0,11	0,49	0,13	0,38	**0,98**	**0,82**	0,08	0,09	**0,83**	**0,98**	0,08	0,18	0,18
A_DEC_C_024_Continental	0,15	0,02	0,70	0,02	0,07	0,24	0,05	0,02	0,03	0,05	0,24	0,01	0,04	0,04
A_DEC_C_023_Marine_Org	0,75	0,43	0,19	0,30	**0,80**	0,65	**0,82**	0,25	0,54	**0,81**	0,64	0,24	0,57	0,52
A_DEC_C_027_Marine	0,00	0,00	0,53	0,00	0,01	0,11	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01

r^2>0.90 ; **r^2>0,80** ; r^2<0,80 ; ‡ : spectres de masse AMS de référence de la base de données de « Ulbrich, I.M., Lechner, M. and Jimenez, J.L. » disponibles à l'adresse : http://cires.colorado.edu/jimenez-group/AMSsd/#AmbientDecon.

Annexe 21 (2/4) : Récapitulatif des contributions moyennes de chaque facteur identifié par l'approche PMF à la masse des aérosols organiques en été à Douai pour des solutions comprises entre 2 et 5 facteurs ainsi que des corrélations obtenues entre les spectres de masses de ces facteurs et les spectres de masses de référence.

Nb facteurs	**2**		**3**			**4**				**5**				
Valeur de F_{PEAK} pour Q/Q_{exp} min	**0,2**		**0,6**			**0**				**0**				
Facteur	**F1**	**F2**	**F1**	**F2**	**F3**	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**
Interprétation	**OOA**	**HOA**	**OOA**	**COA**	**HOA**	**'OOA'**	**COA**	**'OOA'**	**'HOA'**	**'OOA'**	**?**	**'COA'**	**'OOA'**	**'HOA'**
Contribution moyenne du facteur par rapport à OA	**60,2%**	**39,8%**	**55,6%**	**10,4%**	**33,9%**	**41,1%**	**8,8%**	**13,0%**	**37,0%**	**42,1%**	**7,9%**	**8,7%**	**23,5%**	**17,8%**
Corrélations avec les spectres de masse de référence (r^2) ‡														
HOA														
A_DEC_Q_001_HOA_Pittsburgh	0,09	**0,94**	0,08	**0,86**	**0,86**	0,05	**0,83**	0,63	0,78	0,05	**0,83**	0,06	0,56	**0,88**
A_DEC_Q_005_HOA	0,05	0,78	0,05	0,69	0,71	0,03	0,62	0,44	0,73	0,03	0,62	0,04	0,36	**0,87**
A_DEC_Q_010_HOA	0,03	**0,90**	0,03	**0,85**	**0,80**	0,01	0,79	0,45	**0,81**	0,01	**0,80**	0,04	0,41	**0,92**
A_DEC_Q_012_PittsHOA	0,20	**0,88**	0,19	**0,81**	**0,81**	0,13	**0,82**	0,74	0,67	0,14	**0,81**	0,08	0,65	0,79
A_DEC_Q_015_HOA_avg	0,13	**0,93**	0,13	**0,85**	**0,84**	0,08	**0,82**	0,66	0,79	0,08	**0,82**	0,08	0,55	**0,90**
BBOA														
A_DEC_Q_006_Wood_Burning	0,10	0,19	0,10	0,15	0,19	0,08	0,18	0,27	0,10	0,07	0,17	0,19	0,35	0,06
A_DEC_Q_011_Wood_Burning	0,23	0,38	0,21	0,30	0,40	0,17	0,35	0,55	0,21	0,16	0,34	0,24	0,64	0,18
A_DEC_Q_019_BBOA_avg	0,33	0,60	0,31	0,50	0,60	0,25	0,54	0,74	0,38	0,24	0,53	0,19	0,71	0,39
L_STD_Q_005_Levoglucosan	0,16	0,21	0,15	0,18	0,20	0,12	0,21	0,36	0,09	0,12	0,20	0,09	0,42	0,09
L_STD_V_098_Levoglucosan	0,22	0,17	0,22	0,14	0,15	0,19	0,17	0,30	0,09	0,18	0,16	0,13	0,30	0,08
OOA														
A_DEC_Q_002_OOA_Pittsburgh	0,67	0,13	0,66	0,10	0,13	0,63	0,15	0,50	0,05	0,62	0,13	0,14	0,37	0,07
A_DEC_Q_009_OOA	0,41	0,13	0,40	0,11	0,13	0,37	0,15	0,42	0,07	0,37	0,14	0,14	0,32	0,11
A_DEC_Q_016_OOA_avg	0,72	0,15	0,72	0,12	0,15	0,69	0,16	0,51	0,08	0,69	0,15	0,14	0,33	0,13
A_DEC_C_021_Organic_Org	**0,87**	0,08	**0,87**	0,07	0,08	**0,83**	0,14	0,66	0,03	**0,83**	0,11	0,18	0,42	0,07
A_DEC_C_025_Organic	0,79	0,13	0,78	0,12	0,13	0,73	0,18	0,58	0,05	0,72	0,16	0,14	0,46	0,07
L_STD_Q_004_FulvicAcid	0,65	0,02	0,66	0,02	0,02	0,68	0,04	0,26	0,01	0,68	0,03	0,30	0,11	0,03
A_DEC_Q_003_OOA_I	0,40	0,07	0,40	0,06	0,07	0,38	0,10	0,33	0,04	0,38	0,08	0,10	0,22	0,07
A_DEC_Q_013_PittsOOA1	0,68	0,15	0,67	0,12	0,16	0,63	0,17	0,53	0,07	0,63	0,15	0,16	0,40	0,10
A_DEC_Q_017_LVOOA_avg	0,72	0,10	0,72	0,08	0,10	0,70	0,12	0,48	0,05	0,70	0,11	0,12	0,28	0,08
A_DEC_Q_004_OOA_II	0,09	0,49	0,08	0,34	0,57	0,05	0,39	0,53	0,25	0,05	0,38	0,09	0,69	0,27
A_DEC_Q_014_PittsOOA2	0,52	0,49	0,51	0,37	0,52	0,46	0,38	0,71	0,42	0,46	0,37	0,17	0,47	0,51
A_DEC_Q_018_SVOOA_avg	0,44	0,57	0,42	0,43	0,61	0,35	0,50	**0,83**	0,35	0,35	0,48	0,14	0,75	0,42
COA														
A_DEC_Q_008_Minorsc_Cooking	0,07	0,56	0,06	0,44	0,58	0,03	0,47	0,48	0,33	0,03	0,46	0,12	0,64	0,31
S_W_017_Chicken_noskin	0,10	**0,90**	0,09	**0,86**	**0,80**	0,06	**0,86**	0,61	0,69	0,06	0,06	**0,86**	0,63	0,76
S_W_019_fatty_burger	0,06	**0,93**	0,06	**0,88**	**0,82**	0,03	**0,86**	0,54	0,76	0,03	0,03	**0,86**	0,54	**0,83**
S_W_021_lean_burger	0,08	**0,92**	0,07	**0,87**	**0,82**	0,05	**0,86**	0,58	0,74	0,04	0,04	**0,86**	0,58	**0,81**
S_W_024_Salmon	0,07	**0,91**	0,06	**0,87**	**0,81**	0,04	**0,87**	0,55	0,72	0,03	0,03	**0,87**	0,58	0,77

Autres OA														
L_STD_Q_004_OleicAcid	0,03	**0,80**	0,03	**0,85**	0,63	0,01	**0,85**	0,42	0,59	0,01	**0,86**	0,06	0,48	0,61
L_STD_Q_069_Decanoic	0,07	0,60	0,07	0,64	0,48	0,04	0,66	0,41	0,43	0,04	0,66	0,07	0,45	0,45
L_STD_Q_082_Palmitic	0,07	0,73	0,06	0,69	0,65	0,04	0,70	0,47	0,56	0,03	0,70	0,28	0,60	0,43
L_STD_Q_084_Stearic	0,06	**0,84**	0,06	**0,85**	0,70	0,03	**0,84**	0,49	0,66	0,03	**0,85**	0,16	0,57	0,61
A_Q_001_aged_rural	0,66	0,16	0,65	0,13	0,17	0,63	0,17	0,50	0,10	0,63	0,63	0,16	0,31	0,15
A_Q_002_aged_rural2	0,39	0,15	0,38	0,12	0,15	0,35	0,16	0,43	0,08	0,35	0,35	0,15	0,31	0,14
A_Q_003_Urban_Manchester	0,13	**0,86**	0,12	0,74	0,82	0,09	0,74	0,65	0,69	0,09	0,09	0,73	0,60	**0,81**
A_Q_004_Urban_Vancouver	0,17	**0,80**	0,16	0,70	0,76	0,12	0,71	0,67	0,62	0,12	0,12	0,70	0,63	0,73
A_DEC_C_022_Ship_Org	0,03	**0,94**	0,03	**0,84**	**0,86**	0,02	0,77	0,47	**0,95**	0,02	0,78	0,23	0,43	**0,93**
A_DEC_C_026_Ship	0,07	**0,91**	0,06	**0,83**	**0,83**	0,03	0,76	0,55	**0,81**	0,03	0,77	0,04	0,44	**0,93**
A_DEC_Q_007_Charbroiling	0,04	0,50	0,04	0,55	0,39	0,02	0,59	0,32	0,32	0,02	0,60	0,06	0,42	0,30
A_DEC_C_020_Continental_Org	**0,98**	0,01	**0,98**	0,01	0,01	**0,98**	0,03	0,47	0,00	**0,99**	0,02	0,12	0,17	0,04
A_DEC_C_024_Continental	0,22	0,01	0,22	0,00	0,01	0,23	0,01	0,09	0,00	0,23	0,00	0,02	0,04	0,01
A_DEC_C_023_Marine_Org	0,61	0,19	0,60	0,16	0,19	0,56	0,23	0,63	0,13	0,55	0,20	0,24	0,47	0,17
A_DEC_C_027_Marine	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00

r^2>0.90 ; **r^2>0,80** ; r^2<0,80 ; ‡ : spectres de masse AMS de référence de la base de données de « Ulbrich, I.M., Lechner, M. and Jimenez, J.L. » disponibles à l'adresse : http://cires.colorado.edu/jimenez-group/AMSsd/#AmbientDecon.

Annexe 21 (3/4) : Récapitulatif des contributions moyennes de chaque facteur identifié par l'approche PMF à la masse des aérosols organiques en hiver à Grande-Synthe pour des solutions comprises entre 2 et 5 facteurs ainsi que des corrélations obtenues entre les spectres de masses de ces facteurs et les spectres de masses de référence.

Nb facteurs	**2**		**3**			**4**				**5**				
Valeur de F_{PEAK} pour Q/Q_{exp} min	**0**		**0**			**0,2**				**0,2**				
Facteur	**F1**	**F2**	**F1**	**F2**	**F3**	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**
Interprétation	**OOA**	**HOA**	**HOA**	**OOA**	**BBOA**	**'OOA'**	**HOA**	**BBOA**	**OOA ?**	**' ?**	**'OOA'**	**'HOA'**	**'BBOA'**	**?**
Contribution moyenne du facteur par rapport à OA	67,6%	31,1%	26,0%	55,3%	17,6%	52,4%	23,0%	18,3%	5,5%	26,0%	35,4%	18,4%	15,1%	4,5%
Corrélations avec les spectres de masse de référence (r^2) ‡														
HOA														
A_DEC_Q_001_HOA_Pittsburgh	0,20	0,72	**0,92**	0,09	0,23	0,08	**0,95**	0,31	0,01	0,18	0,04	**0,96**	0,29	0,00
A_DEC_Q_005_HOA	0,11	0,54	**0,80**	0,05	0,12	0,04	**0,83**	0,19	0,00	0,13	0,02	**0,85**	0,17	0,00
A_DEC_Q_010_HOA	0,08	0,58	**0,85**	0,03	0,14	0,02	**0,91**	0,20	0,00	0,08	0,01	**0,96**	0,24	0,00
A_DEC_Q_012_PittsHOA	0,34	0,75	**0,87**	0,20	0,30	0,19	**0,88**	0,39	0,00	0,24	0,13	**0,89**	0,37	0,00
A_DEC_Q_015_HOA_avg	0,25	0,71	**0,91**	0,13	0,23	0,12	**0,94**	0,31	0,00	0,22	0,07	**0,96**	0,30	0,00
BBOA														
A_DEC_Q_006_Wood_Burning	0,23	0,57	0,22	0,18	0,73	0,18	0,17	0,74	0,01	0,54	0,06	0,10	0,45	0,29
A_DEC_Q_011_Wood_Burning	0,40	0,73	0,45	0,32	0,64	0,31	0,38	0,76	0,01	0,73	0,13	0,27	0,42	0,26
A_DEC_Q_019_BBOA_avg	0,53	**0,87**	0,64	0,40	0,61	0,40	0,58	0,73	0,00	0,57	0,20	0,49	0,50	0,10
L_STD_Q_005_Levoglucosan	0,31	0,59	0,30	0,25	0,62	0,25	0,23	0,71	-0,01	0,09	0,09	0,14	0,38	0,23
L_STD_V_098_Levoglucosan	0,40	0,41	0,22	0,32	0,41	0,32	0,18	0,49	0,00	0,49	0,14	0,11	0,26	0,13
S_Q_002_Beech_Org	0,39	0,33	0,26	0,33	0,23	0,33	0,25	0,26	0,11	0,24	0,27	0,24	0,23	0,03
S_Q_003_Oak_Org	0,26	**0,83**	0,55	0,18	0,70	0,18	0,50	0,77	0,01	0,43	0,07	0,42	0,63	0,11
S_Q_007_Beech_Flame	0,35	0,69	0,65	0,25	0,38	0,25	0,64	0,46	0,04	0,35	0,16	0,62	0,37	0,05
S_Q_008_Beech_Smoldering	0,30	0,01	0,01	0,32	0,00	0,32	0,01	0,00	0,23	0,07	0,35	0,01	0,00	0,01
S_Q_009_Chestnut_Flame	0,35	0,52	0,25	0,30	0,57	0,30	0,21	0,61	0,04	0,40	0,19	0,17	0,50	0,08
S_Q_010_Chestnut_Smoldering	0,37	0,64	0,35	0,30	0,65	0,30	0,29	0,72	0,03	0,53	0,16	0,22	0,51	0,14
S_Q_011_Fir_Flame	0,39	0,63	0,53	0,30	0,40	0,29	0,51	0,47	0,05	0,40	0,19	0,47	0,36	0,08
S_Q_012_Fir_Smoldering	0,31	0,01	0,01	0,32	0,00	0,32	0,01	0,01	0,23	0,07	0,36	0,02	0,01	0,01
S_Q_013_Larch_Flame	0,41	0,61	0,41	0,33	0,51	0,33	0,37	0,57	0,05	0,44	0,20	0,32	0,43	0,10
S_Q_014_Larch_Smoldering	0,37	0,33	0,25	0,31	0,25	0,31	0,25	0,27	0,12	0,19	0,27	0,26	0,28	0,23
S_Q_015_Oak_Flame	0,38	0,66	0,39	0,30	0,61	0,30	0,35	0,67	0,03	0,49	0,17	0,28	0,49	0,12
S_Q_016_Oak_Smoldering	0,41	0,13	0,07	0,40	0,12	0,40	0,06	0,14	0,18	0,24	0,35	0,06	0,09	0,05

OOA														
A_DEC_Q_002_OOA_Pittsburgh	0,72	0,28	0,15	0,71	0,28	0,71	0,12	0,32	0,17	0,38	0,60	0,09	0,22	0,07
A_DEC_Q_009_OOA	0,48	0,23	0,16	0,45	0,18	0,44	0,14	0,22	0,14	0,35	0,35	0,12	0,13	0,08
A_DEC_Q_016_OOA_avg	0,72	0,22	0,16	0,71	0,16	0,71	0,14	0,20	0,24	0,28	0,68	0,14	0,15	0,04
A_DEC_C_021_Organic_Org	**0,96**	0,21	0,13	**0,94**	0,19	**0,94**	0,10	0,25	0,42	0,60	0,78	0,08	0,10	0,18
A_DEC_C_025_Organic	**0,91**	0,33	0,20	**0,90**	0,31	**0,89**	0,16	0,39	0,19	0,64	0,66	0,11	0,16	0,19
L_STD_Q_004_FulvicAcid	0,55	0,03	0,02	0,61	0,03	0,61	0,02	0,03	0,36	0,70	0,70	0,02	0,03	0,01
A_DEC_Q_003_OOA_I	0,43	0,13	0,08	0,41	0,11	0,41	0,07	0,13	0,18	0,03	0,37	0,07	0,10	0,01
A_DEC_Q_013_PittsOOA1	0,73	0,31	0,17	0,72	0,30	0,72	0,15	0,35	0,18	0,41	0,60	0,12	0,24	0,08
A_DEC_Q_017_LVOOA_avg	0,71	0,18	0,12	0,73	0,15	0,72	0,10	0,18	0,26	0,29	0,69	0,09	0,12	0,05
A_DEC_Q_004_OOA_II	0,17	0,74	0,51	0,11	0,58	0,10	0,46	0,68	0,00	0,32	0,04	0,40	0,58	0,03
A_DEC_Q_014_PittsOOA2	0,64	0,49	0,52	0,53	0,23	0,53	0,51	0,29	0,14	0,37	0,42	0,49	0,20	0,08
A_DEC_Q_018_SVOOA_avg	0,57	0,71	0,57	0,45	0,48	0,44	0,54	0,56	0,04	0,38	0,32	0,51	0,49	0,03
COA														
A_DEC_Q_008_Minorsc_Cooking	0,16	**0,86**	0,55	0,09	0,74	0,09	0,51	0,79	0,00	0,32	0,03	0,44	0,72	0,05
Autres OA														
L_STD_Q_024_OleicAcid	0,09	0,63	0,73	0,04	0,25	0,03	0,75	0,32	-0,01	0,15	0,01	0,74	0,30	0,00
L_STD_Q_069_Decanoic	0,15	0,63	0,60	0,09	0,34	0,08	0,59	0,42	0,00	0,20	0,04	0,56	0,39	0,01
L_STD_Q_082_Palmitic	0,18	**0,83**	0,73	0,10	0,50	0,10	0,68	0,63	-0,01	0,45	0,02	0,58	0,40	0,11
L_STD_Q_084_Stearic	0,16	**0,81**	**0,84**	0,08	0,39	0,08	0,82	0,51	-0,01	0,32	0,02	0,75	0,38	0,04
A_Q_001_aged_rural	0,62	0,21	0,15	0,61	0,16	0,60	0,15	0,18	0,23	0,17	0,65	0,16	0,20	0,00
A_Q_002_aged_rural2	0,41	0,21	0,15	0,38	0,16	0,38	0,14	0,19	0,15	0,18	0,36	0,14	0,19	0,01
A_Q_003_Urban_Manchester	0,24	0,73	**0,87**	0,14	0,28	0,13	**0,88**	0,37	0,01	0,26	0,08	**0,88**	0,32	0,02
A_Q_004_Urban_Vancouver	0,28	0,70	0,79	0,17	0,30	0,17	**0,80**	0,38	0,02	0,24	0,11	**0,80**	0,36	0,01
A_DEC_C_022_Ship_Org	0,10	0,70	**0,92**	0,04	0,20	0,03	**0,96**	0,28	0,01	0,16	0,01	**0,97**	0,26	0,00
A_DEC_C_026_Ship	0,17	0,67	**0,91**	0,07	0,19	0,06	**0,94**	0,26	-0,02	0,16	0,03	**0,96**	0,25	0,00
A_DEC_Q_007_Charbroiling	0,10	0,51	0,46	0,05	0,31	0,05	0,46	0,34	0,00	0,14	0,02	0,44	0,34	0,01
A_DEC_C_020_Continental_Org	**0,94**	0,01	0,00	**0,98**	0,00	**0,98**	0,01	0,01	0,70	0,49	**0,99**	0,01	0,01	0,03
A_DEC_C_024_Continental	0,17	0,01	0,00	0,19	0,00	0,19	0,00	0,01	0,12	0,02	0,24	0,01	0,01	0,00
A_DEC_C_023_Marine_Org	0,69	0,37	0,20	0,63	0,35	0,62	0,17	0,45	0,19	0,72	0,55	0,18	0,36	0,00
A_DEC_C_027_Marine	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00

r^2>0.90 ; **r^2>0,80** ; r^2<0,80 ; ‡ : spectres de masse AMS de référence de la base de données de « Ulbrich, I.M., Lechner, M. and Jimenez, J.L. » disponibles à l'adresse : http://cires.colorado.edu/jimenez-group/AMSsd/#AmbientDecon.

Annexe 21 (4/4) : Récapitulatif des contributions moyennes de chaque facteur identifié par l'approche PMF à la masse des aérosols organiques en été à Grande-Synthe pour des solutions comprises entre 2 et 5 facteurs ainsi que des corrélations obtenues entre les spectres de masses de ces facteurs et les spectres de masses de référence.

Nb facteurs	**2**		**3**			**4**				**5**				
Valeur de F_{PEAK} pour Q/Q_{exp} min	**0**		**0**			**0**				**0**				
Facteur	**F1**	**F2**	**F1**	**F2**	**F3**	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**
Interprétation	**OOA**	**HOA**	**OOA**	**COA**	**HOA**	**'OOA'**	**'HOA'**	**'OOA'**	**'HOA'**	**'OOA'**	**?**	**'COA'**	**'HOA'**	**?**
Contribution moyenne du facteur par rapport à OA	62,4%	37,6%	55,3%	24,2%	20,5%	18,5%	19,9%	45,4%	16,2%	41,3%	16,1%	17,1%	17,8%	7,8%
Corrélations avec les spectres de masse de référence (r^2) ‡														
HOA														
A_DEC_Q_001_HOA_Pittsburgh	0,10	**0,91**	0,08	**0,87**	0,63	0,02	**0,84**	0,10	**0,86**	0,09	0,00	**0,80**	**0,91**	0,17
A_DEC_Q_005_HOA	0,06	0,78	0,05	0,62	0,63	0,01	0,57	0,05	**0,89**	0,06	0,01	0,51	**0,91**	0,08
A_DEC_Q_010_HOA	0,03	**0,90**	0,02	**0,82**	0,60	0,00	**0,80**	0,03	**0,90**	0,03	0,00	0,75	**0,91**	0,13
A_DEC_Q_012_PittsHOA	0,21	**0,84**	0,18	**0,86**	0,56	0,03	**0,81**	0,20	0,73	0,20	0,02	0,79	**0,83**	0,21
A_DEC_Q_015_HOA_avg	0,14	**0,91**	0,11	**0,87**	0,64	0,02	**0,83**	0,13	0,86	0,13	0,01	0,79	**0,92**	0,20
BBOA														
A_DEC_Q_006_Wood_Burning	0,21	0,17	0,20	0,18	0,19	0,24	0,16	0,14	0,05	0,14	0,21	0,17	0,10	0,07
A_DEC_Q_011_Wood_Burning	0,36	0,34	0,34	0,36	0,34	0,29	0,31	0,27	0,15	0,27	0,25	0,32	0,27	0,10
A_DEC_Q_019_BBOA_avg	0,43	0,54	0,40	0,56	0,46	0,17	0,50	0,36	0,34	0,37	0,14	0,50	0,48	0,14
L_STD_Q_005_Levoglucosan	0,26	0,18	0,25	0,22	0,17	0,15	0,19	0,22	0,07	0,22	0,12	0,20	0,16	0,04
L_STD_V_098_Levoglucosan	0,33	0,16	0,32	0,17	0,17	0,18	0,16	0,27	0,06	0,27	0,15	0,15	0,12	0,03
OOA														
A_DEC_Q_002_OOA_Pittsburgh	0,67	0,10	0,67	0,16	0,11	0,14	0,10	0,68	0,04	0,68	0,10	0,11	0,11	0,19
A_DEC_Q_009_OOA	0,45	0,12	0,44	0,17	0,13	0,13	0,11	0,43	0,06	0,43	0,10	0,13	0,13	0,19
A_DEC_Q_016_OOA_avg	0,67	0,13	0,67	0,19	0,12	0,10	0,12	0,70	0,08	0,70	0,07	0,14	0,15	0,27
A_DEC_C_021_Organic_Org	**0,93**	0,07	**0,93**	0,17	0,09	0,20	0,08	**0,92**	0,02	**0,92**	0,14	0,11	0,11	0,36
A_DEC_C_025_Organic	**0,87**	0,12	**0,87**	0,19	0,12	0,19	0,12	**0,86**	0,04	**0,86**	0,14	0,14	0,12	0,18
L_STD_Q_004_FulvicAcid	0,56	0,02	0,57	0,05	0,02	0,15	0,02	0,61	0,01	0,61	0,11	0,03	0,03	0,25
A_DEC_Q_003_OOA_I	0,40	0,06	0,40	0,11	0,07	0,08	0,06	0,41	0,03	0,41	0,05	0,08	0,08	0,19
A_DEC_Q_013_PittsOOA1	0,69	0,12	0,69	0,18	0,13	0,15	0,12	0,69	0,06	0,69	0,11	0,14	0,13	0,21
A_DEC_Q_017_LVOOA_avg	0,68	0,08	0,68	0,14	0,08	0,10	0,08	0,71	0,04	0,71	0,07	0,10	0,10	0,24
A_DEC_Q_004_OOA_II	0,13	0,38	0,11	0,37	0,30	0,07	0,33	0,10	0,29	0,10	0,05	0,32	0,36	0,07
A_DEC_Q_014_PittsOOA2	0,54	0,47	0,52	0,43	0,48	0,12	0,33	0,53	0,46	0,53	0,09	032	0,55	0,36
A_DEC_Q_018_SVOOA_avg	0,46	0,48	0,43	0,52	0,38	0,09	0,43	0,45	0,38	0,45	0,06	0,44	0,48	0,29
COA														
A_DEC_Q_008_Minorsc_Cooking	0,11	0,46	0,09	0,17	0,35	0,08	0,44	0,08	0,32	0,08	0,06	0,43	0,39	0,09
S_W_017_Chicken_noskin	0,13	**0,87**	0,10	**0,91**	0,57	0,04	**0,88**	0,11	0,70	0,11	0,03	**0,87**	**0,80**	0,14
S_W_019_fatty_burger	0,08	**0,91**	0,06	**0,92**	0,60	0,02	**0,91**	0,06	0,78	0,06	0,01	**0,88**	**0,85**	0,13
S_W_021_lean_burger	0,10	**0,90**	0,08	**0,92**	0,60	0,03	**0,90**	0,08	0,75	0,08	0,02	**0,87**	**0,84**	0,14
S_W_024_Salmon	0,08	**0,89**	0,07	**0,94**	0,55	0,02	**0,93**	0,07	0,71	0,07	0,02	**0,92**	**0,81**	0,16

Autres OA														
L_STD_Q_004_OleicAcid	0,05	0,77	0,03	**0,87**	0,42	0,01	**0,89**	0,03	0,54	0,03	0,01	0,88	0,63	0,07
L_STD_Q_069_Decanoic	0,09	0,59	0,08	0,70	0,33	0,03	0,59	0,08	0,39	0,08	0,02	0,70	0,49	0,08
L_STD_Q_082_Palmitic	0,14	0,71	0,12	0,68	0,61	0,25	0,71	0,07	0,39	0,07	0,23	0,67	0,52	0,03
L_STD_Q_084_Stearic	0,10	**0,84**	0,08	**0,85**	0,59	0,10	**0,84**	0,06	0,56	0,06	0,09	**0,84**	0,68	0,06
A_Q_001_aged_rural	0,57	0,13	0,56	0,20	0,13	0,15	0,12	0,61	0,10	0,61	0,10	0,15	0,16	0,31
A_Q_002_aged_rural2	0,37	0,12	0,40	0,19	0,09	0,04	0,12	0,39	0,09	0,38	0,03	0,14	0,15	0,23
A_Q_003_Urban_Manchester	0,15	**0,83**	0,13	**0,80**	0,60	0,04	0,73	0,14	0,78	0,14	0,02	0,71	0,86	0,21
A_Q_004_Urban_Vancouver	0,19	0,76	0,16	0,78	0,53	0,04	0,71	0,18	0,68	0,18	0,02	0,70	0,76	0,27
A_DEC_C_022_Ship_Org	0,05	**0,96**	0,04	**0,81**	**0,94**	0,07	0,78	0,04	**0,93**	0,04	0,05	0,72	**0,96**	0,08
A_DEC_C_026_Ship	0,08	**0,91**	0,06	**0,80**	0,66	0,01	0,77	0,07	**0,91**	0,07	0,01	0,71	**0,95**	0,11
A_DEC_Q_007_Charbroiling	0,06	0,49	0,04	0,66	0,22	0,02	0,70	0,04	0,25	0,04	0,01	0,73	0,31	0,12
A_DEC_C_020_Continental_Org	**0,93**	0,00	**0,95**	0,05	0,01	0,08	0,00	**0,98**	0,00	**0,98**	0,04	0,01	0,03	0,52
A_DEC_C_024_Continental	0,17	0,00	0,17	0,01	0,00	0,01	0,00	0,20	0,00	0,20	0,00	0,01	0,01	0,14
A_DEC_C_023_Marine_Org	0,63	0,16	0,61	0,27	0,15	0,14	0,17	0,59	0,09	0,59	0,09	0,21	0,17	0,32
A_DEC_C_027_Marine	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02

r^2>0.90 ; **r^2>0,80** ; r^2<0,80 ; ‡ : spectres de masse AMS de référence de la base de données de « Ulbrich, I.M., Lechner, M. and Jimenez, J.L. » disponibles à l'adresse : http://cires.colorado.edu/jimenez-group/AMSsd/#AmbientDecon.

Annexe 22 : Récapitulatif des concentrations moyennes dans les aérosols submicroniques dans l'atmosphère associées à la Figure 80 (adapté de Jimenez et al., 2009)

Sites	Sulfate	Nitrate	Ammonium	Chlorure	HOA	LV-OOA	SV-OOA	Total OOA	Other OA	Total
Douai, France (été)	**0,96**	**1,3**	**0,90**	**0,05**	**0,55**	**n/a**	**n/a**	**0,91**	**0,17**	**4,8**
Douai, France (hiver)	**2,9**	**7,5**	**3,8**	**0,36**	**2,05**	**n/a**	**n/a**	**3,9**	**1,78**	**22,3**
Grande-Synthe, France (été)	**0,55**	**0,56**	**0,47**	**0,06**	**0,10**	**n/a**	**n/a**	**0,22**	**0,08**	**2,0**
Grande-Synthe, France (hiver)	**2,8**	**8,5**	**3,4**	**0,30**	**1,8**	**n/a**	**n/a**	**3,8**	**1,2**	**21,7**
Beijing, China	20	17	13	1,1	12	12	4,3	n/a	n/a	80
Tokyo, Japan (été)	3,2	1,5	1,9	0,15	1,9	3,2	1,5	n/a	n/a	13
Tokyo, Japan (hiver)	1,8	3,9	2,7	0,78	3,7	n/a	n/a	2,3	1,0	16
Pittsburgh, PA, USA	7,0	0,87	2,4	0,06	1,4	2,6	0,46	n/a	n/a	15
Mexico City, Mexico	3,6	3,5	2,0	0,40	5,0	n/a	n/a	8,1	4,2	27
Riverside, CA, USA	3,3	4,3	2,4	0,09	1,2	2,8	4,2	n/a	0,6	19
Houston, TX, USA	4,9	0,38	1,5	0,02	0,73	n/a	n/a	2,7	2,6	13
Boulder, CO, USA	0,58	0,50	0,33	0,01	0,54	0,99	1,5	n/a	n/a	4,4
New York City, USA (été)	3,9	0,68	1,7	0,03	1,1	3,0	1,8	n/a	n/a	12
New York City, USA (hiver)	2,4	2,6	1,7	0,18	2,2	n/a	n/a	2,6	n/a	12
Vancouver, Canada	0,86	0,55	0,68	0,04	2,4	n/a	n/a	2,5	n/a	7,0
Edinburgh, UK	0,52	0,28	0,30	0,00	0,68	n/a	n/a	1,2	n/a	3,0
Manchester, UK (été)	3,4	3,7	2,3	0,00	1,9	n/a	n/a	3,0	n/a	14
Manchester, UK (hiver)	0,76	0,81	0,59	0,00	1,0	n/a	n/a	0,55	1,5	5,2
Mainz, Germany	1,2	0,59	0,51	0,04	0,81	n/a	n/a	1,1	n/a	4,3
Zurich, Switzerland (été)	1,4	0,81	0,78	0,03	0,48	2,9	1,4	n/a	1,8	9,6
Zurich, Switzerland (hiver)	4,2	8,0	3,9	0,16	0,65	n/a	n/a	5,1	3,5	26
Off New England Coast	2,0	0,32	0,70	0,01	0,53	2,1	2,8	n/a	n/a	8,5
Chelmsford, UK	1,7	0,51	0,68	0,04	0,75	1,4	0,35	n/a	n/a	5,3
Taunus, Germany	3,9	1,4	1,4	0,03	1,6	4,5	3,4	n/a	n/a	16
Fukue, Japan	4,7	0,53	1,7	0,07	0,51	2,0	1,6	n/a	n/a	11
Okinawa, Japan	4,7	0,15	1,3	0,04	n/a	1,2	0,51	n/a	n/a	7,9
Cheju, Korea	3,9	0,76	1,7	0,00	0,34	n/a	n/a	4,0	n/a	11
Storm Peak, CO, USA	0,59	0,22	0,40	0,00	0,19	n/a	n/a	0,70	n/a	2,1
Duke Forest, NC, USA	1,1	0,10	0,32	0,00	0,07	0,77	0,45	n/a	n/a	2,8
Thompson Farm, NH, USA	3,0	0,31	0,87	0,01	1,1	1,3	2,9	n/a	n/a	9,5
Pinnacle Park, NY, USA	4,9	0,37	1,3	0,01	0,26	2,7	2,7	n/a	n/a	12
Chebogue Pt., Canada	0,89	0,08	0,34	0,00	0,17	0,89	0,57	n/a	n/a	2,9
Jungfraujoch, Switzerland	0,52	0,20	0,33	0,00	n/a	0,85	0,36	n/a	n/a	2,2
Hyytiälä, Finland	0,33	0,25	0,20	0,00	n/a	0,61	0,62	n/a	n/a	2,0

n/a : données non disponibles

Annexe 23 : Valorisation des travaux de thèse

Revues à comité de lecture

[A1] G. MIRIVEL, **V. CRENN**, V. RIFFAULT, J.C. GALLOO, D. PETITPREZ, *Artéfacts négatifs lors d'un prélèvement par filtration de $PM_{2,5}$ sur un site de fond urbain : désorption et réactivité des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)*, Pollution atmosphérique, 212, 413-420 (2011)

SOUMIS

[A2] M. MENDEZ, D. PETITPREZ, P. LEBEGUE, V. FEVRE-NOLLET, R. BORGE, N. VISEZ, **V. CRENN**, V. RIFFAULT, *Modelling the chemically speciated $PM_{2.5}$ over the French Northern region using the WRF-Chem system coupled with EMEP and regional emission inventories*, Atmospheric Environment, soumis

[A3] **V. CRENN**, V. RIFFAULT, I.FRONVAL, D. PETITPREZ, *Seasonal variations and characterization of $PM_{2.5}$ sampled at an urban background site and an industrialized coastal site (Northern France),* Atmospheric Chemistry and Physics, soumis

[A4] **V. CRENN**, V. RIFFAULT, I. FRONVAL, D. PETITPREZ, *Comparison of aerosols sampled on filters and by online HR-ToF-AMS and Aethalometer: focus on OC, EC, BC and PAH measurements,* Atmospheric Chemistry and Physics, soumis

EN PREPARATION

[A5] G. MIRIVEL, V. RIFFAULT, **V. CRENN**, J.C. GALLOO, *Negative sampling artefacts for polycyclic aromatic hydrocarbons present in atmospheric particles collected on quartz fiber filters*, Journal of Aerosol Science ?

[A6] **V. CRENN**, V. RIFFAULT, A. WROBLEWSKI, D. PETITPREZ, *Relationship between air mass backtrajectories, pollutant concentrations and aerosol chemical composition at an urban background site and an industrialized coastal site in Northern France,* Tellus B ou Atmospheric Environment

[A7] **V. CRENN**, V. RIFFAULT, A. SETYAN, S. SAUVAGE, D. PETITPREZ
Wintertime source apportionment of NR-PM_1 aerosols sampled with an HR-ToF-AMS at an urban background site and an industrialized coastal site, Atmospheric Chemistry and Physics

[A8] M. MENDEZ, S. GOSSELIN, N. VISEZ, D. PETITPREZ, **V. CRENN**, V. RIFFAULT
Ozonolysis of oleic acid particles: kinetics, products and reaction stoichiometry,

Colloques internationaux avec actes

[B1] **V. CRENN**, G. MIRIVEL, V. RIFFAULT, J.C. GALLOO, D. PETITPREZ, *Negative PAH sampling artifacts of $PM_{2.5}$ in low-volume sampler at an urban background site: influence of temperature, relative humidity and reactivity,* Poster, International Aerosol Conference, Helsinki (Finlande), 29 août - 3 septembre 2010.

[B2] **V. CRENN**, V. RIFFAULT, I. FRONVAL, D. PETITPREZ, *Characterization of wintertime fine and ultrafine particles sampled at an urban background site*, Communication orale, 3rd EFCA International Symposium on Ultrafine Particles, Bruxelles (Belgique), 26-27 mai 2011.

[B3] **V. CRENN**, V. RIFFAULT, I. FRONVAL, D. PETITPREZ, *Comparison of fine aerosols chemical composition sampled at an urban background site and an industrialized coastal site,* Communication orale, 8th International Conference on Air Quality - Science and Application, Athènes (Grèce), 19-23 mars 2012.

[B4] M. MENDEZ, **V. CRENN**, V. FEVRE-NOLLET, P. LEBEGUE, D. PETITPREZ, V. RIFFAULT, N. VISEZ, *Modelling chemically speciated $PM_{2.5}$ over the French Northern region using the WRF-Chem system*, Communication orale, 8th International Conference on Air Quality - Science and Application, Athènes (Grèce), 19-23 mars 2012.

[B5] **V. CRENN**, V. RIFFAULT, S.SAUVAGE, D. PETITPREZ, *Source apportionment of fine aerosols sampled with an HR-ToF-AMS at an urban background site and an industrialized coastal site using PMF,* Poster, European Aerosol Conference, Grenade (Espagne), 3-7 septembre 2012.

[B6] **V. CRENN**, V. RIFFAULT, I.FRONVAL, D. PETITPREZ, *Comparison of online measurements with an Aethalometer and an HR-ToF-AMS and offline chemical analysis data for the characterization of $PM_{2.5}$ aerosols,* Poster, European Aerosol Conference, Grenade (Espagne), 3-7 septembre 2012.

[B7] M. MENDEZ, **V. CRENN**, V. FEVRE-NOLLET, P. LEBEGUE, D. PETITPREZ, V. RIFFAULT, N. VISEZ, R. BORGE, *Modelling the chemically speciated $PM_{2.5}$ over the French Northern region using the WRF-Chem system coupled to EMEP and regional emission inventories*, Poster, European Aerosol Conference, Grenade (Espagne), 3-7 septembre 2012.

[B8] M. MENDEZ, **V. CRENN**, V. RIFFAULT, S. GOSSELIN, N. VISEZ, D. PETITPREZ, *Ozonolysis of ultra fine particles of oleic acid: a detailed study mixing on line gas and condensed phase analyses*, Poster, European Aerosol Conference, Grenade (Espagne), 3-7 septembre 2012.

[B9] V. RIFFAULT, **V. CRENN**, I. FRONVAL, D. PETITPREZ, *Seasonal variations and characterization of $PM_{2.5}$ sampled at an industrialized coastal site in Northern France*, Communication orale, 3rd Sino-French Joint-Workshop on Atmospheric Environment, Qingdao (Chine), 23-27 septembre 2012.

Colloques nationaux avec actes

[C1] G. MIRIVEL, **V. CRENN**, V. RIFFAULT, J.C. GALLOO, D. PETITPREZ, *Artéfacts négatifs lors d'un prélèvement par filtration de $PM_{2,5}$ sur un site de fond urbain : désorption et réactivité des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP),* Poster, 6èmes Journées Interdisciplinaires de la qualité de l'air, Villeneuve-d'Ascq, 4-5 février 2010.

[C2] **V. CRENN**, V. RIFFAULT, D. PETITPREZ, *Caractérisation de particules fines prélevées sur un site de fond urbain*, Poster, 26ème Congrès Français sur les Aérosols, Paris, 25-26 janvier 2011.

[C3] **V. CRENN**, V. RIFFAULT, D. PETITPREZ, *Mesures en temps réel de la fraction fine des aérosols et spéciation de composés organiques présents dans les $PM_{2,5}$ d'une zone urbaine sous influence industrielle*, Communication orale, 27ème Congrès Français sur les Aérosols, Paris, 25-26 janvier 2012.

[C4] M. MENDEZ, N. VISEZ, V. FEVRE-NOLLET, P. LEBEGUE, **V. CRENN**, T. BRAURE, V. RIFFAULT, D. PETITPREZ, *Étude expérimentale de la réactivité hétérogène entre des particules d'acides gras et l'ozone,* Communication orale, 27ème Congrès Français sur les Aérosols, Paris, 25-26 janvier 2012.

[C5] **V. CRENN**, A. WROBLEWSKI, V. RIFFAULT, D. PETITPREZ, *Particules fines ($PM_{2,5}$) en Nord-Pas-de-Calais : lien entre concentrations, composition chimique et trajectoires des masses d'air,* Communication orale, 7èmes Journées Interdisciplinaires de la qualité de l'air, Villeneuve-d'Ascq, 2-3 février 2012.

Autres communications

[D1] **V. CRENN**, V. RIFFAULT, D. PETITPREZ, *Caractérisation physico-chimique de la matière organique particulaire présente dans les particules fines d'une zone urbaine sous influence industrielle*, Communication orale, Journée des Doctorants PC2A-EMD, 22 janvier 2010, Villeneuve d'Ascq.

[D2] **V. CRENN**, G. MIRIVEL, V. RIFFAULT, J.C. GALLOO, D. PETITPREZ, *Artéfacts négatifs de prélèvement des HAP particulaires dans les $PM_{2,5}$ par échantillonneur bas débit sur un site urbain de fond : influence de la température, de l'humidité relative et de la réactivité*, Poster, Journée scientifique des chercheurs IRENI, Dunkerque, 5 novembre 2010.

[D3] **V. CRENN**, V. RIFFAULT, I. FRONVAL, D. PETITPREZ, *Comparaison des concentrations en carbone organique et en Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) de particules prélevées en ligne et par filtration*, Poster, Journée scientifique des chercheurs IRENI, Douai, 8 juillet 2011.

[D4] A. WROBLEWSKI, **V. CRENN**, V. RIFFAULT, D. PETITPREZ, *Utilisation des rétro-trajectoires de masses d'air dans l'exploitation des données d'une campagne hivernale visant à mieux caractériser l'aérosol de fond urbain*, Poster, Journée scientifique des chercheurs IRENI, Douai, 8 juillet 2011.

[D5] **V. CRENN**, V. RIFFAULT, S.SAUVAGE, D. PETITPREZ, *Identification et quantification des sources de particules submicroniques non réfractaires (NR-PM1) échantillonnées par HR-ToF-AMS à Douai et Dunkerque*, Poster, Journée scientifique des chercheurs IRENI, Dunkerque, 23 novembre 2012.

[D6] **V. CRENN**, V. RIFFAULT, I. FRONVAL, D. PETITPREZ, *Comparaison entre mesures en temps réel par Aethalomètre et HR-ToF-AMS et analyses chimiques différées pour la caractérisation de particules fines ($PM_{2,5}$)*, Poster, Journée scientifique des chercheurs IRENI, Dunkerque, 23 novembre 2012.

[D7] M. MENDEZ, **V. CRENN**, V. FEVRE-NOLLET, P. LEBEGUE, D. PETITPREZ, V. RIFFAULT, N. VISEZ, R. BORGE, *Modélisation de la spéciation chimique des $PM_{2,5}$ dans la région Nord-Pas de Calais à l'aide du modèle WRF-Chem. Evaluation du modèle par confrontation aux campagnes de mesures HR-ToF-AMS réalisées à Dunkerque et Douai*, Poster, Journée scientifique des chercheurs IRENI, Dunkerque, 23 novembre 2012.

[D8] M. MENDEZ, **V. CRENN**, S. GOSSELIN, V. RIFFAULT, N. VISEZ, D. PETITPREZ, *Étude expérimentale de la réactivité hétérogène entre des particules d'acide oléique et l'ozone*, Poster, Journée scientifique des chercheurs IRENI, Dunkerque, 23 novembre 2012.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Les références du manuscrit déjà citées dans les articles 1 et 2 ne sont pas répertoriées ci-après.

Abas, M.R., Rahman, N.A., Omar, N.Y.M.J., Maah, M.J., Samah, A.A., Oros, D.R., Otto, A., Simoneit, B.R.T., 2004. Organic composition of aerosol particulate matter during a haze episode in Kuala Lumpur, Malaysia. *Atmospheric Environment 38*, 4223-4241.

Abbey, D.E., Nishino, N., McDonnell, W.F., Burchette, R.J., Knutsen, S.F., Beeson, W.L., Yang, J.X., 1999. Long-term inhalable particles and other air pollutants related to mortality in nonsmokers. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medecine 159*, 373-382.

Ackerman, A.S., Kirkpatrick, M.P., Stevens, D.E., Toon, O.B., 2004. The impact of humidity above stratiform clouds on indirect aerosol climate forcing. *Nature 432*, 1014-1017.

Ackerman, A.S., Toon, O.B., Stevens, D.E., Heymsfield, A.J., Ramanathan, V., Welton, E.J. 1989. Reduction of tropical cloudiness by soot. *Science 245*, 1227–1230.

AEE (Agnece Européenne Environnementale), 2012. Air quality in Europe. *No 4/2012 EEA report*.

AFSSET (Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail), 2005. Impact sanitaire de la pollution atmosphérique urbaine. Estimation de l'impact lié à l'exposition chronique aux particules fines sur l'espérance de vie. *Note d'expertise Juin 2005.*

AFSSET (Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail), 2006. Les nanomatériaux. *Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement.* Paris.

Aggarwal, S.G., & Kawamura, K., 2008. Molecular distributions and stable carbon isotopic cmpositions of dicarboxylic acids and related compounds in aerosols from Sapporo, Japan: Implications for photochemical aging during long-range atmospheric transport. *Journal of Geophysical Research 113*, D14301, doi:10.1029/2007JD009365.

Aiken, A.C., Salcedo, D., Cubison, M.J., Huffman, J.A., DeCarlo, P.F., Ulbrich, I.M., Docherty, K.S., Sueper, D., Kimmel, J.R., Worsnop, D.R., Trimborn, A., Northway, M., Stone, E.A., Schauer, J.J., Volkamer, R.M., Fortner, E., de Foy, B., Wang, J., Laskin, A., Shutthanandan, V., Zheng, J., Zhang, R., Gaffney, J., Marley, N.A., Paredes-Miranda, G., Arnott, W.P., Molina, L.T., Sosa, G., Jimenez, J.L., 2009a. Mexico City aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) – Part 1: Fine particle composition and organic source apportionment. *Atmospheric Chemistry and Physics 9*, 6633-6653.

Alastuey, A., Querol, X., Rodriguez, S., Plana, F., Lopez-Soler, A., Ruiz, C., Mantilla, E., 2004. Monitoring of atmospheric particulate matter around sources of secondary inorganic aerosol. *Atmospheric Environment 38*, 4979–4992.

Albinet, A., 2006. Hydrocarbures aromatiques polycycliques et leurs dérivés nitrés et oxygénés dans l'air ambiant : caractérisation physico-chimique et origine. *Thèse*, Université de Bordeaux.

Albrecht, B.A., 1989. Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness. *Science 245*, 1227-1230.

Allan, J.D., Williams, P.I., Morgan, W.T., Martin, C.L., Flynn, M.J., Lee, J., Nemitz, E., Phillips, G.J., Gallagher, M.W., Coe, H., 2010. Contributions from transport, solid fuel burning and cooking to primary organic aerosols in two UK cities. *Atmospheric Chemistry and Physics 10*, 647-668.

Allen, A,G., Nemitz, E., Shi, J.P., Harrison R. M., Greenwood, J.C., 2001. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. *Atmospheric environment 35*, 4581-4591.

Allen, J.O., Dookeran, N.M., Smith, K.A., Sarofim, A.F., Taghizadeh, K., Lafleur, A.L., 1996. Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts. *Environmental Science and Technology 30*, 1023-1031.

Allen, J.O., Dookeran, N.M., Taghizadeh, K., Lafleur, A.L., Smith, K.A., Sarofim, A.F., 1997. Measurement of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosols. *Environmental Science and Technology 31*, 2064-2070.

Allen, J.O., Durant, J., Dookeran, N.M., Taghizadeh, K., Plummer, B., Lafleur, A.L., Sarofim, A.F., Smith, K.A., 1998. Measurement of $C_{24}H_{14}$ Polycyclic Aromatic Hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol, *Environmental Science and Technology 32*, 1928-1932.

Alves C.A., Pio C., Duarte A., 2000. Particulate Size Distributed Organic Compounds in a Forest Atmosphere. *Environmental Science and Technology 34*, 4287-4293.

Alves, C., Pio, C., Duarte, A., 1999. The organic composition of air particulate matter from rural and urban Portuguese areas. *Physics and Chemistry of the Earth 24, 705*-709.

Alves, C., Pio, C., Duarte, A., 2001. Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmospheric Environment 35*, 5485-5496.

Anderson, H.R., 2009. Air pollution and mortality: A history. *Atmospheric Environment 43*, 142- 152.

Andreae, M.O. & Gelencsér, A., 2006. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carboneceous aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics 6*, 3131-3148.

Andreae, M.O., Jones, C.D., Cox, P.M., 2005. Strong present-day aerosol cooling implies a hot future. *Nature 435*, 1187-1190.

Andreae, M.O., Schmid, O., Yang, H., Chand, D., Yu, J.Z., Zeng, L.M., Zhang, Y.H., 2008. Optical properties annd chemical composition of the atmospheric aerosol in urban Guangzhou, China. *Atmospheric Environment 42*, 6335-6350.

ATMO Nord – Pas-de-Calais, 2007. Bilan 2006 des poussières sédimentables sur le Dunkerquois. *Rapport d'étude N°09-2007-SE.*

ATMO Nord – Pas-de-Calais, 2007. Bilan de la qualité de l'air 2007.

ATMO Nord – Pas-de-Calais, 2007. Bilan des émissions atmosphériques de la zone du Plan de Protection de l'Atmosphère de Dunkerque. *Rapport d'étude N°01-2007-HC.*

ATMO Nord – Pas-de-Calais, 2008. Bilan 2007 des mesures d'hydrocarbures aromatiques polycycliques. *Rapport d'étude N°06-2008-AA.*

ATMO Nord – Pas-de-Calais, 2008. Bilan annuel 2008.

Aymoz, G., 2005. Etude de la fraction carbonée de l'aérosol atmosphérique à Chamonix et St Jean de Maurienne : évolutions saisonnières, sources et caractéristiques chimiques. *Thèse*, Université Joseph Fourier de Grenoble.

Badol, C., 2005. Caractérisation des Composés Organiques Volatils dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle : de l'identification à la contribution des sources. *Thèse*, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Bae, M.-S., Schauer, J.J., Turner, J.R., Hopke, P.K., 2009. Seasonal variations of elemental carbon in urban aerosols as measured by two common thermal-optical carbon methods. *Science of the Total Environment 407*, 5176-5183.

Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N., Perry, R., 1991a. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, Air, and Soil Pollution 60*, 279-300.

Baek, S.O., Goldstone, M.E., Kirk, P.W.W., Lester, J.N., Perry, R., 1991b. Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere. *Chemosphere 22*, 503-520.

Bao, L., Matsumoto, M., Kubota, T., Sekiguchi, K., Wang, Q., Sakamoto, K., 2012. Gas/particle partitioning of low-molecular-weight dicarboxylic acids at a suburban site in Saitama, Japon. *Atmospheric Environment 47*, 546–553.

Bateson, T.F. & Schwartz, J., 2004. Who is sensitive to the effects of particulate air pollution on mortality? A case-crossover analysis of effect modifiers. *Epidemiology 15*, 143-149.

Bell, M.L., Ebisu, K., Peng, R.D., Samet, J.M., Dominici, F., 2009. Hospital Admissions and Chemical Composition of Fine Particle Air Pollution. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*.

Bell, M.L., Ebisu, K., Peng, R.D., Walker, J., Samet, J.M., Zeger, S.L., Dominici, F., 2008. Seasonal and regional short-term effects of fine particles on hospital admissions in 202 US counties, 1999-2005. *American Journal of Epidemiology 168*, 1301-1310.

Bellouin, N., Boucher, O., Haywood, J., Reddy, M.S., 2005. Global estimate of aerosol direct radiative forcing from satellite measurements. *Nature 438,* 1138-1141.

Berico, M., Luciani, A., Formignani, M., 1997. Atmospheric aerosol in an urban area - measurements of TSP and PM_{10} standards and pulmonary deposition assessments. *Atmospheric Environment* 31, 3659-3665.

Billet, S., Garcon, G., Dagher, Z., Verdin, A., Ledoux, F., Cazier, F., Courcot, D., Aboukais, A., Shirali, P., 2007. Ambient particulate matter ($PM_{2.5}$): Physicochemical characterization and metabolic activation of the organic fraction in human lung epithelial cells (A549). *Environmental Research 105,* 212-223.

Birch, M.E. & Cary, R.A., 1996. Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Science and Technology 25,* 221-241.

Birch, M.E., 1998. Analysis of carbonaceous aerosols: Interlaboratory comparison. *Analyst 123,* 851–857.

Blando, J.D. & Turpin, B.J., 2000. Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility. *Atmospheric Environment 34,* 1623-1632.

Borja-Aburto, V.H., Castillejos, M., Gold, D.R., Bierzwinski, S., Loomis, D., 1998. Mortality and ambient fine particles in southwest Mexico City 1993-1995. *Environmental Health Perspectives 106,* 849-855.

Borrás, E. & Tortajada-Genaro, L.A., 2007. Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta 583,* 266-276.

Brignon, J.M., 2003. Les effets environnementaux des particules. *Pollution Atmosphérique 177,* 91-102.

Brunekreef, B. & Holgate, S.T., 2002. Air pollution and health. *The Lancet 360,* 1233-1242.

Cabello, M., Orza, J.A.G., Galiano, V., Ruiz, G., 2008. Influence of meteorological input data on backtrajectory cluster analysis – a seven-year study for southeastern Spain. *Advances in Science and Research 2,* 65–70.

CAFE (Clean Air For Europe program), 2005. Thematic strategy on air pollution. *CAFE Report.*

Cape, J.N., Methven, J., Hudson, L.E., 2000. The use of trajectory cluster analysis to interpret trace gas measurements at Mace Head, Ireland. *Atmospheric Environment 34,* 3651–3663.

Caricchia, A.M., Chiavarini, S., Pezza, M., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment 33,* 3731-3738.

Cecinato, A., Marino, F., Di Filippo, P., Lepore, L., Possanzini, M., 1999. Distribution of n-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates. *Journal of Chromatography A* 846, 255-264.

Chebbi, A. & Carlier, P., 1996. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review. *Atmospheric Environment,* 30, 4233-4249.

Chen, L.-W.A., Chow, J.C., Watson, J.G., Moosmüller, H., Arnott, W.P., 2004. Modeling reflectance and transmittance of quartz-fiber filter samples containing elemental carbon particles: implications for thermal/optical analysis. *Journal of Aerosol Science 35,* 765-780.

Chow, J.C., Watson, J.G., Chen, L.-W.A., Arnott, W.P., Moosmüller, H., Fung, K., 2004. Equivalence of elemental carbon by the IMPROVE and STN thermal/optical carbon analysismethods. *Environmental Science and Technology 38,* 4414-4422.

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

Chow, J.C., Watson, J.G., Doraiswamy, P., Chen, L.-W.A., Sodeman, D.A., Lowenthal, D.H., Park, K., Arnott, W.P., Motallebi, N., 2009. Aerosol light absorption, black carbon, and elemental carbon at the Fresno Supersite, California. *Atmospheric Research 93,* 874-887.

Chow, J.C., Watson, J.G., Louie, P.K.K., Chen, L.-W.A., Sin, D., 2005. Comparison of $PM_{2.5}$ carbon measurements methods in Honk Kong (China). *Environmental Pollution 137,* 334-344.

Cifuentes, L.A., Vega, J., Kopfer, K., Lave, L.B., 2000. Effect of the fine fraction of particulate matter versus the coarse mass and other pollutants on daily mortality in Santiago Chile. *Journal of the Air and Waste Management Association 50,* 1287-1298.

CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique), 2001. Inventaire des émissions de particules primaires. *Rapport d'étude,* Paris.

CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique), 2005 : Inventaire des émissions dans l'air en France. *Rapport d'étude*, Paris.

Coutant, R.W., Brown, L., Chuang, J.C., Riggin, R.M., Lewis, R.G., 1988. Phase distribution and artifact formation in ambient air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment 22*, 403-409.

Crippa, M., DeCarlo, P.F., Slowik, J.G., Mohr, C., Heringa, M.F., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., Di Marco, C.F., Elssasser, M., José, N., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J-L., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., 2012. Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions 12*, 22535–22586.

Currie, L.A., Benner Jr., B.A., Cachier, H., Cary, R., Chow, J.C., Druffel, E.R.M., Eglinton, T.I., Gustafsson, O., Hartmann, P.C., Hedges, J.I., Kessler, J.D., Kirchstetter, T.W., Klinedinst, D.B., Klouda, G.A., Marolf, J.V., Masiello, C.A., Novakov, T., Pearson, A., Prentice, K.M., Puxbaum, H., Quinn, J.G., Reddy, C.M., Schmid, H., Slater, J.F., Watson, J.G., Wise, S.A., 2002. A critical evaluation of interlaboratory data on total, elemental, and isotopic carbon in the carbonaceous particle reference material, NIST SRM 1649a. *Journal of Research of the National Bureau of Standards 107*, 279-298.

D'Argouges, O., 2009. Mise en place d'une mesure rapide de la composition chimique de l'aérosol en zone urbaine : étude en mégapoles. *Thèse*, Université de Paris VII / Denis Diderot.

Dab, W., Segala, C., Dor, F., Festy, B., Lameloise, P., Le Moullec, Y., Le Tertre, A., Medina, S., Quenel, P., Wallaert, B., Zmirou, D., 2001. Air pollution and health : Correlation or causality ? The case of the relationship between exposure to particles and cardiopulmonary mortality, *Journal of the Air and Waste Management Association 51*, 203-219.

Davis, D.L., Bell, M.L., Fletcher, T., 2002. A look back at the London smog of 1952 and the half century since. *Environmental Health Perspectives 110*, A734-A735.

Davis, D.L., Bell, M.L., Fletcher, T., 2002. A look back at the London smog of 1952 and the half century since. *Environmental Health Perspectives 110*, A734-A735.

De Gouw, J.A., Middlebrook, A.M., Warneke, C., Goldan, P.D., kuster, W.C., Roberts, J.M., Fehsenfeld, F.C., Worsnop, D.R., Canagaratna, M.R., Pszenny, A.A.P., Keene, W.C., Marchewka, M., Bertman, S.B., Bates, T.S., 2005. Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: Results from the New Englang Air Quality Study in 2002. *Journal of Geophysical Research 110*, D16305, doi:10.1029/2004JD005623.

DeCarlo, P.F., Slowik, J.G., Worsnop, D.R., Davidovits, P., Jimenez, J.L., 2004. Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part 1: Theory. *Aerosol Science and Technology 38*, 1185-1205.

Docherty, K.S., Stone, E.A., Ulbrich, I.M., DeCarlo, P.F., Snyder, D.C., Schauer, J.J., Peltier, R.E., Weber, R.J., Murphy, S.M., Seinfeld, J.H., Grover, B.D., Eatough, D.J., Jimenez, J.L., 2008. Apportionment of Primary and Secondary Organic Aerosols in Southern California during the 2005 Study of Organic Aerosols in Riverside (SOAR-1). *Environmental Science and Technology 42*, 7655–7662.

Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris Jr, B.G., Speizer, F.E., 1993. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *New England Journal of Medecine 329*, 1753-1759.

Dominici, F., Peng, R.D., Bell, M.L., Pham, L., McDermott, A., Zeger, S.L., Samet, J.M., 2006. Fine particulate air pollution and hospital admission for cardiovascular and respiratory diseases. *Journal of American Medical Association 295*, 1127-1134.

DRIRE (Directions Régionales de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement), 2007. *Rapport Nord–Pas de Calais, IRE 2007.*

DRIRE (Directions Régionales de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement), 2008. Les chiffres clés du Nord–Pas de Calais. *Rapport DRIRE-DIREN Nord–Pas de Calais, IRE 2008*.

Dron, J., 2008. Analyse fonctionnelle par spectrométrie de masse tandem : application aux aérosols organiques atmosphériques. *Thèse*, université de Provence.

Dron, J., Abidi, E., El Haddad, I., Marchand, N., Wortham, H., 2008b. Precursor ion scanning-mass spectrometry for the determination of nitro functional groups in the atmospheric particulate organic matter. *Analytica Chimica Acta 618*, 184–195.

Dron, J., El Haddad, I., Temime-Roussel, B., Jaffrezo, J-L., Wortham, H., Marchand, N., 2010. Functional group composition of ambient and source organic aerosols determined by tandem mass spectrometry. *Atmospheric Chemistry and Physics 10*, 7041–7055.

Dron, J., Eyglunent, G., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Wortham, H., 2007. Carboxylic acid functional group analysis using constant neutral loss scanning-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta 605*, 61–69.

Dron, J., Zheng, W., Marchand, N., Wortham, H., 2008a. New method to determine the total carbonyl functional group content in extractable particulate organic matter by tandem mass spectrometry. Journal of Mass Spectrometry 43, 1089–1098.

Duncianu, M., 2012. Réacteur à écoulement pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires par ozonolyse de composés organiques volatils : développement analytique, validation cinétique et ozonolyse d'un composé biogénique. *Thèse*, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Duplissy, J., DeCarlo, P.F., Dommen, J., Alfarra, M.R., Metzger, A., Barmpadimos, I., Prévôt, A.S.H., Weingartner, E., Tritscher, T., Gysel, M., Aiken, A.C., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Worsnop, D.R., Collins, D.R., Tomlinson, J., Baltensperger, U., 2011. Relating hygroscopicity and composition of organic aerosol particulate matter. *Atmospheric Chemistry and Physics 11*, 1155–1165.

Durant, J.L., Busby Jr., W.F., Lafleur, A.L., Penman, B.W., Crespi, C.L., 1996. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutation Research/Genetic Toxicology* 371, 123-157.

Durant, J.L., Lafleur, A.L., Plummer, E.F., Taghizadeh, K., Busby, W.F., Thilly, W.G., 1998. Human lymphoblast mutagens in urban airborne particles. *Environmental Science and Technology* 32, 1894-1906.

Edler, A., Vidyasagar, S., Delouise, L., 2009. Physicochemical factors that effect metal and metal oxide nanoparticle passage across epithelial barriers. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedecine and Nanobiotechnology 1*, 434–450.

El haddad, I., 2011. Fractions primaire et secondaire de l'aérosol organique : Méthodologies et application à un environnement urbain méditerranéen, Marseille. *Thèse*, Université de Provence.

Enya, T., Suzuki, H., Watanabe, T., Hirayama, T., Hisamatsu, Y., 1997. 3-nitrobenzanthrone, a powerful bacterial mutagen and suspected human carcinogen found in diesel exhaust and airborne particulates. *Environmental Science and Technology 31*, 2772-2776.

Evelyn, J., 1661. Fumifugium, or, The inconveniencie and the air and smoak of London dissipated together with some remedies humbly proposed J.E.esq. to His Sacred Majestie, and to the Parliament noww assembled. http://www.lib.umich.edu/tcp/eebo/Featured/fumifugium.html

Evelyn, J., 1661. Fumifugium, or, The inconveniencie and the air and smoak of London dissipated together with some remedies humbly proposed J.E.esq. to His Sacred Majestie, and to the Parliament noww assembled. http://www.lib.umich.edu/tcp/eebo/Featured/fumifugium.html

Fan, X., Brook, J.R., Mabury, S.A., 2004. Measurement of organic and elemental carbon associated with $PM_{2.5}$ during Pacific 2001 study using an integrated organic gas and particle sampler. *Atmospheric Environment 38*, 5801-5810.

Fang, G.C., Wu, Y.S., Chen, J.C., Chang, C.N., Ho, T.T., 2006. Characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and source identification for fine and coarse particulates at Taichung Harbor near Taiwan Strait during 2004-2005. *Science of the Total Environment 366*, 729-738.

Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2001. Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the southern United States. *Environmental Science and Technology 36*, 1442-1451.

Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002. Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the northeastern United States. *Environmental Science and Technology 35*, 2665-2675.

Finlayson-Pitts, B.J. & Pitts Jr., J.N., 1986. Atmospheric Chemistry: Fundamental and Experimental Techniques. *Wiley-Interscience*, 1097.

Finlayson-Pitts, B.J. & Pitts Jr., J.N., 1997. Tropospheric Air Pollution : Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles. *Science 276*, 1045-1051.

Finlayson-Pitts, B.J. & Pitts Jr., J.N., 2000. Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments, and applications. *Academic Press Editors (Elsevier) San Diego CA, USA*.

Fleming, Z.L., Monks, P.S., Manning, A.J., 2012. Review: Untangling the influence of air-mass history in interpreting observed atmospheric composition. Atmospheric Research 104-105, 1–39.

Foster, W.M., 1999. Deposition and clearance of inhaled particles, in: Air pollution and health, Eds. Holgate, S.T., Samet, J.M., Koren H.S., Maynard, R.L., *Academic Press***,** 295-324.

Franklin, M., Zeka, A., Schwartz, J., 2007. Association between $PM_{2,5}$ and all-cause and specific-cause mortality in 27 US communities. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology 17*, 279-287.

Fraser, M.P., Yue, Z.W., Tropp, R.J., Kohl, S.D., Chow, J.C., 2002. Molecular composition of organic fine particulate matter in Houston, TX. *Atmospheric Environment 36*, 5751-5758.

Freeman, D.J., Cattell, F.C.R., 1990. Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology 24*, 1581-1585.

Fung, K.K., Chow, J.C., Watson, J.G., 2002. Evaluation of OC/EC speciation by thermal manganese dioxide oxidation and the IMPROVE method. *Journal of the Air & Waste Management Association 52*, 1333-1341.

Fung, K.Y., Khan, S., Krewski, D., Chen, Y., 2006. Association between air pollution and multiple respiratory hospitalizations among the elderly in Vancouver, Canada. *Inhalation Toxicology 18*, 1005-1011.

Garivait H., Polprasert C., Yoshizumi K., Reutergardh L.B., 2001. Airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in Bangkok urban air. Part II. Level and distribution. *Polycyclic Aromatic Compounds 18*, 325-350.

Gebhart, K.A., Schichtel, B.A., Malm, W.C., Barna, M.G., Rodriguez, M.A., Collett Jr., J.L., 2011. Back-trajectory-based source apportionment of airborne sulfur and nitrogen concentrations at Rocky Mountain National Park, Colorado, USA. *Atmospheric Environment 45*, 621–633.

Ghan, S. & Schwartz, S.E., 2007. Aerosol properties and processes: a path from field and laboratory measurements to global climate models. *Bulletin of the American Meterological Society 88*, 1059-1083.

Godoi, A.F.L., Ravindra, K., Godoi, R.H.M., Andrade, S.J., Santiago-Silva, M., Van Vaeck, L., Van Grieken, R., 2004. Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. *Journal of Chromatography A 1027*, 49-53.

Goldstein, A. & Galbally, I. 2007. Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere. *Environmental Science and Technology 41*, 1514-1521.

Goriaux, M., 2006. Etude des artéfacts de prélèvement et de la distribution gaz-particules des HAP. *Thèse*, Université de Provence-Aix-Marseille I.

Hailwood, M., King, D., Leotz-Garzianda, E., Maynard, R., Menichini, E., Moorcroft, S., Pacyna, J., Perz Ballesta, P., Schneider, J., Westerholm, R., Wichmann-Fiebig, M., Woodfield, M., Van Bree, L., Conolly, C., 2001. Ambient air pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), Position paper. Publication officielle du groupe de travail sur les HAP pour l'Union Européenne.

Hannigan, M.P., Cass, G.R., Penman, B.W., Crespi, C.L., Lafleur, A.L., Busby Jr, W.F., Thilly, W.G., Simoneit, B.R.T., 1998. Bioassay Directed Chemical Analysisof Los Angeles Airborne Particulate Matter Using a Human Cell Mutagenicity Assay. *Environmental Science and Technology 32*, 3502-3514.

Harri, M., Svoboda, P., Mori, T., Mutanen, P., Kasai, H., Savela, K., 2005. Analysis of 8-hydroxydeoxyguanosine among workers exposed to diesel particulate exhaust: Comparison with urinary metabolites and PAH air monitoring. *Free Radical Research 39*, 963-972.

Harrison, R.M. & Yin, J., 2000. Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *The Science of the Total Environment 249*, 85-101.

Haywood, J. M. & Shine, K.P., 1995. The effect of anthropogenic sulfate and soot aerosol on the clear sky planetary radiation budget, *Geophysical Research Letters*, **22**, 603-606.

He, L-Y., Lin, Y., Huang, X-F., Guo, S., Xue, L., Su, Q., Hu, M., Luan, S-J., Zhang, Y-H., 2010. Characterization of high-resolution aerosol mass spectra of primary organic aerosol emissions from Chinese cooking and biomas burning. *Atmospheric Chemistry and Physics 10*, 11535–11543.

Heald, C.L., Kroll, J.H., Jimenez, J.L., Docherty, K.S., deCarlo, P.F., Aiken, A.C., Chen, Q., Martin, S.T., Farmer, D.K., Artaxo, P., 2010. A simplified description of the evolution of organic aerosol composition in the atmosphere. *Geophysical Research Letters 37*, L08803, doi:10.1029/2010GL042737.

Hinz, K.P. & Spengler, B., 2007. Instrumentation, data evaluation and quantification in on-line aerosol mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry 42*, 843-860.

Hoffmann, D., Tilgner, A., Iinuma, Y., Herrmann, H., 2010. Atmospheric stability of levoglucosan: a detailed laboratory and modeling study. *Environmental Science and Technology 44*, 694–699.

Hsieh, L-Y., Kuo, S-C., Chen, C-L., Tsai, Y.I., 2007. Origin of low-molecular-weight dicarboxylic acids and their concentration and size distribution variation in suburban aerosol. *Atmospheric Environment 41*, 6648–6661.

Huang, X-F., Xue, L., Tian, X-D., Shao, W-W., Sun, T-L., Gong, Z-H., Ju, W-W., Jiang, B., Hu, M., He, L-Y., 2013. Highly time-resolved carbonaceous aerosol characterization in Yangtze River Delta of China: Composition, mixing state and secondary formation. *Atmospheric Environment 64*, 200–207.

Huffman, J.A., Docherty, K.S., Aiken, A.C., Cubison, M.J., Ulbrich, I.M., DeCarlo, P.F., Sueper, D., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., Ziemann, P.J., Jimenez, J.L., 2009. Chemically-resolved aerosol volatility measurements from two megacity field studies. *Atmospheric Chemistry and Physics 9*, 7161–7182.

IPCC (International Panel on Climate Change), 2001. *In: The Scientific Basis, Contribution of working Group I to the Third Assessment Report* [Houghton J. T., Ding Y., Griggs, D.J., Noguer, M., van der Linden, P.J., Dai, X., Maskell, K., Johnson, C.A., (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

IPCC (International Panel on Climate Change), 2007. Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D.W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D.C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., Van Dorland, R., 2007: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. *In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon S., Qin D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H.L., (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Jacob, J.J., Logan, J.A., Murti, P.P., 1999. Effect of rising Asian emissions on surface ozone in the United States. *Geophysical Research Letters 26*, 2175–2178.

Jacobson, M.C., Hanson, H., Noone, K.J., Charlson, R.J., 2000. Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science. *Reviews of Geophysics 38*, 267-294.

Jorba, O., Pérez, C., Rocadenbosch, F., Baldasano, J.M., 2004. Cluster analysis of 4-day back trajectories arriving in the Barcelona area, Spain, from 1997 to 2002. *Journal of Applied Meteorology and Climatology 43*, 887–901.

Kahan, T.F., Kwamena, N.O.A., Donaldson, D.J., 2006. Heterogeneous ozonation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons on organic films. *Atmospheric Environment 40*, 3448-3459.

Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J., 2005. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics 5*, 1053-1123.

Kaufman Y.J., Tanre, D., Boucher, O., 2002. A satellite view of aerosols in the climate system, *Nature 419*, 215-223.

Kaufman, Y.J., Koren, I., Remer, L.A., Rosenfeld, D., Rudich, Y., 2005. The effect of smoke, dust, and pollution aerosol on shallow cloud development over the Atlantic Ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences 102*, 11207-11212.

Kaupp, H. & McLachlan M.S., 1999. Gas/Particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, PCNs and PAHs. *Chemosphere 38*, 3411-3421.

Kavouras, I.G., Lawrence, J., Koutrakis, P., Stephanou, E.G., Oyola, P., 1999. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artefacts. *Atmospheric Environment* 33, 4977-4986.

Kawamura, K., Narukawa, M., Li, S-M., Barrie, L.A., 2007. Size distributions of dicarboxylic acids and inorganic ions in atmospheric aerosols collected during polar sunrise in the Canadian high Arctic, *Journal of Geophysical Research 112*, D10307, doi:10.1029/2006JD008244.

Kawamura, K., Steinberg, S., Kaplan, I.R., 2000. Homologous series of C_1-C_{10} monocarboxylic acids and C_1-C_6 carbonyls in Los Angeles air and motor vehicle exhausts: North America. *Atmospheric Environment 34*, 4175–4191.

Kawamura, K., Steinberg, S., Ng, L., Kaplan, I.R., 2001. Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles. *Atmospheric Environment 35*, 3917–3926.

Kerminen, V.M., 2001. Relative roles of secondary sulfate and organics in atmospheric cloud condensation nuclei production. *Journal of Geophysical Research 106*, 17,321-17,333.

Kessler, S.H., Smith, J.D., Che, D.L., Worsnop, D.R., Wilson, K.R., Kroll, J.R., 2010. Chemical sinks of organic aerosol: kinetics and products of the heterogenous oxidation of erythritol and levoglucosan. *Environmental Science and Technology 44*, 7005–7015.

Khoder, M.I., 2002. Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area. *Chemosphere 49*, 675–684.

Kiss, G., Varga-Puchony, Z., Rohrbacher, G., Hlavay, J., 1998. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric aerosol particles of different sizes. *Atmospheric Research 46*, 253-261.

Kleinman, L.I., Springston, S.R., Wang, J., Daum, P.H., Lee, Y-N., Nunnermacker, N.J., Senum, G.I., Weinstein-Lloyd, J., Alexander, M.L., Hubbe, J., Ortega, J., Zaveri, R.A., Canagaratna, M.R., Jayne, J., 2008. The time evolution of size distribution over the Mexico City Plateau. *Atmospheric Chemistry and Physics 9*, 4261–4278.

Kroll, J.H., Donahue, N.M., Jimenez, J.L., Kessler, S.H., Canagaratna, M.R., Wilson, K.R., Altieri, K.E., Mazzoleni, L.R., Wozniak, A.S., Bluhm, H., Mysak, E.R., Smith, J.D., Kolb, C.E., Worsnop, D.R., 2011. Carbon oxidation state as a metric for describing the chemistry of atmospheric organic aerosol. *Nature Chemistry 3*, 133–139.

Kumagai, K., Iijima, A., Shimoda, M., Saitoh, Y., Kozawa, K., Hagino, H., Sakamoto, K., 2010. Determination of dicarboxylic acids and levoglucosan in fine particles in the Kanto Plain, Japan, for source apportionment of organic aerosols. Aerosol *and Air Quality Research 10*, 282–291.

Kundu, S., Kawamura, K., Andreae, T.W., Hoffer, A., Andreae, M.O., 2010. Molecular distributions of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids α-dicarbonyls in biomass burning aerosols: implications for photochemical production and degradation in smoke layers. *Atmospheric Chemistry and Physics 10*, 2209–2225.

Künzli, N., Kaiser, R., Medina, S., Studnicka, M., Chanel, O., Filliger, P., Herry, M., Horak F. Jr., Puybonnieux-Texier, V., Quénel, P., Schneider, J., Seethaler, R., Vergnaud, J.C., Sommer, H., 2000. Public health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment. *The Lancet 356*, 795-801.

Kuwata, M., Shao, W., Lebouteiller, R., Martin, S.T., 2012. Classifying organic materials by oxygen-to-carbon elemental ratio to predict the activation regime of cloud condensation nuclei (CCN). *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions 12*, 31829–31870.

Ladji, R., Yassaa, N., Balducci, C., Cecinato, A., Meklati, B.Y., 2009. Annual variation of particulate organic compounds in PM_{10} in the urban atmosphere of Algiers. *Atmospheric Research 92*, 258–269.

Laj, P., Klausen, J., Bilde, M., Plaβ-Duelmer, C., Pappalardo, G., Clerbaux, C., Baltensperger, U., Hjorth, J., Simpson, D., Reimann, S., Coheur, P.F., Richter, A., De Mazière, M., Rudich, Y., McFiggans, G., Torseth, K., Wiedensohler, A., Morin, S., Schulz, M., Allan, J.D., Attié, J.L., Barnes, I., Birmili, W., Cammas, J.P., Dommen, J., Dorn, H.P., Fowler, D., Fuzzi, S., Glasius, M., Granier, C., Hermann, M., Isaksen, I.S.A., Kinne, S., Koren, I., Madonna, F., Maione, M., Massling, A., Moehler, O., Mona, L., Monks, P.S., Müller, D., Müller, T., Orphal, J., Peuch, V.H., Stratmann, F., Tanré, D., Tyndall, G., Abo Riziq, A., Van Roozendael, M., Villani, P., Wehner, B., Wex, H., Zardini, A.A., 2009. Measuring atmospheric composition change. *Atmospheric Environment 43*, 5351-5414.

Lamaison, L., 2006. Caractérisation des particules atmosphériques et identification de leurs sources dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle. *Thèse*, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Lane, D.A. & Gundel, L., 1996. Gas and particle sampling of airborne polycyclic aromatic compounds. *Polycyclic Aromatic Compounds 9*, 67-73.

Lanz, V.A., Alfarra, M.R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., Szidat, S., Wehrli, M.N., Wacker, L., Weimer, S., Caseiro, A., Puxbaum, H., and Prévôt, A.S.H., 2008. Source attribution of submicron organic aerosols during wintertime inversions by advanced factor analysis of aerosol mass spectra. *Environmental Science and Technology 42*, 214–220.

Lanz, V.A., Alfarra, M.R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., Prévôt, A.S.H., 2007. Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra. *Atmospheric Chemistry and Physics 7*, 1503-1522.

Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, P.J., Dentener, F.J., Fischer, H., Feichter, H., Flatau, P.J., Heland, J., Holzinger, R., Korrmann, R., Lawrence, M.G., Levin, Z., Markowicz, K.M., Mihalopoulos, N., Minikin, A., Ramanathan, V., de Reus, M., Roelofs, G.J., Scheeren, H.A., Sciare, J., Schlager, H., Schultz, M., Siegmund, P., Steil, B., Stephanou, E.G., Stier, P., Traub, M., Warnecke, C., Williams, J., Ziereis, H., 2002. Global air pollution crossroads over the Mediterranean. *Science 298*, 794-799.

Li, N., Sioutas, C., Cho, A., Schmitz, D., Misra, C., Sempf, J., Wang, M.Y., Oberley, T., Froines, J., Nel, A., 2003. Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage. *Environmental Health Perspectives 111*, 455-460.

Li, Y-C., & Yu, J.Z., 2005. Simultaneous determination of mono- and dicarboxylic acids, ω-oxo-carboxylic acids, midchain ketocarboxylic acids, and aldehydes in atmospheric aerosol samples. *Environmental Science and Technology 39*, 7616–7624.

Lim, H.-J., Turpin, B.J., Edgerton, E., Hering, S.V., Allen, G., Maring, H., Solomon, P., 2003. Semicontinuous aerosol carbon measurements: comparison of Atlanta Supersite measurements. *Journal of Geophysical Research 108*, 8419.

Lim, M.C.H., Godwin, A.A., Morawska, L., 2005. Characterization of elemental and polycyclic aromatic hydrocarbon compositions of urban air in Brisbane. *Atmospheric Environment 39*, 463-476.

Limbeck, A. & Puxbaum, H., 1999. Organic acids in continental background aerosols. *Atmospheric Environment 33*, 1847-1852.

Liu, Y., Sklorz, M., Schnelle-Kreis, J., Orasche, J., Ferge, T., Kettrup, A., Zimmermann, R., 2006. Oxidant denuder sampling for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivates in ambient aerosol: evaluation of sampling artefact. *Chemosphere 62*, 1889- 1898.

Logan, W.P.D., 1953. Mortality in the London fog incident, 1952. *Lancet 14*, 336-339.

Ma, J.Y.C. & Ma, J.K.H., 2002. The dual effect of the particulate and organic components of diesel exhaust particles on the alteration of pulmonary immune/inflammatory responses and metabolic enzymes. *Journal of Environmental Science and Health Part C-Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews 20*, 117-147.

Marcolli, C., Canagaratna, M.R., Worsnop, D.R., Bahreini, R., de Gouw, J.A., Warneke, C., Goldan, P.D., Kuster, W.C., Williams, E.J., Lerner, B.M., Roberts, J.M., Meagher, J.F., Fehsenfeld, F.C., Marchewka, M., Bertman, S.B., Middlebrook, A.M., 2006. Cluster analysis of the organic peaks in bulk mass spectra obtained during the 2002 New England air quality study with an aerodyne aerosol mass spectrometer. *Atmospheric Chemistry and Physics 6*, 5649–5666.

Marr, C., Dzepina, K., Jimenez, J.L., Reisen, F., Bethel, H.L., Arey, J., Gaffney, J.S., Marley, N.A., Molina, L.T., Molina, M.J., 2006. Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics 6*, 1733-1745.

Martin, C.L., Allan, J.D., Crosier, J., Choularton, T.W., Coe, H., Gallagher, M.W., 2011. Seasonal variation of fine particulate composition in the centre of a UK city. *Atmospheric Environment 45*, 4379–4389.

Matsunaga, S., Kawamura, K., Nakatsuka, T., Ohkouchi, N., 1999. Preliminary study on laboratory photochemical formation of low molecular weight dicarboxylic acids from unsaturated fatty acid (oleic acid). *Researches in Organic Geochemistry 14*, 19-25.

McFiggans, G., Alfarra, M.R., Allan, J.D., Bower, K., Coe, H., Cubison, M., Topping, D., Williams, P., Decesari, S., Facchini, C., Fuzzi, S., 2005. Simplification of the representation of the organic component of atmospheric particulates. *Faraday Discussions 130*, 341-362.

Ministry of Health England, 1954. Mortality and morbidity during the London fog of December 1952. *Reports on Public Health and Medical Subjects 95*, London: HMSO.

Mirivel, G., 2009. Développement de méthodes d'analyse de composés organiques dans les particules fines et étude de leur vieillissement en milieu contrôlé. *Thèse*, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Mitra, S. & Ray, B., 1995. Patterns and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in indoor air. *Atmospheric Environment 29,* 3345-3356.

Miyazaki, Y., Aggarwal., S.G., Singh, K., Gupta, P.K., Kawamura, K., 2011. Dicarboxylic acids and water-soluble organic carbon in aerosols in New Dehli, India, in winter: Characteristics and formation processes. *Journal of Geophysical Research 113*, D19206, doi:10.1029/2009JD011790.

Mkoma, S.L., Chi, X., Maenhaut, W., 2010. Characterization of carbonaceous in $PM_{2.5}$ and PM_{10} size fractions in Morogoro, Tanzania, during 2006 wet season compaign. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 268*, 1665-1670.

Mochida, M., Kitamori, Y., Kawamura, K., Nojiri, Y., Suzuki, K., 2002. Fatty acids in the marine atmosphere: Factors governing their concentrations and evaluation of organic films on sea-salt particles, *Journal of Geophysical Research 107*, D174325.

Mochida, M., Umemoto, N., Kawamura, K., Lim, H.-J., Turpin, B.J., 2007. Bimodal size distributions of various organic acids and fatty acids in the marine atmosphere: Influence of anthropogenic aerosols, Asian dusts, and sea spray off the coast of East Asia, *Journal of Geophysical Research 112*, D15209.

Mohr, C., DeCarlo, P.F., Heringa, M.F., Chirico, R., Slowik, J.G., Richter, R., Reche, C., Alastuey, A., Querol, X., Seco, R., Penuelas, J., Jimenez, J.L., Crippa, M., Zimmermann, R., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2012. Identification and quantification of organic aerosol from cooking and other sources inBarcelona using aerosol mass spectrometer data. *Atmospheric Chemistry and Physics 12*, 1649–1665.

Mohr, C., Hufman, J.A., Cubison, M.J., Aiken, A.C., Docherty, K.S., Kimmel, J.R., Ulbrich, I.M., Hannigan, M., Jimenez, J.L., 2009. Characterization of primary organic aerosol emissions from meat cooking, trash burning, and motor vehicles with high-resolution aerosol mass spectrometry and comparsion with ambient and chamber observations.*Environmental Science and Technology 43*, 2443–2449.

Moldanova, J., Fridell, E., Popovicheva, O., Demirdjian, B., Tishkova, V., Faccinetto, A., Fosca, C., 2009. Characterization of particulate matter and gaseous emissions from a large ship diesel engine. *Atmospheric Environment 43*, 2632–2641.

Morawska, L., Moore, M.R., Ristowski, Z.D., 2004. Health impact of ultrafine particles. *Desktop literature review and analysis.* Canberra.

Morgan, W.T., Allan, J.D., Bower, K.N., Capes, G., Crosier, J., Williams, P.I., Coe, H., 2009. Vertical distribution of sub-micron aerosol chemical composition from North-Western Europe and the North-East Atlantic. *Atmospheric Chemistry and Physics 9*, 5389–5401.

Morino, Y., Kondo, Y., Takegawa, N., Miyazaki, Y., Kita, K., Komazaki, Y., Fuluda, M., Miyakawa, T., Moteki, N., Worsnop, D.R., 2006. Partitioning of HNO_3 and particulate nitrate over Tokyo: Effect of vertical mixing. *Journal of Geophysical Research 111*, D15215, doi:10.1029/2005JD006887.

Nawrot, T., Torfs, R., Fierens, F., De Henauw, S., Hoet, P., van Kersschaever, G., de Backer, G., Nemery, B., 2006. More people die in summer from fine particulate air pollution than in winter. Associations from a heavily polluted region in Western Europe. *Epidemiology 17*, S262-S262.

Nawrot, T.S. & Nemery, B., 2007. Response to findings on association between temperature and dose response coefficient of inhalable particles (PM_{10}) - Response. *Journal of Epidemiology and Community Health 61,* 838-839.**Nel, A.E., Diaz-Sanchez, D., Li, N.,** 2001. The role of particulate pollutants in pulmonary inflammation and asthma: evidence for the involvement of organic chemicals and oxidative stress. *Current Opinion in Pulmonary Medicine 7*, 20-26.

Nemitz, E., Jimenez, J.L., Huffman, J.A., Ulbrich, I.M., Canagaratna, M.R., Worsnop, D.R., Guenther, A.B., 2008. An eddy-covariance system for the measurement of surface/atmosphere exchange fluxes of submicron aerosol chemical species – first application above an urban area. *Aerosol Science and Technology 42*, 636–657.

Ng, N.L., Canagaratna, M.,R., Jimenez, J.L., Chabbra, P.S., Seinfeld, J.H., Worsnop, D.R., 2011. Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra. Atmospheric Chemistry and Physics 11, 6465–6474.

Ng, N.L., Canagaratna, M.,R., Zhang, Q., Jimenez, J.L., Tian, J., Ulbrich, I.M., Kroll, J.H., Docherty, K.S., Chhabra, P.S., Bahreini, R., Murphy, S.M., Seinfeld, J.H., Hildebrandt, L., Donahue, N.M.,

DeCarlo, P.F., Lanz, V.A., Prévôt, A.S.H., Dinar, E., Rudich, Y., Worsnop, D.R., 2010. Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from aerosol mass spectrometry. *Atmospheric Chemistry and Physics 10*, 4625–4640.

NIOSH, 1996. Method 5040 issue 1: elemental carbon (diesel exhaust). In: *NIOSH Manual of Analytical Methods*, fourth ed. National Institute of Occupational Safety and Health, Cincinnati, OH.

Novakov, T., & Penner, J.E., 1993. Large contribution of organic aerosols to cloud condensation nuclei concentrations. *Nature 365,* 823-826.

Offenberg J.H. & Baker J.E., 1999. Aerosol size distributions of PAH's in urban and over water atmospheres. *Environmental Science and Technology 33,* 3324-3331.

Offenberg, J.H. & Baker, J.E., 2002. The influence of aerosol size and organic carbon content on gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Atmospheric Environment 36,* 1205-1220.

Omar, N.Y.M.J., Mon, T.C., Rahman, N.A., Abas, M.R.B., 2006. Distributions and health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric aerosols of Kuala Lumpur, Malaysia. *Science of the Total Environment 369,* 76-81.

O'Neill, M.S., Veves, A., Zanobetti, A., Sarnat, J.A., Gold, D.R., Economides, P.A., Horton, E.S., Schwartz, J., 2005. Diabetes enhances vulnerability to particulate air pollution-associated impairment in vascular reactivity and endothelial function. *Circulation 111,* 2913-2920.

Oros, D.R. & Simoneit, B.R.T., 2000. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. *Fuel 79,* 515-536.

Oros, D.R. & Simoneit, B.R.T., 2001a. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers. *Applied Geochemistry 16,* 1513-1544.

Oros, D.R. & Simoneit, B.R.T., 2001b. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 2. Deciduous trees. *Applied Geochemistry 16,* 1545-1565.

Oros, D.R., Abas, M.R.b., Omar, N.Y.M.J., Rahman, N.A., Simoneit, B.R.T., 2006. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses. *Applied Geochemistry 21,* 919-940.

ORS (Observatoire Régional de la Santé), 2007a. Effets des particules en suspension sur la santé respiratoire des enfants. *Rapport rédigé par Prouvost, H. & Declercq, C. pour le conseil régional du Nord – Pas-de-Calais.*

ORS (Observatoire Régional de la Santé), 2007b. Evaluation de l'impact des rejets atmosphériques des centrales thermiques du Nord – Pas-de-Calais sur l'exposition de la population aux particules en suspension : éléments de faisabilité. *Rapport rédigé par Prouvost, H. & Declercq, C. pour le conseil régional du Nord – Pas-de-Calais.*

Ostro, B., Broadwin, R., Green, S., Feng, W.Y., Lipsett, M., 2006. Fine particulate air pollution and mortality in nine California counties: results from CALFINE. *Environmental Health Perspectives 114,* 29-33.

Paatero, P. & Tapper, U., 1994. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics 5,* 111-126.

Paatero, P., 1997. A weighted non-negative least squares algorithm for three-way 'PARAFAC' factor analysis. *Chemometrics and Intelligence Laboratory Systems 38*, 223–242.

Panther, B.C., Hooper, M.A., Tapper, N.J., 1999. A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments. *Atmospheric Environment 33,* 4087-4099.

Park, J., Wade, T.L., Sweet, S., 2001. Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas, USA. *Atmospheric Environment 35*, 3315-3324.

Park, S.S., Bae, M.-S., Schauer, J.J., Ryu, S.Y., Kim, Y.J., Cho, S.Y., Kim, S.J., 2005. Evaluation of the TMO and TOT methods for OCand EC measurements and their characteristics in $PM_{2.5}$ at an urban site of Korea during ACE-Asia. *Atmospheric Environment 39*, 5101-5112.

Penner, J.E., Hegg, D., Leaitch, R., 2001. Unraveling the role of aerosols in climate change. *Environmental Science and Technology 35,* 332-340.

Penner, J.E., Quaas, J., Storelvmo, T., Takemura, T., Boucher, O., Guo, H., Kirkevâg, A., Kristjansson, J.E., Seland, O., 2006. Model intercomparison of indirect aerosol effects, *Atmospheric Chemistry and Physics 6*, 3391-3405.

Pennise, K.M. & Kamens, R.M., 1996. Atmospheric behaviour of dibenzo-p-dioxins and dibenzofuran and effects of combustion temperature. *Environmental Science and Tecnology 30*, 2832-2842.

Peters, A., Wichmann, H.E., Tuch, T., Heinrich, J., Heyder, J., 1997. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medecine 155*, 1376-1383.

Pindado, O., Pérez, R.M., Garcia, S., Sanchez, M., Galan, P., Fernandez, M., 2009. Characterization and sources assignation of PM2.5 organic aerosol in a rural area of Spain. *Atmospheric Environment 43*, 2796–2803.

Pio, C., Alves, C., Duarte, A., 2001a. Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area. *Atmospheric Environment 35*, 1365-1375.

Pio, C., Alves, C., Duarte, A., 2001b. Organic components of aerosols in a forested area of central Greece. *Atmospheric Environment 35*, 389-401.

Pio, C., Legrand, M., Oliveira, T., Afonso, J., Santos, C., Caseiro, A., Fialho, P., Barata, F., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Gelencsér, A., Preunkert, S., Schock, M., 2007. Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe. *Journal of Geophysical Research 112*, D23S02, doi:10.1029/2006JD008038.

Piot, C, 2011. Polluants atmosphériques organiques particulaires en Rhône-Alpes : caractérisation chimique et sources d'émissions. *Thèse*, Université de Grenoble.

Poor, N., Tremblay, R., Kay, H., Bhethanabotla, V., Swartz, E., Luther, M., Campbell, S., 2004. Atmospheric concentrations and dry depositions rates of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for Tampa Bay, Florida, USA. *Atmospheric Environment 38*, 6005-6015.

Pope, C.A. III., 1996. Adverse health effects of air pollutants in a non-smoking population, *Toxicology* 111, 149-155.

Pope, C.A., Thun, M.J., Namboordiri, M.M., Dockery, D.W., Evans, J.S., Speizer, F.E., Heath Jr, C.W., 1995. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medecine 151*, 669-674.

Possanzini, M., Di Palo, V., Tagliacozzo, G., Cecinato, A., 2006. Physico-chemical artefacts in atmospheric PAH denuder sampling. *Polycyclic Aromatic Compounds 26*, 185-195.

Putaud, J.P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Ten Brink, H., Torseth, K., Wiedensohler, A., 2004. A European aerosol phenomenology--2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment 38*, 2579-2595.

Raes, F., Van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.P., Seinfeld, J.H., Adams, P., 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment 34*, 4215-4240.

Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., de Hoog, J., Deutsch, F., Roekens, E., Bleux, N., Berghmans, P., Van Grieken, R., 2006. Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment 40*, 771-785.

Ravindra, K., Sokhi, R., van Grieken, R., 2008a. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons : source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment Review 42*, 2895-2921.

Ravindra, K., Wauters, E., van Grieken, R., 2008b. Varaition in particulate PAH levels and their relation with the transboundary movement of their masses. *Science of the Total Environment 396*, 100-110.

Reff, A., Eberly, S.I., Bhave, P.V., 2007. Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization: reviews of existing methods. Technical paper. *Journal of the Air and Waste Management Association 57*, 146–154.

Rehwagen, M., Müller, A., Massolo, L., Herbarth, O., Ronco, A., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas. *Science of the Total Environment 348*, 199-210.

Rimetz-Planchon, J., 2006. Les aérosols de pollution en zone urbaine et industrielle sous influence marine.*Thèse*, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Robinson, N.H., Newton, H.M., Allan, J.D., Irwin, M., Hamilton, J.F., Flynn, M., Bower, K.N., Williams, P.I., Mills, G., Reeves, C.E., McFiggans, G., Coe, H., 2011. Source attribution of Bornean air masses by back trajectory analysis during the OP3 project. *Atmospheric Chemistry and Physics 11*, 9605–9630.

Rodriguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.-M., Alarcón, M., Mantilla, E. et Ruiz, C. R., 2004. Comparative PM_{10}-$PM_{2.5}$ source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain. *The Science of the Total Environment 328*, 95-113.

Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1998. Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces. *Environmental Science and Technology 32*, 13-22.

Roukos, J., 2010. Caractérisation des composés organiques volatils dans une zone urbaine multi-influencée : Développement de méthodes chromatographiques, de capteurs et campagnes de mesures. *Thèse*, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Roukos, J., Plaisance, H., Leonardis, T., Bates, M., 2009b. 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., Riffault, V., Locoge, N., Plaisance, H., 2009a. VOC in an urban and industrial harbor on the French North Sea coast during two contrasted meteorological situations. *Environmental Pollution 157*, 3001-3009.

Rudich, Y., Donahue, N.M., Mentel, T.F., 2007. Aging of organicaerosol: Bridging the gap between laboratory and field studies, *Annual Review of Physical Chemistry 58*, 321–352.

Russell, L.M., Bahadur, R., Ziemann, P.J., 2011. Identifying organic aerosol sources by comparing functional group composition in chamber and atmospheric particles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 108*, 3516–3521.

Salvador, P., Artíñano, B., Alonso, D. G., Querol, X. et Alastuey, A., 2004. Identification and characterization of sources of PM_{10} in Madrid (Spain) by statistical methods. *Atmospheric environment 38*, 435-447.

Salvi, S., Blomberg, A., Rudell, B., Kelly, F., Sandström, T., Holgate, S.T., Frew, A., 1999. Acute inflammatory responses in the airways and peripheral blood after short-term exposure to diesel exhaust in healthy human volunteers. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medecine 159*, 702-709.

Samet, J.M., Dominici, F., Curriero, F.C., Coursac, I., Zeger, S.L., 2000. Fine particulate air pollution and mortality in 20 U.S. cities, 1987-1994. *New England Journal of Medicine* 343, 1742-1757.

Sauvage, S., 2008. Origine et comportement des composés hydrocarbonés non méthaniques (HCNM) en zone rurale. *Thèse*, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Saxena, P., Hildemann, L.M., 1996. Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24, 57-109.

Saxena, P., Hildemann, L.M., McMurry, P.H., Seinfeld, J.H., 1995. Organics alter hygroscopic behaviour of atmospheric particles. *Journal of Geophysical Research 100*, 18755-18770.

Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2001. Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C_1 through C_{29} organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environmental Science and Technology 35*, 1716-1728.

Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002a. Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C_1 through C_{27} organic compounds from cooking with seed oils. *Environmental Science and Technology 36*, 567-575.

Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002b. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C_1 through C_{32} organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. *Environmental Science and Technology 36*, 1169-1180.

Schnelle-Kreis, J., Gebefügi, I., Welzl, G., Jaensch, T., Kettrup, A., 2001. Occurence of particle associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. *Atmospheric Environment 35 Supplement N°1,* S71-S81.

Schober, W., Belloni, B., Lubitz, S., Eberlein-Konig, B., Bohn, P., Saritas, Y., Lintelmann, J., Matuschek, G., Behrendt, H., Buters, J., 2006. Organic extracts of urban aerosol (<= $PM_{2.5}$) enhance rBet v 1-induced upregulation of CD63 in basophils from birch pollen-allergic individuals. *Toxicological Sciences 90,* 377-384.

Schwartz, J., Dockery, D.W., Neas, L.M., 1996. Is daily mortality associated specifically with fine particles? *Journal of the Air & Waste Management Association 46,* 927-939.

Schwartz, S.E. & Slingo, A., 1996. Enhanced shortwave cloud radiative forcing due to anthropogenic aerosols. *Clouds, Chemistry and Climate*, I 35, 191-236. Ed. Springer-Verlag, Berlin.

Sciare, J., d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., Gaimoz, C., Dolgorouky, C., Bonnaire, N., Favez, O., Bonsang, B., Gros, V., 2011. Large contribution of water-insoluble organic aerosols in the region of Paris (France) during wintertime. *Journal of Geophysical Research 116*, D22203, doi:10.1029/2011JD015756.

Seinfeld, J.H. & Pankow, J.F., 2003. Organic atmospheric particulate material. *Annual Review of Physical Chemistry 54,* 121–140.

Sempéré, R. & Kawamura, K., 2003. Trans-hemispheric contribution of C_2-C_{10} α, ω-dicarboxylic acids, and related polar compounds to water-soluble organic carbon in the western Pacific aerosols in relation to photochemical oxidation reactions. *Global Biogeochemical Cycles 17,* 1069–1084.

Sharma, H., Jain, V.K., Khan, Z.H., 2007. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urban environment of Delhi. *Chemosphere 66,* 302-310.

Simoneit, B.R.T., 1986. Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry 23,* 207-237.

Simoneit, B.R.T., Elias, V.O., Kobayashi, M., Kawamura, K., Rushdi, A.I., Medeiros, P.M., Rogge, W.F., Didyk, B.M., 2004. Sugars dominant water-soluble organic compounds in soils and characterization as tracers in atmospheric particulate matter. *Environmental Science and Technology 38,* 5939- 5949.

Slowik, J.G., Stroud, C., Bottenheim, J.W., Brickell, P.C., Chang, R.Y.W., Liggio, J., Makar, P.A., Martin, R.V., Moran, M.D., Shantz, N.C., Sjostedt, S.J., van Donkelaar, A., Vlasenko, A., Wiebe, H.A., Xia, A.G., Zhang, J., Leaitch, W.R., Abbatt, J.P.D., 2010a. Characterization of a large biogenic secondary organic aerosol event from eastern Canadian forests. *Atmospheric Chemistry and Physics 10,* 2825-2845.

Slowik, J.G., Vlasenko, A., McGuire, M., Evans, G.J., Abbatt, J.P.D., 2010b. Simultaneous factor analysis of organic particle and gas mass spectra: AMS and PTR-MS measurements at an urban site. *Atmospheric Chemistry and Physics 10,* 1969–1988.

Smith, J.N., Moore, K.F., McMurry, P.H., Eisele, F.L., 2004. Atmospheric Measurements of Sub-20 nm Diameter Particle Chemical Composition by Thermal Desorption Chemical Ionization Mass Spectrometry, *Aerosol Science and Technology 38,* 100-110.

Sullivan, R.C. & Prather, K.A., 2005. Recent advances in our understanding of atmospheric chemistry and climate made possible by on-line aerosol analysis instrumentation. *Analytical Chemistry 77,* 3861-3886.

Sun, J., Zhang, Q., Canagaratna, M.R., Zhang, Y., Ng, N.L., Sun, Y., Jayne, J.T., Zhang, X., Worsnop, D.R., 2010. Highly-time and size-resolved characterization of submicron aerosol particles in Beijing using an aerodyne aerosol mass spectrometer. *Atmospheric Environment 44*, 131–140.

Sun, Y., Zhang, Q., Zheng, M., Ding, X., Edgerton, E.S., Wang, X., 2011b. Characterization and source apportionment of water-soluble organic matter in atmospheric fine particles ($PM_{2.5}$) with high-resolution aerosol mass spectrometry and GC-MS. *Environmental Science and Technology 45,* 4854–4861.

Sun, Y.L., Zhang, Q., Schwab, J.J., Chen, W.N., Bae, M.S., Lin, Y.C., Hung, H.M., Demerjian, K.L., 2011c. A case study of aerosol processing and evolution in summer in New York City. *Atmospheric Chemistry and Physics 11*, 12737–12750.

Sun, Y.L., Zhang, Q., Schwab, J.J., Yang, T., Ng, N.L., Demerjian, K.L., 2012. Factor analysis of combined organic and inorganic aerosol mass spectra from high resolution aerosol mass spectrometer measurements. Atmospheric Chemistry and Physics 12, 8537–8551.

Talbot, C., Augustin, P., Leroy, C., Willart, V., Delbarre, H., Khomenko, G., 2007a. Impact of a sea-breeze on the boundary-layer dynamics and the atmospheric stratification in a coastal area of the North Sea. *Boundary-Layer Meteorology 125*, 133–154.

Talbot, C., Leroy, C., Augustin, P., Willart, V., Delbarre, H., Fourmentin, M., Khomenko, G., 2007b. Transport and dispersion of atmospheric sulphur dioxide from an industrial coastal area during a sea-breeze event. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions 7, 15989–16022.

Tan, P.V., Evans, G.J., Tsai, J., Owega, S., Fila, M.S., Malpica, O., Brook, J.R., 2002. On-line analysis of urban particulate matter focusing on elevated wintertime aerosol concentrations. *Environmental Science and Technology 36*, 3512-3518.

Tasdemir, Y. & Esen, F., 2007. Urban air PAHs: concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey. *Atmospheric Research 84*, 1-12.

Troussier, F., 2006. Evolution spatio-temporelle des teneurs en composés organiques volatils en atmosphère urbaine et périurbaine et contribution de leurs sources. *Thèse*, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Tsapakis, M. & Stephanou, E.G., 2003. Collection of gas and particle semi-voltile organic compounds: use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during high-volume air sampling. *Atmospheric Environment 37*, 4935-4944.

Turpin, B.J., Saxena, P., Andrews, E., 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmospheric Environment 34*, 2983-3013.

Ulbrich, I.M., Canagaratna, M.R., Cubison, M.J., Zhang, Q., Ng, N.L., Aiken, A.C., Jimenez, J.L., 2012. Three-dimensional factorization of size-resolved organic aerosol mass spectra from Mexico City. *Atmospheric Measurement and Techniques 5*, 195–224.

Ulbrich, I.M., Canagaratna, M.R., Zhang, Q., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L., 2009. Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data. *Atmospheric Chemistry and Physics 9*, 2891–2918.

US-EPA (United States Environment Protection Agency), 1997. Health and environmental effects of particulate matter.

Valavanidis, A., Fiotakis, K., Vlahogianni, T., Papadimitriou, V., Pantikaki, V., 2006. Determination of selective quinones and quinoid radicals in airborne particulate matter and vehicular exhaust particles. *Environmental Chemistry 3*, 118-123.

Venkataraman, C., Thomas, S., Kulkarni, P., 1999. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons gas/particle partitioning to urban aerosols. *Journal of Aerosol Sciences 30*, 756-770.

Viana, M., Kulbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Wallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wahlin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzenberger, R., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results. *Journal of Aerosol Science 39*, 827–849.

Vinitketkumnuen, U., Kalayanamitra, K., Chewonarin, T., Kamens, R., 2002. Particulate matter, PM_{10} & $PM_{2.5}$ levels, and airborne mutagenicity in Chiang Mai, Thailand. *Mutation Research-Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis 519*, 121-131.

Volckens, J., Leith, D., 2003a. Comparison of methods for measuring pas-particle partitioning of semivolatile compounds. *Atmospheric Environment 37*, 3177-3188.

Volckens, J., Leith, D., 2003b. Effects of sampling bias on gas-particle partitioning of semi-volatile compounds. *Atmospheric Environment 37*, 3385-3393.

Wang, F., Chen, D.S., Cheng, S.Y., Li, J.B., Li, M.J., Ren, Z.H., 2010. Identification of regional atmospheric PM_{10} transport pathways using HYSPLIT, MM5-CMAQ and synoptic pressure pattern analysis. *Environmental Modelling & Software 25*, 927–934.

Wang, G., Niu, S., Liu, C., Wang, L., 2002. Identification of dicarboxylic acids and aldehydes of PM_{10} and $PM_{2,5}$ aerosols in Nanjing, China. *Atmospheric Environment 36*, 1941-1950.

Wang, S., Guo, X., Wang, K., Luo, Z., 2011. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 91*, 183–189.

Whitby, K. T., 1977. Physical characterization of aerosols. *Methods and standards for environmental measurement 464,* 165-172.

Wichmann, H.E., Spix, C., Tuch, T., Wolke, G., Peters, A., Heinrich, J., Kreyling, W.G., Heyder, J., 2000. Daily mortality and fine and ultrafine particles in Erfurt, Germany part I: role of particle number and particle mass. *Research report (Health Effects Institute),* 5-86.

Williams, J., de Reus, M., Krejci, R., Fischer, H., Ström, J., 2002. Application of the variability-size relationship to atmospheric aerosol studies: estimating aerosol lifetimes and ages. *Atmospheric Chemistry and Physics 2,* 133-145.

Wilson R., & Spengler, J., 1996. Particles in our air: concentrations and health effects. Harvard University Press, Boston.

Yang, H. & Yu, Y.Z., 2002. Uncertainties in charring correction in the analysis of elemental and organic carbon in atmospheric particles by thermal/optical methods. *Environmental Science and Technology 36,* 5199-5204.

Yang, M., Howell, S.G., Zhuang, J., Huebert, B.J., 2008. Attribution of aerosol light absorption to black carbon, brown carbon, and dust in China – interpretations of atmospheric measurements during EAST-AIRE. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions 8,* 10913-10954.

Yao, X., Fang, M., Chan, C.K., 2002. Size distributions and formation of dicarboxylic acids in atmospheric particles. *Atmospheric Environment 36,* 2099-2107.

Yao, X., Fang, M., Chan, C.K., Ho, K.F., Lee, S.C., 2004. Characterization of dicarboxylic acids in $PM_{2.5}$ in Hong Kong. *Atmospheric Environment 38,* 963-970.

Yassaa, N., Meklati, B.Y., Cecinato, A., Marino, F., 2001. Particulate n-alkanes, n-alkanoic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers city area. *Atmospheric Environment 35,* 1843-1851.

Zanobetti, A. & Schwartz, J., 2002. Cardiovascular damage by airborne particles: are diabetics more susceptible ? *Epidemiology 13,* 588-592.

Zanobetti, A. & Schwartz, J., 2006. Air pollution and emergency admissions in Boston, MA. *Journal of Epidemiology and Community Health 60,* 890-895.

Zhang, Q., Alfarra, M.R., Worsnop, D.R., Allan, J.D., Coe, H., Canagaratna, M.R., Jimenez, J.L., 2005a. Deconvolution and quantification of hydrocarbonlike and oxygenated organic aerosols based on aerosol mass spectrometry. *Environmental Science and Technology 39,* 4938-4952.

Zhang, Q., Canagaratna, M.C., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L., 2005b. Time and size-resolved chemical composition of submicron particles in Pittsburgh—Implications for aerosol sources and processes. *Journal of Geophysical Research 110,* doi:10.1029/2004JD004649.

Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Ulbrich, I.M., Ng, N.L., Worsnop, D.R., Sun, Y., 2011. Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry 401,* 3045–3067.

Zhang, Q., Worsnop, D.R., Canagaratna, M.R., Jimenez, J.L., 2005c. Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: Insights into sources and processes of organic aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics 5,* 3289-3311.

Zhang, T., Claeys, M., Cachier, H., Dong, S., Wang, W., Maenhaut, W., Liu, X., 2008. Identification and estimation of the biomass burning contribution to Beijing aerosol using levoglucosan as a molecular marker. *Atmospheric Environment 42,* 7013–7021.

Zhang, Y.-X., Shao, M., Zhang, Y.-H., Zeng, L.-M., He, L.-Y., Zhu, B., Wei, Y.-J., Zhu, X.-L., 2007. Source profiles of particulate organic matters emitted from cereal straw burnings. *Journal of Environmental Sciences 19,* 167-175.

Zheng, M., Fang, M., Wang, F., To, K.L., 2000. Characterization of the solvent extractable organic compounds in $PM_{2.5}$ aerosols in Hong Kong. *Atmospheric Environment 34,* 2691-2702.

Zmirou, D., Bard, D., Dab, W., Dor, F., Goldberg, M., Hubert, P., 2000. Pollution, air, eau, aliments, bruit, nucléaire... Quels risques pour notre santé ? Paris : La découverte et Syros, 2000.

Zufall, M.J. & Davidson, C.I., 1998. Dry deposition of particles, in: Atmospheric particles, Eds. Harrison, R.M. & van Grieken R.E., *John Wiley & Sons 5***,** 425–473.

Résumé

La composition chimique de particules fines collectées sur un site urbano-industriel à Grande-Synthe et un site urbain de fond de Douai a été étudiée à partir d'observations de terrain menées sur deux saisons contrastées (été et hiver). A partir de prélèvements par filtration, la spéciation chimique des particules fines a été réalisée et a permis l'identification et la quantification de plusieurs familles chimiques ciblées (hydrocarbures aromatiques polycycliques, acides dicarboxyliques) et de la fraction carbonée (carbone organique et élémentaire) des aérosols. La composition chimique des aérosols submicroniques non-réfractaires a également été suivie en temps réel par un spectromètre de masse haute résolution à temps de vol (HR-ToF-AMS) tandis que les concentrations en carbone suie ont été déterminées par un aéthalomètre. Les différentes méthodes analytiques ont ensuite pu être comparées pour certains paramètres. Les résultats obtenus lors des campagnes de mesures ont mis en évidence des variations saisonnières et inter-sites. Le lien entre observations et météorologie a également été réalisé par l'étude des roses de pollution et l'analyse de rétro-trajectoires afin d'identifier respectivement les sources d'émissions locales et le transport longue distance à partir des profils chimiques des polluants associés à l'origine des masses d'air. Enfin, l'analyse par factorisation en matrices positives (PMF) appliquée aux données AMS a permis de séparer la fraction organique des aérosols en facteurs caractéristiques de sources d'émissions dont les contributions par rapport à la masse totale, l'état d'oxydation et le degré de fonctionnalisation ont été estimés.

Abstract

The chemical composition of fine particles sampled at an industrialized coastal site in Grande-Synthe and an urban background site in Douai was investigated from field measurements during two contrasted seasons (summer and winter). The chemical speciation of fine particles was performed using filter collection and allowed the identification and quantification of some targeted species (polycyclic aromatic hydrocarbons, dicarboxylic acids) and of the carbonaceous fraction (organic and elemental carbon) of aerosols. The real-time measurements of the chemical composition of non-refractory submicron aerosols were also monitored by a high resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer (HR-ToF-AMS) whereas the concentrations of black carbon were determined by an aethalometer. The analytical methods were then compared for some parameters. The results obtained highlighted the variations between seasons and sites. The relationship between observations and meteorology was also carried out with pollution roses and back trajectory analyses in order to identify the local emission sources and the long-range transport from the chemical profiles associated with the origin of air masses, respectively. Finally, positive matrix factorization analysis was applied to AMS datasets to separate organic aerosols into factors characteristic of emission sources, whose contributions to the total mass, oxidation state and degree of functionalization were estimated.