

N° d'ordre : 42502



THESE

Présentée en vue
d'obtenir le grade de

DOCTEUR

en

Discipline : Sciences de la terre et de l'univers

par

Cécile DEBEVEC

DOCTORAT DELIVRÉ PAR L'UNIVERSITÉ DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

IDENTIFICATION DES DÉTERMINANTS DE LA CONCENTRATION EN POLLUANTS ORGANIQUES GAZEUX DANS LE BASSIN MÉDITERRANÉEN EST

Soutenue le 11 Décembre 2017 devant le jury d'examen :

Président	M. Jean SCIARE, Professeur, The Cyprus Institute – Chypre
Rapporteur	M. Nikolaos MIHALOPOULOS, Professeur, University of Crete – Grèce
Rapporteur	M. Eric VILLENAVE, Professeur, Université de Bordeaux
Examinatrice	Mme Aurélie COLOMB, Maître de conférences, Université Clermont-Auvergne
Encadrant	M. Stéphane SAUVAGE, Maître assistant, IMT Lille Douai
Co-Encadrante	Mme Valérie GROS, Directrice de recherche CNRS, LSCE
Directrice de thèse	Mme Nadine LOCOGE, Professeure, IMT Lille Douai

Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE) de l'IMT Lille Douai
Ecole Doctorale SMRE 104 (Lille 1, Artois, ULCO, UVHC, Chimie Lille, IMT Lille Douai)

“There’s always another rainbow” (Don Rosa)

REMERCIEMENTS :

Au moment où j'écris ces lignes, je réalise que ma thèse est terminée, ces trois années sont passées si vite, c'est synonyme que je ne me suis à aucun moment ennuyé. Ce manuscrit de thèse est l'aboutissement d'un intense travail de recherche, mais également le fruit de plusieurs collaborations nationales et internationales. Ce travail de thèse n'aurait pas pu avoir cette finalité sans la participation de nombreuses personnes avec qui j'ai travaillé, discuté, interagit, appris ou encore rit et décompressé. Il n'est pas dans ma nature de trouver les mots justes pour remercier et je considère que cette section est l'une des plus « dures » à écrire de ce mémoire car l'une des plus personnelles. J'espère vous remercier à la hauteur de votre aide, soutien et accompagnement, du moins sachez que le cœur y est. J'aimerais également partager un souvenir important pour moi d'un de mes entretiens, où l'on m'a dit que « le/la doctorant(e) choisit également sa thèse » et ces trois années passés à Douai, mais aussi par moments à Paris et à Chypre, ne m'ont jamais fait regretter mon choix (loin de là).

Mes premiers remerciements vont naturellement à mon équipe d'encadrement, Nadine Locoge, ma directrice de thèse, et Stéphane Sauvage et Valérie Gros, mes encadrants. Merci de m'avoir choisi pour cette thèse malgré ma candidature tardive et mon parcours relativement atypique. J'ai ainsi pu découvrir le « monde » des COV, les joies des campagnes de terrain et des nombreux essais pour trouver un sens aux fameux facteurs PMF (« mais pourquoi i-/n-/butanes ne sont pas expliqués par le même facteur que i-/n-/pentanes ??? »). Merci de m'avoir accordé toute votre confiance, de m'avoir laissé évoluer en grande autonomie (un peu déroutant au départ mais bénéfique à l'arrivée) tout en apportant votre aide et votre expertise quand ce fut nécessaire. Merci Stéphane d'avoir toujours répondu présent quand je venais taper à la porte de ton bureau. Malgré la distance, merci Valérie pour ta grande disponibilité, implication et réactivité, parfois même à des heures tardives ; c'était comme si tu étais quand même un peu à Douai. Merci Nadine d'avoir pu trouver du temps pour nos discussions (scientifiques ou pas) malgré ton emploi du temps plus que chargé. Finalement, merci de m'avoir laissé la chance d'effectuer cette thèse où j'en ressors grandie, plus confiante et plus épanouie de cette aventure. Je garderai de nombreux souvenirs de nos discussions, échanges et partages lors des missions sur le terrain entre autres.

Je tiens également à remercier Patrice Coddeville, directeur du département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement de l'IMT Lille Douai, pour m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire et de son intérêt porté à mes travaux de thèse. Je tiens aussi à remercier Armines pour le financement de ma thèse. Je remercie les programmes ChArMex, ENVI-MED et ACTRIS-2, mais aussi l'IMT Lille Douai, le CEA et le CNRS pour leur support dans la mise en place de la station CAO et/ou pour avoir rendu possible la réalisation des deux campagnes de mesure. J'adresse un

remerciement particulier à François Dulac, coordinateur du programme ChArMEx, pour son intérêt porté à mes travaux de thèse, même dans les toutes dernières étapes, et merci d'avoir tout fait pour me permettre de poursuivre ces travaux au cours d'un post-doc.

Je souhaite maintenant remercier l'ensemble des membres de mon jury de thèse pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse. Je remercie donc Jean Sciare, Nikolaos Mihalopoulos, Eric Villenave et Aurélie Colomb. Merci pour vos lectures attentives, pour vos questions et pour vos conseils pour la suite, qui ont rendu l'échange tellement agréable que je n'ai pas vu ces 4 heures passées. Je tiens ensuite à remercier une nouvelle fois Jean Sciare mais aussi Agnès Borbon pour avoir assuré le suivi de cette thèse au cours de chacun des comités de pilotage. Vos conseils et avis toujours judicieux et pertinents ont été précieux dans l'orientation de ce travail.

Jamais deux sans trois, je remercie à nouveau Jean Sciare et son équipe du Cyprus Institute pour leur accueil chaleureux au cours de mes nombreuses missions sous le soleil chypriote et pour nos échanges autour du parallèle entre les phases gazeuse et particulaire mesurées à la station CAO. Merci pour vos partages scientifiques ou de bons restaurants (je pense qu'on s'en souviendra tous de ces fameux mezzés). Je remercie également en particulier Mickael Pikridas, la communication n'a pas toujours été facile entre nous mais m'a bien poussé à améliorer mon anglais, merci d'avoir été « mes bras » sur place pendant plus d'une année de mesure, merci pour ta grande disponibilité et ton implication. Tu as grandement participé à l'obtention de ces bases de données de COV. Je remercie également l'ensemble des équipes de recherche présentes lors des campagnes de mesure ChArMEx ou BACCHUS de mars 2015. J'ai apprécié participer avec vous à ces efforts soutenus et combinés au cours de ces 5 semaines de mesure. Je remercie Bernard Bonsang pour votre partage d'expérience.

Je tiens également à remercier Karine Sellegri pour m'avoir permise de travailler sur les mesures de formation de nouvelles particules du LaMP. Merci pour ta grande disponibilité et ton expertise qui m'a permis de bien compléter la caractérisation des COV mesurés à Chypre par l'étude de leurs implications dans les processus de formation de nouvelles particules. Ce fut très agréable d'échanger avec toi.

Un merci particulier à l'équipe technique de Douai, Thierry, Vincent, Isabelle et Laurence mais aussi du LSCE, Roland et Dominique, qui m'ont permis de prendre en mains rapidement l'ensemble des instruments déployés sur le terrain mais aussi m'ont appuyé concernant l'analyse des prélèvements d'air effectués sur le terrain. Votre soutien a été très précieux.

Vient à présent le temps de remercier l'ensemble de mes collègues du département SAGE de l'IMT Lille Douai pour m'avoir accueillie durant ces années. Merci pour votre disponibilité, votre gentillesse et votre sympathie. Merci à toutes celles qui ont partagé mon quotidien au sein des bureaux « cachés » derrière le labo capteur (on pourrait même dire « du bureau » comme nos portes ne sont jamais fermées), avec qui j'ai partagé mes meilleurs moments. Merci Thérèse, la fameuse

« commandante », à qui j'ai présenté mes « rapports quotidiens » et avec qui j'ai partagé de nombreux délires et fous rires, plus sérieusement merci pour ton soutien et tes conseils concernant l'interprétation de mes bases de données. Merci Lorène pour ta bonne humeur que tu sais partager. Merci Cécilia, ta présence m'a beaucoup aidé et je trouve que c'était à la fois agréable et rassurant de vivre en même temps que toi les joies de la rédaction du mémoire et de la préparation de la soutenance. Je remercie aussi toute la bande (Evdokia, Anastasia, Shadia, Massi, Roger, Pablo, Antoine, Lina, Pamela, Asma, Laura ...).

Je n'ai passé que quelques semaines au LSCE mais j'ai toujours été accueilli à bras ouvert par l'ensemble de l'équipe CAE du LSCE que je remercie. J'aimerais particulièrement remercier Alexia, tu es une personne avec le cœur sur la main, toujours partante pour aider les autres. Merci Nora de m'avoir accueillie toujours avec le sourire dans ton bureau.

Merci à mes amis que j'ai plus ou moins vus durant ces années de dur labeur. Merci à mes amis Naacks, nos réunions m'a permis (ou forcé) de me déconnecter de mon travail (ce qui n'a pas été toujours facile). Je ne pense pas vous avoir assez remercié donc j'en profite pour remercier une nouvelle fois la famille Lequin, pour m'avoir accueillie à bras ouverts lors de mes séjours en région parisienne, j'en garderai de très bons souvenirs, entre autres de nos repas devant Top Chef (petite dédicace à Sandra ^^).

Je voudrais maintenant chaudement remercier mes parents, mon frère et Amélie et mes proches. Merci pour votre oreille attentive à mes aléas du quotidien. Merci de votre confiance aveugle en mes capacités, j'en avais besoin par moments. Votre présence à tous le jour de ma soutenance m'a comblé et ressentir votre joie et votre fierté sur vos visages a été l'un des plus beaux cadeaux. Je ne vous serais jamais assez reconnaissante de tout ce que vous avez fait pour moi. Je finirais mes remerciements par toi qui partage ma vie depuis quasiment 8 ans. Merci Sven d'avoir tout fait pour me rejoindre dans le Nord, d'avoir été mon pilier, pour ton soutien infaillible et de t'être si bien occupé de moi dans les moments pas évidents. Tout simplement, je n'en serais pas là sans toi.

TABLE DES MATIERES :

REMERCIEMENTS	5
TABLE DES MATIERES	9
NOTATIONS	13
INTRODUCTION GENERALE	17
CHAPITRE I : Les composés organiques volatils en région méditerranéenne	21
1. Intérêts scientifiques de l'étude de COV	23
1.1 Propriétés générales	23
1.2 Sources de COV	27
1.3 Devenir des COV dans l'atmosphère	30
1.4 Rôle des COV dans la formation d'ozone troposphérique.....	43
1.5 Rôle des COV dans la formation des aérosols organiques secondaires	45
1.6 Impacts directs et indirects des COV.....	50
2. La région méditerranéenne	54
2.1 Géographie	54
2.2 Climat méditerranéen	55
2.3 Biodiversité végétale	55
2.4 Croissance démographique.....	57
2.5 Hot-spot du changement climatique	58
2.6 Carrefour de la pollution continentale.....	59
2.7 Impacts de la pollution atmosphérique en région méditerranéenne	62
2.8 Etude de la pollution atmosphérique en région méditerranéenne	62
3. Conclusions, objectifs et cadre de thèse.....	66
CHAPITRE II : Mise en place de mesures de COV sur site de fond	69
1. Stratégie expérimentale pour répondre aux objectifs de thèse	71
1.1 Site de mesure	71
1.2 Mesures de COV	73
2. Instruments analytiques pour la mesure de COV	79
2.1 Mesure directe de COV par chromatographie en phase gazeuse (GC-FID).....	79
2.2 Mesure de COV par PTR-MS	91
2.3 Mesures indirectes de COV	103
2.4 Intercomparaisons des méthodes de mesure	113
3. Etude du devenir des COV : mise en lien avec les mesures d'aérosols.....	120
3.1 Caractérisation chimique des particules ultrafines en temps réel.....	120
3.2 Mesure de la distribution granulométrique des particules	122
4. Conclusions du chapitre II.....	126

CHAPITRE III : Caractérisation des déterminants de la variabilité des COV observés à Chypre	129
1. Identification des sources de COV par application d'un modèle sources-récepteur	131
1.1 Principe d'un modèle sources-récepteur	131
1.2 Application d'un modèle sources-récepteur (PMF) à des concentrations en COV sur un site récepteur de fond.....	132
2. Etude de l'origine géographique des sources de COV	140
2.1 Rose de vents	141
2.2 Orientation des sources de COV suivant les analyses CPF.....	141
2.3 Origines régionales des masses d'air.....	143
2.4 Zones régionales potentielles d'émissions de sources de COV suivant les analyses CF	145
3. Origin and variability in volatile organic compounds observed at an Eastern Mediterranean background site (Cyprus)	147
3.1 Introduction	148
3.2 Material and Methods	149
3.3 Results.....	154
3.4 Discussions.....	178
4. Conclusions du chapitre III	189
CHAPITRE IV: Rôle des COV biogéniques dans les processus de formation de nouvelles particules observées à Chypre.....	191
1. Emissions de COVB par la végétation chypriote.....	193
1.1 Description des habitats naturels de Chypre	193
1.2 Potentiel d'émissions de COVB.....	196
1.3 Synthèse et émission de COVB.....	197
2. Driving parameters of biogenic volatile organic compounds and consequences on new particle formation observed at an Eastern Mediterranean background site.....	203
2.1 Introduction	204
2.2 Material and Methods	205
2.3 Results and discussions	211
3. Conclusions du chapitre IV	234
CHAPITRE V : Evaluation saisonnière des déterminants de la variabilité des COV observés à Chypre	237
1 Introduction	240
2 Material and Methods.....	242
2.1 Sampling site	242
2.2 Experimental Set-up.....	242
2.3 Identification and contribution of major sources of VOCs	243
2.4 Geographical origins of VOCs.....	245
3 Results	246
3.1 Air mass origin and meteorological conditions.....	246
3.2 VOCs mixing ratios	249
3.3 Seasonal and diurnal variations	250
3.4 Source apportionment of VOCs	254
3.5 Towards the best experimental strategy to characterize variation of VOC concentrations	266
4 Discussions	269
5. Conclusions du chapitre V.....	273

CONCLUSION GENERALE	275
PERSPECTIVES SCIENTIFIQUES	281
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	285
LISTE DES ILLUSTRATIONS	309
LISTE DES FIGURES	311
LISTE DES TABLEAUX	317
ANNEXES	319

NOTATIONS :

Chimie atmosphérique

AOP	Aérosol Organique Primaire
AOS (SOA)	Aérosol organique Secondaire (<i>Secondary Organic Aerosol</i>)
BBOA	<i>Biomass Burning Organic Aerosol</i>
BC	<i>Black carbon</i>
BC_{ff}	<i>Black carbon originating from fossil fuels</i>
BC_{wb}	<i>Black carbon originating from wood burning</i>
CO	Monoxyde de carbone
CO₂	Doxyde de carbone
COA	<i>Cooking Organic Aerosol</i>
COSV	Composés Organiques Semi-Volatils
COV (VOCs)	Composés Organiques Volatils (<i>Volatile organic compounds</i>)
COV-I	Composés Organiques à Volatilité Intermédiaire
COVB (BVOCs)	Composés Organiques Volatils Biogéniques, (<i>Biogenic Volatile Organic Compounds</i>)
COVO (OVOCs)	Composés Organiques Volatils Biogéniques Oxygénés, (<i>Oxygenated Volatile Organic Compounds</i>)
DEG	Diéthylène Glycol
DMAPP	Diméthylallyle diphosphate
DNPH	2,4-DiNitroPhenylHydrazine
FPP	FarnesylPyroPhosphate
GaP	Glycéraldéhyde-3-Phosphate
GePP	Géranyl-PyroPhosphate
H₂O⁺(H₂O)	Clusters d'eau du second ordre
H₂O⁺(H₂O)₂	Clusters d'eau du troisième ordre
H₂SO₄	Acide sulfurique
H₃O⁺	Ion primaire hydronium
HCNM	Composés Hydrocarbonés Non Méthaniques
HO₂[·]	Radical hydroperoxy
HOA	<i>Hydrocarbon-like Organic Aerosol</i>
HONO	Acide nitrique
IPP	Isopentenyl-PyroPhosphate
ISOPOOHs	<i>Isoprene hydroxy hydroperoxides</i>
KI	Iodure de Potassium
LV-OOA	<i>Low-volatile Oxygen-like</i>
MACR	Méthacroléine
MBO	2-méthyl-but-3-èn-2-ol
MEK	<i>Methyl Ethyl Ketone</i> (Méthyl Ethyl Cétone)
MEP	MéthylÉrythritol Phosphate
MnO₂	Dioxyde de manganèse
MVA	Mévalonate
MVK	<i>Methyl Vinyl Ketone</i> (Méthyl Vinyl Cétone)
NPF	<i>New Particle Formation</i>
NH₃	Ammoniac
NH₄⁺	Ion ammonium
NO	Monoxyde d'azote

NO₂	Dioxyde d'azote
NO₃[•]	Radicaux nitrates
NO₃⁻	Ions nitrates
NO_x	Oxydes d'azote
NR	part Non-Réfractaire de l'aérosol
O(¹D)	Atome d'oxygène atomique à l'état métastable
O₂	Dioxygène
O₃	Ozone
O(³P)	Atome d'oxygène à l'état fondamental
OH[•]	Radicaux hydroxyles
OOA	<i>Oxygen-like Organic Aerosol</i> (correspond à l'AOS)
R[•]	Radicaux alkyles
RO[•]	Radicaux alkoxy
RO₂[•]	Radicaux peroxy
ROOH	Hydroperoxyde
RONO₂	Nitrate organique
SO₄²⁻	Ions sulfates
SV-OOA	<i>Semi-Volatile Oxygen-like Organic Aerosol</i>
THF	TétraHydroFurane
TMB	TriMéthylBenzènes
TVOC	Composés organiques volatils totaux

Techniques analytiques et métrologie

ACSM	<i>Aerosol Chemical Speciation Monitor</i>
AIS	<i>Air Ion Spectrometer</i>
AMS	<i>Aerosol Mass Spectrometer</i>
API-ToF	<i>Atmospheric pressure interface – Time of Flight</i>
ATD	<i>Automatic Thermal Desorption</i>
CIMS	<i>Chemical Ionization Mass Spectrometer</i>
DMA	<i>Differential Mobility Analyzer</i>
DMPS	<i>Differential Mobility Particle Sizers</i>
DS	<i>drift source</i>
FID	<i>Flame Ionisation Detector</i>
GC	<i>Gaz Chromatograph</i>
HC	<i>Hollow cathode</i>
HPLC	<i>Higher-Performance Liquid Chromatography</i>
MID	<i>Multiple Ion Detection</i>
NAIS	<i>Neutra Air Ion Spectrometer</i>
PSM	<i>Particle-Size Magnifier</i>
PTR-QMS	<i>Proton Transfert Reaction - Quadrupole Mass Spectrometry</i>
PTR-MS	<i>Proton Transfert Reaction - Mass Spectrometry</i>
Q-ACSM	<i>Quadrupole Aerosol Chemical Speciation Monitor</i>
QMA	<i>Quadrupole Mass Analyzer</i>
RDM	Régulateur de débit massique
RGA	<i>Residual Gas Analyzer</i>
RTA	Régénérateur d'Adsorbant Thermique
SEM	<i>Secondary Electron Multiplier</i>

Méthodes, paramètres et unités

a.g.l.	<i>above ground level</i>
amu	<i>atomic mass unit</i>
a.s.l	<i>among the sea level</i>
BS	<i>BootStrapping</i>
C*	<i>Concentration de saturation effective</i>
CF	<i>Concentration Fields</i>
CMB	<i>Chemical Mass Balance</i>
CPF	<i>Conditional Probability Function</i>
CPS	<i>Counts Per Second</i>
DISP	<i>dQ-controlled Displacement of factor elements</i>
FLEXPART	<i>Flexible particle dispersion model</i>
HYSPLIT	<i>Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model</i>
IM	<i>Maximum Individual Column Mean</i>
IS	<i>Maximum Individual Column Standard Deviation</i>
CS	<i>Condensational Sink</i>
GR	<i>Growth rate</i>
J_i	<i>Formation rate</i>
LD (DL)	<i>Limite de Détection (Detection Limit)</i>
LT	<i>Local Time</i>
m/z	<i>Rapport masse/charge</i>
MIR	<i>Maximum Incremental Reactivities</i>
NCPS	<i>Normalized Counts Per Second</i>
PCA	<i>Principal Component Analysis</i>
PMF	<i>Positive Matrix Factorization</i>
POCP	<i>Photochemical Ozone Creation Potential</i>
ppb	<i>part per billion</i>
ppm	<i>part per million</i>
ppt	<i>part per trillion</i>
RIT	<i>Relative Ion Transmission</i>
sccm	<i>Standard Cubic Centimeter per Minute</i>
S/N	<i>signal-to-noise</i>
Td	<i>Townsend</i>
UA	<i>Unité d'Aire</i>

Micro-météorologie

CCN	<i>Cloud Condensation Nuclei</i>
CLA	<i>Couche Limite Atmosphérique</i>
PAR	<i>Rayonnement Photo-synthétiquement Actif</i>
PBL	<i>Planet Boundary Layer</i>
RH	<i>Relative humidity</i>

Nom des instituts, d'organismes de recherche, de projets scientifiques et de stations de mesure

ACP	<i>Atmospheric Chemistry and Physics</i>
ACTRIS	<i>European Research Infrastructure for the observation of Aerosol, Clouds and Trace gases</i>
CAE	Chimie Atmosphérique Expérimentale
CAO	<i>Cyprus Atmospheric Observatory</i>
CEA	Commissariat de l'Énergie Atomique
ChArMEx	<i>Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment</i>
CIRC	Centre International de Recherche sur le Cancer
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
CyAr	<i>Cyprus Aerosols and gas precursors</i>
CyI	<i>Cyprus Institute</i>
CYPHEX	<i>Cyprus Photochemical Experiment 2014</i>
DLI	<i>Department of Labour Inspection</i>
EEWRC	<i>Energy, Environment and Water Research Center</i>
EMEP	<i>Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmission of air pollutants in Europe</i>
EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
EUMETSAT	Organisation européenne pour l'exploitation des satellites météorologiques
GAW	<i>Global Atmosphere Watch</i>
GIEC (IPPC)	Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat
IMT	Instituts Mines-Télécom
LaMP	Laboratoire de Météorologie Physique
MISTRALS	<i>Mediterranean Integrated Studies at Regional And Local Scales</i>
NOOA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
NPL	<i>National Physical Laboratory</i>
OMS (WHO)	Organisation Mondiale de la Santé
SAGE	Sciences de l'Atmosphère et Génies de l'Environnement

INTRODUCTION GENERALE :

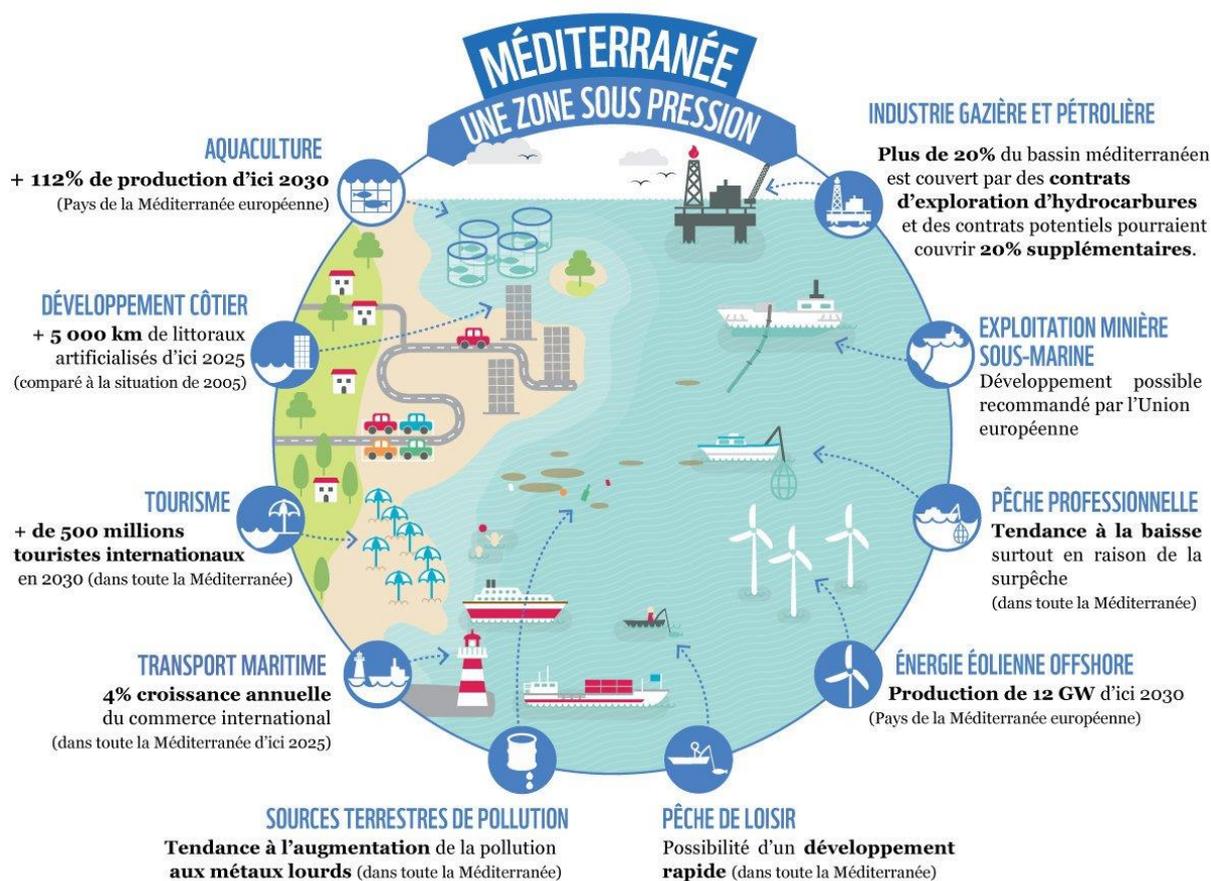
L'atmosphère terrestre est une couche gazeuse d'une centaine de kilomètres d'épaisseur. Très fine à l'échelle de la Terre, elle joue pourtant un rôle essentiel de protection de la vie, en absorbant par exemple le rayonnement ultraviolet, ou en régulant la température du globe. La composition de l'atmosphère n'a jamais été constante, les interactions entre la surface de la Terre et son enveloppe gazeuse induisent des modifications importantes de cette composition avec des conséquences sur le climat et sur la vie. Le changement de la composition de l'atmosphère a été accéléré depuis le début de l'ère industrielle. Les activités humaines ont conduit à une augmentation des émissions anthropiques ainsi qu'à un changement de l'évolution des émissions biogéniques dans une moindre mesure. Au fil des décennies, nous prenons conscience, petit à petit, que les activités humaines ont un impact significatif sur l'atmosphère, au point de menacer la santé humaine dans certaines régions fortement exposées à la pollution de l'air, voire, à l'échelle globale, de modifier le climat de manière durable.

Face à ce problème, la mise en place des politiques de gestion de la qualité de l'air est devenue un enjeu majeur afin de réduire les émissions anthropiques dans l'atmosphère. En conséquence, une amélioration de la connaissance de la composition de l'atmosphère est essentielle pour mettre en place des stratégies efficaces de développement durable et évaluer l'impact des recommandations, en particulier en termes de réduction des émissions, sur le développement durable.

Les Composés Organiques Volatils (COV) sont connus comme l'un des principaux constituants à l'état de trace dans l'atmosphère et sont des composants clés en chimie atmosphérique. Ils comprennent un grand nombre de familles chimiques aux origines diverses. A l'échelle globale, les COV sont à 10 % d'origine anthropique et à 90 % d'origine naturelle (Guenther et al., 1995). Certains COV ont un effet direct sur l'homme (effet cancérigène du benzène à titre d'exemple), et d'autres un effet indirect par leur participation aux mécanismes de formation de divers polluants tels que les aérosols organiques secondaires et l'ozone troposphérique, polluant et gaz à effet de serre.

En raison de sa situation géographique, à l'intersection de trois continents (l'Afrique, l'Europe et l'Asie), la région méditerranéenne est reconnue pour être particulièrement touchée par la pollution atmosphérique. En effet, située à la confluence de plusieurs déversoirs naturels, la Méditerranée est le

réceptacle de masses d'air chargées en polluants de natures variées (Lelieveld et al., 2002). Cette zone présente ainsi des enjeux importants tant à un niveau local qu'à une échelle régionale. La population grandissante des villes côtières (quelques 470 millions de riverains) de plus en plus marquée au fil des années accentue cette pression anthropique. Selon l'organisation environnementale WWF qui publie en Janvier 2016 un rapport intitulé *La Méditerranée à la croisée des chemins : le Far West ou le développement soutenable*, cette mer semi-fermée connaîtrait « un développement économique inédit ». Les secteurs traditionnels de l'économie maritime (le transport, le tourisme, l'aquaculture) « se développent de manière exponentielle et devraient poursuivre leur croissance au cours des 20 prochaines années ». A titre d'exemple, « les arrivées de touristes internationaux en Méditerranée devraient augmenter de 60 % entre 2015 et 2030 pour atteindre la barre des 500 millions en 2030 ».



Source : WWF (rapport de Janvier 2016 : *La Méditerranée à la croisée des chemins : le Far West ou le développement soutenable*)

De plus, de par la nature variée des COV impactant la zone et de par son climat, la région méditerranéenne est également propice aux processus photochimiques impliquant ces COV du fait des températures élevées et du fort ensoleillement caractéristiques de la période estivale. La région méditerranéenne est également considérée comme un « hot spot » du changement climatique qui, selon

les prédictions, devrait subir au cours du 21^{ème} siècle un réchauffement et un assèchement très marqué (Giorgi, 2006).

Malgré les changements climatiques attendus, la pollution de l'air dans cette région reste peu renseignée à l'heure actuelle du fait d'un manque de mesures à moyen et à long termes et de la rareté des informations concernant les COV et leur spéciation chimique. Afin de pallier à ces manques, dans le cadre du chantier Méditerranée MISTRAL, le volet atmosphérique ChArMEx (Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment) a permis lors d'une première phase entre autre de mieux documenter la pollution gazeuse et particulaire dans un site récepteur du bassin méditerranéen occidental (Corse). Cette thèse s'inscrit dans la seconde phase du programme ChArMEx et est consacrée à l'étude d'un supersite du bassin méditerranéen oriental (Chypre).

L'ambition de ce travail de thèse est d'apporter une meilleure caractérisation des déterminants de la concentration en polluants organiques gazeux en région méditerranéenne orientale. A partir d'observations, nous avons tenté de répondre aux questions scientifiques suivantes :

- Quels sont les origines et les déterminants influençant les concentrations en polluants organiques gazeux en région méditerranéenne orientale aux différentes échelles de temps (de la journée à l'année) ?
- Quelle est la contribution de ces polluants gazeux à former des polluants secondaires ?

Dans ce contexte, cette thèse propose la caractérisation expérimentale des concentrations en COV sur un site méditerranéen chypriote récepteur de la pollution à l'échelle régionale à travers deux campagnes de mesures s'inscrivant dans le programme ChArMEx.

Ce manuscrit de thèse s'organise suivant cinq chapitres.

Le **premier chapitre** consiste en un travail de recherche bibliographique permettant de dresser un bilan des connaissances sur les COV de manière générale, puis plus particulièrement en région méditerranéenne. Dans un premier temps, il s'agira de présenter leurs propriétés, les principales sources de ces espèces organiques dans l'atmosphère, les mécanismes chimiques et dynamiques influençant leur devenir ainsi que leur rôle dans la formation d'ozone et d'aérosols organiques secondaires. Les impacts qu'ils engendrent à la fois sur la santé publique, l'environnement et le climat seront également présentés. Viendra ensuite une présentation de la région méditerranéenne afin d'introduire les éléments expliquant que cette région est tout particulièrement touchée par la pollution atmosphérique mais aussi qu'elle est propice à la formation de polluants secondaires. Après avoir justifié l'intérêt scientifique de l'étude des COV en région méditerranéenne orientale, la problématique de l'étude termine cette première partie et elle permet de fixer les objectifs de ce travail de thèse.

Le **deuxième chapitre** a pour objectif de présenter les différentes étapes ayant conduit à l'obtention de la base de données de COV pour caractériser les déterminants de la concentration en polluants organiques gazeux en région méditerranéenne orientale. Une première partie de ce chapitre

exposera la stratégie expérimentale développée pour répondre aux objectifs de ce travail. Il s'agira de justifier l'instrumentation déployée pour mesurer l'ensemble des composés ciblés, la localisation et la temporalisation des mesures. Puis, pour chaque appareil de mesure, une description du principe de mesure, les paramètres, et les performances du système analytique ainsi que la procédure de contrôle qualité seront abordés et complétés par l'évaluation des incertitudes associées pour chacune des méthodes de mesure on-line.

Les chapitres suivants (3, 4 et 5) seront consacrés aux résultats marquants de cette thèse, qui ont fait ou feront l'objet chacun d'un article scientifique.

Le **troisième chapitre** vise d'abord à présenter les outils à notre disposition pour caractériser les déterminants de la concentration en polluants organiques gazeux en région méditerranéenne orientale. Ce chapitre présentera également l'étude des déterminants (sources et origines) qui régissent la variabilité des teneurs en COV, en s'appuyant sur les mesures de COV réalisées en continu au cours d'un mois intensif de mesure mené à la station chypriote en Mars 2015. Bénéficiant de mesures d'aérosols organiques en temps réel, un parallèle entre les compositions des phases organique particulaire et gazeuse sera également réalisé afin de mieux mettre en évidence les relations entre ces deux phases.

Le **quatrième chapitre** vise à présenter l'étude des déterminants (sources, origines et paramètres environnementaux) qui régissent la variabilité des concentrations en COV biogéniques observées en Mars 2015 au site récepteur. Les événements de formation de nouvelles particules seront également caractérisés et le rôle des interactions entre des espèces biogéniques et anthropiques dans ces processus sera étudié.

Les chapitres précédents se sont attachés à caractériser la variabilité des COV observés sur le site d'étude pour une période d'observation relativement courte. Etant donnée la variabilité des COV à différentes échelles de temps, il est particulièrement intéressant d'effectuer des mesures en continu sur de longues périodes pour mieux comprendre l'évolution saisonnière des déterminants de la variabilité des COV. Le **cinquième chapitre** vise donc à présenter l'étude portant sur l'évolution des déterminants de la variabilité des concentrations en COV observées au fil des saisons de l'année d'étude, en s'appuyant sur les mesures de COV primaires d'origines anthropiques et biogéniques réalisées entre Janvier 2015 et Février 2016.

Enfin, une conclusion générale sera dressée en vue de récapituler l'ensemble des résultats obtenus, en soulignant plus particulièrement l'intérêt des différentes bases de données acquises au cours de cette thèse. Nous proposerons des perspectives de travail qui viseront à compléter notre étude de caractérisation des COV et de leur devenir en région méditerranéenne.

CHAPITRE I :

Les composés organiques volatils en région méditerranéenne

La caractérisation des Composés Organiques Volatils (COV) au travers de leurs diverses sources d'émissions et de leur devenir dans la troposphère constitue un véritable enjeu environnemental puisque ces composés participent activement, via des processus photochimiques, à la formation de polluants secondaires considérés comme nocifs pour l'Homme et son environnement.

Dans la **première partie** de ce chapitre, nous avons cherché à dresser un bilan des connaissances sur les COV de manière générale. Nous avons donné, tout d'abord, la définition d'un COV, les principales sources de ces espèces organiques dans l'atmosphère et les mécanismes chimiques et dynamiques influençant leur devenir ainsi que leur rôle dans la formation de polluants secondaires (ozone et aérosols secondaires organiques).

Vient ensuite une présentation de la région méditerranéenne (**seconde partie**) afin d'introduire les éléments expliquant que cette région est tout particulièrement touchée par la pollution atmosphérique mais aussi qu'elle est propice à la formation de polluants secondaires.

Cet inventaire bibliographique nous permet d'introduire, dans **une troisième partie**, la problématique de l'étude dans son ensemble, les objectifs de ce travail de thèse qui en ont découlés ainsi que les points particuliers contribuant à son originalité.

Sommaire du Chapitre I :

1. Intérêts scientifiques de l'étude de COV	23
1.1 Propriétés générales.....	23
1.1.1 Définitions.....	23
1.1.2 Une multitude de composés aux propriétés variées	24
1.2 Sources de COV	27
1.2.1 Sources primaires anthropiques	27
1.2.2 Sources primaires biogéniques.....	28
1.2.3 Sources de COVO	29
1.3 Devenir des COV dans l'atmosphère	30
1.3.1 Processus chimiques	31
1.3.2 Processus dynamiques.....	39
1.4 Rôle des COV dans la formation d'ozone troposphérique.....	43
1.4.1 Régimes de formation d'ozone	43
1.4.2 COV précurseurs d'ozone	44
1.5 Rôle des COV dans la formation des aérosols organiques secondaires	45
1.5.1 L'aérosol organique dans l'atmosphère	45
1.5.2 Mécanismes de formation d'AOS.....	47
1.5.3 Capacité d'un COV précurseur à former de l'AOS	48
1.6 Impacts directs et indirects des COV	50
1.6.1 Impacts directs	50
1.6.2 Impacts indirects	51
2. La région méditerranéenne	54
2.1 Géographie	54
2.2 Climat méditerranéen.....	55
2.3 Biodiversité végétale	55
2.4 Croissance démographique.....	57
2.5 Hot-spot du changement climatique.....	58
2.5.1 Constats.....	58
2.5.2 Prédications.....	58
2.6 Carrefour de la pollution continentale.....	59
2.7 Impacts de la pollution atmosphérique en région méditerranéenne	62
2.8 Etude de la pollution atmosphérique en région méditerranéenne	62
2.8.1 Le programme ChArMEx	62
2.8.2 Les COV en tant que précurseurs de polluants secondaires.....	63
3. Conclusions, objectifs et cadre de thèse.....	66

1. Intérêts scientifiques de l'étude de COV

Les COV sont des composants clés en chimie atmosphérique. Ils participent à des réactions photochimiques dans la basse atmosphère et jouent ainsi un rôle majeur dans le cycle de l'ozone troposphérique et dans la formation d'aérosols organiques secondaires.

1.1 Propriétés générales

1.1.1 Définitions

Les Composés Organiques Volatils (COV) comprennent toute molécule contenant des atomes de carbone et d'hydrogène. A noter que dans le manuscrit, le terme de COV sera employé mais désignera les COV non méthaniques (le méthane, de par sa faible réactivité, ayant une problématique différente des autres COV). Les COV sont définis par l'article 2 de la [directive 1999/13/CE](#) comme « des composés organiques ayant une pression de vapeur saturante de 0,01 kPa (~ 0,08 Torr) ou plus, à une température de 293,15 K (~ 20 °C), ou ayant une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisation particulières ». En effet, les COV se caractérisent par leur grande volatilité : du fait de leur capacité à se vaporiser, ils passent facilement de l'état liquide à l'état gazeux, dans les conditions de pression et de température normales. La volatilité d'un composé peut être estimée selon différents critères telles que la température d'ébullition et la pression de vapeur saturante. Plus la température d'ébullition d'un composé est faible, ou plus la pression de vapeur saturante est élevée, plus ce composé est volatil. La volatilité d'un composé peut être caractérisée au regard de leur concentration de saturation effective (C_i^* - e. g., [Shiraiwa and Seinfeld, 2012](#)) définie selon l'équation I.R1 :

$$C_i^* = \frac{10^6 \times M_i \times \rho_i^0}{760 \times R \times T} \quad (\text{I.R1})$$

Où C_i^* (exprimée en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) correspond à la concentration de saturation effective d'un composé organique i , M_i ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et ρ_i^0 (Torr) sont respectivement la masse molaire et la pression de vapeur saturante de ce composé, R ($\text{m}^3\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) est la constante universelle des gaz parfaits et T (K) est la température.

En outre, les COV peuvent être classés selon leur volatilité, i. e. à partir de leur concentration de saturation effective, de la manière suivante :

- Les COV sont constitués tout au plus de 11 atomes de carbone et ont une C^* supérieure à $10^6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Les Composés Organiques à Volatilité Intermédiaire (COV-I) sont constitués de 12 à 18 atomes de carbone et ont des C^* comprises entre 10^3 et $10^6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Les Composés Organiques Semi-Volatils (COSV) sont composés de 18 à 32 atomes de carbone et ont des C^* comprises entre 10 et $10^3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

1.1.2 Une multitude de composés aux propriétés variées

Les COV constituent un ensemble vaste et diversifié, comprenant différents groupes de composés, chacun ayant ses propres particularités physico-chimiques. Ils peuvent être classés selon leur composition. Seules les familles d'intérêt dans ce travail sont illustrées en [figure I.1](#) et leurs composés caractéristiques y sont indiqués.

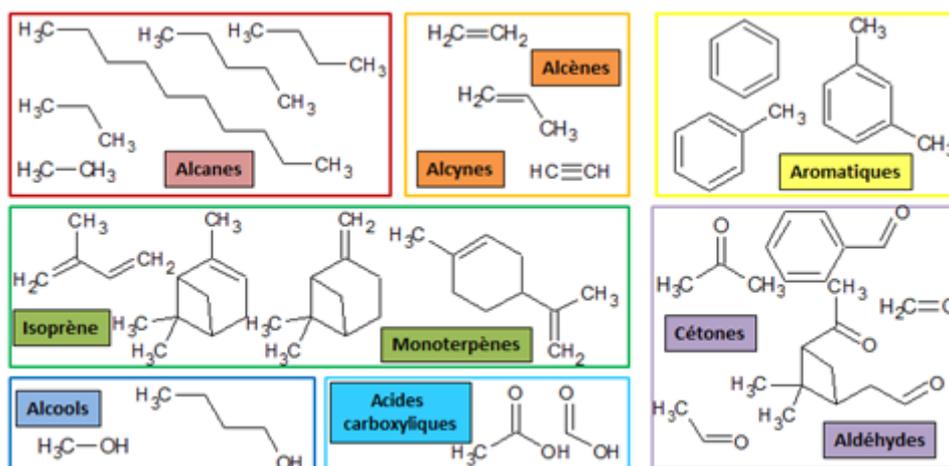


Figure I.1: Sélection de COV par familles d'intérêt

Les hydrocarbures (plus précisément, les Composés Hydrocarbonés Non Méthaniques (HCNM)) regroupent plusieurs familles chimiques d'espèces qui sont seulement constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène : les alcanes, les alcènes, les alcynes et les composés aromatiques.

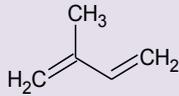
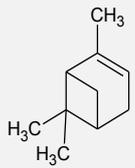
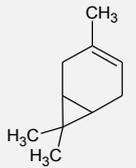
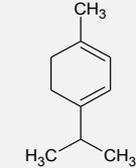
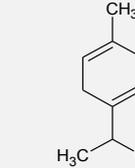
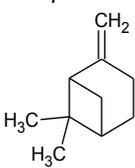
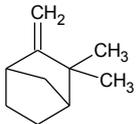
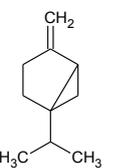
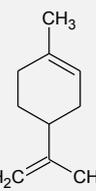
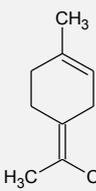
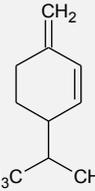
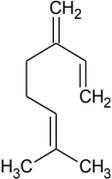
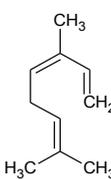
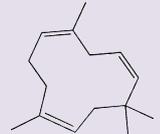
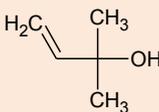
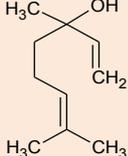
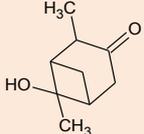
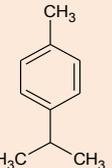
Les alcanes sont des composés saturés, i. e. constitués de liaisons simples C-C et C-H, et leurs structures peuvent être linéaire (e. g., éthane, propane, n-butane, n-décane), ramifiée (i-butane, 2-methylpentane) ou cyclique (cyclopentane). Ces composés sont stables du fait qu'ils sont peu réactifs. En effet, il faut fournir une énergie conséquente pour réussir à dissocier les atomes d'une liaison simple ($418 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour une liaison C-H et $347 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour une liaison C-C) du fait que les forces intermoléculaires sont importantes. Les alcènes et les alcynes sont des composés insaturés disposant respectivement d'au moins une double ou une triple liaison carbone-carbone. Une insaturation comprend une liaison simple (type σ) à laquelle s'ajoute une ou deux liaisons de type π . De même que les alcanes, ils peuvent être également linéaires (e. g., éthylène, propène et acétylène), ramifiés (trans-2-pentène) ou cycliques (cyclopentène). A un même nombre d'atomes de carbone, les alcènes et les alcynes sont plus réactifs que les alcanes car l'énergie à fournir pour rompre leur insaturation est plus faible ($259 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour rompre la première liaison π de $\text{C}=\text{C}$ et $226 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la deuxième liaison π de $\text{C}\equiv\text{C}$). Les composés aromatiques sont des composés cycliques, comprenant notamment le benzène, le toluène, les xylènes et les triméthylbenzènes. Ces composés

disposent d'un cycle benzénique possédant des liaisons doubles délocalisées responsables de leur grande stabilité.

En outre, les terpènes sont des composés principalement émis par la végétation d'où l'appellation de COV biogéniques (COVB). Une sélection de COVB est présentée en [table I.1](#). L'émission de COVB par la végétation comprend majoritairement des terpènes dits isoprénoides, c'est-à-dire des composés formés de n unités d'isoprène (de formule brute C_5H_8) qui ont été assemblées et modifiées de diverses façons d'où leur formule brute en $(C_5H_8)_n$ (le mécanisme de synthèse est détaillé [section 1.3](#) du [chapitre IV](#)). L'isoprène est le composé le plus émis et le plus volatil de cette famille du fait qu'il est constitué d'un seul groupe C_5H_8 . Du fait du nombre important de combinaisons possibles, les isoprénoides constituent une classe de composés regroupant de très nombreuses espèces. A ce jour, plus de 5000 structures sont connues ([Geron et al., 2000b](#)), mais seule une quinzaine de ces espèces est généralement prise en compte dans le bilan atmosphérique des COVB ([Geron et al., 2000b](#); [Sakulyanontvittaya et al. 2008](#)). Les monoterpènes sont à l'heure actuelle parmi les COVB les plus étudiés et sont composés de deux unités d'isoprène (de formule brute $C_{10}H_{16}$). Ces composés insaturés peuvent être constitués autour d'un noyau aromatique ou être acycliques. Les terpènes aromatiques sont responsables des odeurs des plantes (comme c'est le cas du limonène). Les sesquiterpènes constitués de 3 unités d'isoprène ($C_{15}H_{24}$) sont étudiés depuis peu (notamment du fait de leur forte réactivité) et sont une composante majeure des huiles essentielles stockées par certaines plantes, en particulier les arbres à feuilles larges. Parmi les composés d'origine biogénique, d'autres terpènes de structure différente mais aussi des terpènes oxygénés sont également émis par la végétation (exemples en [table I.1](#)).

Les COV oxygénés (COVO) concernent les familles de composés organiques constitués d'au moins un atome d'oxygène. Il s'agit donc de composés polaires et relativement hydrophiles. On y trouve des aldéhydes et des cétones qui forment à eux deux la catégorie des composés carbonylés. Ces derniers regroupent les composés disposant d'un groupe fonctionnel carbonyle ($-C=O$) tels que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone. Les COVO comprennent également les alcools (groupe fonctionnel $-C-OH$), e. g. le propanol et le butanol, et les acides carboxyliques ($-COOH$) tels que l'acide formique et l'acide acétique. L'atome d'oxygène modifie les propriétés physico-chimiques des COV considérés. Les liaisons possibles entre un atome de carbone et d'oxygène nécessitent plus d'énergie pour être dissociées (par rapport aux liaisons $C-C$ et $C=C$) alors qu'une liaison $O-H$ est plus fragile, d'où une plus forte réactivité des alcools et des aldéhydes en comparaison de celle des cétones. En outre, même si la présence de COVO dans l'atmosphère est admise depuis de nombreuses décennies, ces composés ont été jusqu'à présent moins étudiés en raison de contraintes analytiques. Depuis le début du 21^{ème} siècle, les développements technologiques, notamment la spectrométrie de masse par transfert de protons (cf. [section 2.2](#) du [chapitre II](#)) ont facilité leur mesure et leur caractérisation.

Tableau I.1: Noms et structures d'une sélection de COVB

Famille de COVB	Sélection d'espèces de structure caractéristique
Les isoprénoïdes de formule (C₅H₈)_n	
Les hémiterpènes (C ₅ H ₈) (n=1)	Isoprène 
Les monoterpènes (C ₁₀ H ₁₆) (n=2)	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>α-Pinène</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>3-carène</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>α-Terpinène</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>γ-Terpinène</p>  </div> </div>
Structure endocyclique : double(s) liaison(s) à l'intérieur du cycle	
Structure exocyclique : double liaison à l'extérieur du cycle	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>β-Pinène</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>Camphène</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>Sabinène</p>  </div> </div>
Structure combinaison : doubles liaisons à la fois à l'intérieur et à l'extérieur du cycle	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Limonène</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>Terpinolène</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>β-Phellandrène</p>  </div> </div>
Structure acyclique :	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Myrcène</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>Cis-Ocimène</p>  </div> </div>
Les sesquiterpènes (C ₁₅ H ₂₄) (n=3)	β-Caryophyllène 
Les terpènes de formule ≠ (C₅H₈)_n	
Les terpènes oxygénés	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>2-méthyl-3-buténol-2</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>Linalool</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>Camphre</p>  </div> </div>
Autres terpènes	p-Cymène 

1.2 Sources de COV

Les COV peuvent être issus de sources diverses et variées, comprenant des sources anthropiques et biogéniques d'origine primaire (i. e., les COV sont directement émis dans l'atmosphère) ou d'origine secondaire (une fois présents dans l'atmosphère, les COV sont transformés à la suite de multiples réactions physico-chimiques et conduisent à la formation de COV dits secondaires – [section 1.3.2 de ce chapitre](#)).

Les inventaires d'émissions spécialisés dans les émissions atmosphériques ont commencé à apparaître dès le début des années 80 dans les pays industrialisés. Ils sont destinés à la compréhension des phénomènes de transport de polluants et sont généralement utilisés en termes de données d'entrée pour les modélisations. Chaque activité polluante se voit attribuer un profil d'émissions spécifique. Un profil d'émission attribue à divers COV une participation massique à l'émission d'une source donnée.

Caractériser une source revient donc à connaître au mieux sa composition chimique mais aussi ses variations d'intensité éventuelles sur différentes échelles de temps (leur intensité varie au cours de la journée, selon le jour de la semaine et suivant les saisons).

1.2.1 Sources primaires anthropiques

Les émissions globales de COV primaires d'origine anthropique sont estimées à 142 Tg.an^{-1} ([Goldstein and Galbally, 2007](#)). Bien que ce type de sources présente une faible contribution à l'échelle mondiale (~10 % - [Guenther et al., 1995](#)), les activités anthropiques (dont l'Homme est le principal responsable) expliquent la majorité des concentrations ambiantes en milieu urbain. Les émissions de COV peuvent être représentatives d'une multitude de sources anthropiques ; ce qui rend leur étude relativement complexe. Les sources participant majoritairement à l'émission de COV primaires anthropiques sont : le trafic automobile, le secteur résidentiel et le secteur industriel. Ces sources anthropiques émettent principalement des hydrocarbures en quantité variable ([section 1.2.1 du chapitre II](#)) mais aussi des COVO (alcools, composés carbonylés).

Le trafic automobile regroupe toutes les émissions liées à l'utilisation des transports routiers, aussi bien les sources mobiles linéaires liées à l'utilisation d'un véhicule (gaz d'échappement et évaporation du carburant des véhicules) que les sources fixes (stockage du carburant). De nombreuses études se sont attachées à caractériser les émissions de COV à l'échappement de divers véhicules ([Fontaine and Galloo, 2002](#); [Montero et al., 2010](#); [Nelson et al., 2008](#)). Les espèces émises par le transport routier et leur quantité varient selon le type de véhicule et le type d'essence. Les émissions associées au trafic connaissent une importante variation temporelle caractérisée par une évolution diurne avec des pics d'émissions correspondant aux pics de circulation ([Badol et al., 2008a, 2008b](#); [Borbon et al., 2002](#); [Liu et al., 2000](#); [Salameh et al., 2014](#)). De nombreuses études scientifiques ont été

réalisées sur la composition des COV émis par ce type de source (Duffy et al., 1999; Fujita, 2001; Harley et al., 1992; Salameh et al., 2014) et elles ont révélé que les pertes évaporatives de carburant se composaient principalement d'alcane légers (C₄-C₅) et d'une faible fraction d'aromatiques. Les émissions liées à l'évaporation de carburant dépendent de la température ambiante et sont donc généralement plus abondantes en période estivale (Wang et al., 2012).

Le secteur résidentiel regroupe les émissions liées principalement au chauffage domestique et à l'usage de produits d'entretien et de solvants mais aussi à l'usage de peintures et à la cuisson des aliments. Ces sources sont considérées surfaciques ou diffuses, du fait qu'elles comprennent une multitude de micro-sources de telle sorte qu'il n'est pas possible de les traiter individuellement. La composition des nombreux solvants utilisés dans les foyers influence la composition et l'intensité de la source liée à l'usage de solvants. Quant à celle du chauffage domestique, le profil et la quantité de COV émis dépendent du type de chauffage (Passant, 2002) et cette source montre une variabilité diurne, régie par l'activité et le rythme de vie des individus, et une variabilité saisonnière, liée à une utilisation accrue du chauffage en période hivernale du fait des températures de saison.

Le secteur industriel comprend des activités variées telles que la sidérurgie, l'usage de solvants et de peintures, la pétrochimie et les industries agro-alimentaires, entre autres. Les grandes industries sont généralement des sources ponctuelles car la majorité des COV émis sont rejetés par les cheminées. En revanche, certaines de ces activités, telle que l'utilisation de solvants, sont plutôt considérées comme des sources diffuses. Les principales catégories de solvants sont ceux pétroliers ou hydrocarbonés (e. g., white spirit et toluène) (Borbon et al., 2002; Wang et al., 2010), oxygénés (alcools, cétones, esters...), chlorés (trichloréthylène) et halogénés. Les procédés utilisés et le type d'activité auront une incidence sur la composition des émissions et le rythme d'activité influencera les niveaux d'émissions.

1.2.2 Sources primaires biogéniques

Les émissions annuelles de COV biogéniques représentent 90 % de l'émission totale en COV à l'échelle mondiale, entre 760 et 1150 Tg.an⁻¹ (Guenther et al., 1995; Sindelarova et al., 2014). Différentes sources sont connues pour émettre des COV comme par exemple les forêts, les buissons, les plantes, les cultures et les océans (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

L'isoprène et les monoterpènes représentent 60 % des COV biogéniques émis selon Guenther et al., 2000. Les émissions des monoterpènes sont assurées à hauteur de 99 % par la végétation (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Les émissions globales d'isoprène et de monoterpènes sont estimées respectivement entre 503 et 660 Tg.an⁻¹ (Guenther et al., 1995, 2006; Sindelarova et al., 2014) et entre 83 et 127 Tg.an⁻¹ (Guenther et al., 1995, Sindelarova et al., 2014). L'isoprène est essentiellement produit par les arbres feuillus tandis que les monoterpènes sont essentiellement produits par les arbres

résineux et les conifères. Ces composés sont considérés comme des bons traceurs de sources biogéniques, bien qu'il ait été démontré qu'ils peuvent être également émis par des sources anthropiques (notamment par le trafic routier et par la combustion de biomasse, e. g. [Borbon et al., 2002](#); [Hellén et al., 2006](#); [Hellén et al., 2012](#)).

Des composés oxygénés sont également émis par les végétaux tels que des alcools (méthanol, éthanol) et notamment des composés carbonylés ([Finlayson-Pitts and Pitts, 2000](#); [Fuentes et al., 2000](#); [Fall et al., 2001](#); [Seco et al., 2007](#)). En effet, les COVO émis par la végétation comprennent des composés légers, tels que le formaldéhyde et l'acétone, mais aussi des aldéhydes de 6 à 12 atomes de carbone notamment l'hexanal, l'octanal et le décanal ([Kesselmeier and Staudt, 1999](#); [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000](#); [Matsunaga et al., 2003](#); [Wildt et al., 2003](#); [Hellén et al., 2004](#)). Les émissions de COVO émises par les sources biogéniques sont estimées à 520 Tg.an⁻¹ ([Guenther et al., 1995](#)).

1.2.3 Sources de COVO

La nature des sources des composés oxygénés est bien plus variée. Ils peuvent être émis par la végétation, les sols et les océans, provenir de sources anthropiques mais aussi être issus de sources secondaires, ce qui revient à dire par la photo-oxydation de COV précurseurs ([section 1.3.1.2 de ce chapitre](#)). En [table I.2](#), la production de nombreux composés oxygénés, notamment les aldéhydes et les acides, est dominée par leurs sources secondaires qu'elles soient dues à la dégradation de précurseurs biogéniques ou anthropiques ([Seco et al., 2007](#)). En revanche, le méthanol est l'un des rares COVO à être principalement émis par la végétation. L'acétone est produit autant par des sources primaires que secondaires et autant par des sources anthropiques que biogéniques. L'origine des niveaux observés d'acétone peut s'expliquer de nombreuses façons et se révèle donc plus complexe à déterminer.

Tableau I.2: Inventaire des sources d'une sélection de COVO

Espèce	Nature et contribution Sources primaires	Nature et contribution des Sources secondaires par photo-oxydation de précurseurs	Bilan (Tg C. an ⁻¹)	Références
Méthanol	Croissance des plantes (~61%) Décomposition végétale (~11%) Combustion de biomasse (~6%) Sources anthropiques (~2%)	COV (dont méthane) (~18%)	128 - 206	Heikes et al., 2002 Jacob et al., 2005 Schade and Goldstein, 2001 Seco et al., 2007
Formaldéhyde	Végétation terrestre + sources anthropiques	COV (~20%) dont éthane et propène méthane (~78%)	1231	Holzinger et al., 2001 Singh et al., 2004 Fortems-Cheiney et al., 2012
Acétaldéhyde	Végétation terrestre (~10%) Océans (~27%) Combustion de biomasse (~1,4%) Sources anthropiques (~1%)	Hydrocarbures (éthane, propane, propène, n-butane) (~45%) Isoprène (~3,5%) Ethanol (~11%)	213	Millet et al., 2010
Acide formique	Végétation terrestre (~5%) Sols (~3%) Bétail (~3%) Combustion de biomasse et de biocarburant (~5%)	COVB + produits (acétaldéhyde, formaldéhyde) (~77%) Hydrocarbures (acétylène, éthène, propène) (~2%)	54,2	Lee et al., 2006 Paulot et al., 2011
Acide acétique	Végétation terrestre (~3%) Sols (~4%) Bétail (~3%) Combustion de biomasse (~13%) Combustion de biofuel (~8%)	COVB (isoprène) + produits (acétaldéhyde, formaldéhyde) (~67,2%) Hydrocarbures (acétylène, éthène, propène) (~1,2%)	85,4	Paulot et al., 2011
Acétone	Végétation terrestre (~35%) Décomposition végétale (~2%) Océans (~27%) Combustion de biomasse (~5%)	COVB (monoterpènes) (~7%) Hydrocarbures (propane, i-butane, i-pentane) (~21%)	95	Holzinger et al., 1999 Jacob et al., 2002 Lee et al., 2006 Seco et al., 2007

1.3 Devenir des COV dans l'atmosphère

Une fois présent dans la troposphère, les COV peuvent être sujets à une multitude de contraintes qui contrôlent leur devenir au sein du réservoir atmosphérique. Dans les modèles de chimie-transport, l'évolution de la concentration d'une espèce chimique suit une équation de type advection-diffusion-réaction : l'équation de dispersion réactive. L'advection correspond au transport par le vent, la diffusion au brassage turbulent et les réactions aux processus physico-chimiques.

Le devenir des COV dans l'atmosphère est donc à la fois régi par des processus dynamiques et chimiques. Une variation de leurs concentrations peut alors être entraînée par les processus dynamiques, tandis qu'elle pourra être couplée à une modification de sa structure chimique et donc de ses propriétés physico-chimiques pour les processus chimiques. De plus, les vitesses auxquelles les différentes réactions d'oxydation ont lieu déterminent leur durée de vie et indirectement leur temps de transport dans l'atmosphère.

1.3.1 Processus chimiques

Les COV sont soumis à des phénomènes d'oxydation engendrés par leur rencontre avec des oxydants naturellement présents dans la troposphère. Ces oxydants vont permettre la dégradation des COV aboutissant à la formation d'espèces secondaires.

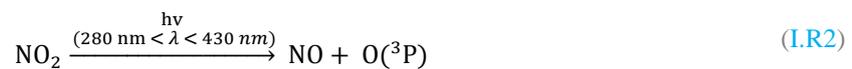
1.3.1.1 Sources d'oxydants dans l'atmosphère

La capacité oxydante d'un milieu atmosphérique est définie par les concentrations des différents agents oxydants. Ces oxydants atmosphériques sont principalement l'ozone troposphérique (O_3), les radicaux hydroxyles (OH), et les radicaux nitrates (NO_3). Il est à noter que d'autres espèces oxydantes sont également présentes dans l'atmosphère, tels que le dioxyde d'azote (NO_2) et les radicaux halogénés, mais la dégradation des COV induite par ces oxydants est plutôt négligeable.

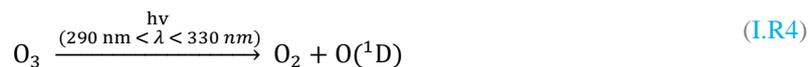
(1) Présence d'ozone dans la troposphère

L'ozone est l'un des oxydants atmosphériques les plus abondants. Cependant, ses énergies de liaison sont élevées et l'ozone est donc considéré peu réactif, étant donné que les processus chimiques associés à cet oxydant sont relativement longs.

Les sources troposphériques d'ozone sont de deux natures : il peut être transporté verticalement depuis la stratosphère ou il peut se former directement dans la troposphère par réactions photochimiques faisant intervenir les oxydes d'azote (NO_x). En effet, en présence de rayonnement solaire ($h\nu$, $280 < \lambda < 430$ nm, avec λ la longueur d'onde), le NO_2 se dissocie formant à la fois du monoxyde d'azote (NO) et un atome d'oxygène à l'état fondamental ($O(^3P)$) (équation I.R2). Ce dernier va se combiner avec du dioxygène (O_2) afin de former de l'ozone. L'énergie perdue par l'atome $O(^3P)$ est récupérée par un auxiliaire de réaction M (équation I.R3).



Les molécules d'ozone ainsi formées sont rapidement détruites par photolyse produisant du dioxygène et de l'oxygène atomique à l'état métastable $O(^1D)$ (équation I.R4). Ce dernier va retourner à son état fondamental $O(^3P)$ (équation I.R5), pour ensuite réagir avec le NO afin de reformer du NO_2 (équation I.R6). Le cycle de Leighton ainsi décrit explique les faibles niveaux d'ozone troposphérique car un équilibre se crée entre les processus de formation et de dégradation d'ozone (Atkinson, 2000; Jacob, 2000). L'ozone peut également se déposer à la surface de la Terre. Les concentrations d'ozone résultantes sont de l'ordre de 10-40 ppb (« part per billion ») dans des sites de fond, mais peuvent atteindre plus de 100 ppb dans les zones urbaines et polluées (Logan, 1985; Oltmans and Levy, 1994).



(2) Formation des radicaux hydroxyles

L'ozone et le dioxygène présents dans la stratosphère absorbent le rayonnement ultraviolet ($\lambda \leq 290 \text{ nm}$) et seules les longueurs d'onde supérieures sont transmises à la troposphère (Atkinson, 2000). Une diminution d'ozone stratosphérique peut accentuer la pénétration de rayonnement ultraviolet dans la troposphère. Ce rayonnement est suffisamment énergétique pour activer la photolyse de l'ozone (Tang et al., 1998). L'atome $\text{O}({}^1\text{D})$ formé lors de la photolyse de l'ozone (équation I.R5) peut réagir en présence de vapeur d'eau (équation I.R7) au lieu de se stabiliser (équation I.R6). La photolyse de l'ozone est donc une source importante de radicaux hydroxyles, qui participent majoritairement au retrait des COV de l'atmosphère, et explique pourquoi les concentrations nocturnes d'OH sont pratiquement nulles.

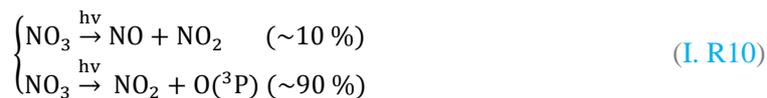


Les radicaux hydroxyles peuvent également être formés en journée, à partir de la photolyse de l'acide nitrique (HONO) et la photolyse des aldéhydes, et autant en journée que la nuit, à partir de réactions entre l'ozone et des alcènes ou des monoterpènes (Atkinson and Arey, 2003a) mais aussi à partir de la réaction entre le radical hydroperoxyde (HO_2) et NO (section 1.3.1 (1) de ce chapitre). Finalement, les concentrations en radicaux hydroxyles dépendent d'un certain nombre de paramètres et elles présentent ainsi une grande variabilité spatiale et temporelle. Les radicaux OH sont maintenus à des concentrations diurnes globaux de l'ordre de $1.10^6 \text{ molécules.cm}^{-3}$ dans la troposphère (Spivakovsky et al., 2000).

(3) Formation des radicaux nitrates

La présence de NO dans l'atmosphère (émis par des sources anthropiques et/ou naturelles) active la formation de radicaux nitrates en réagissant avec l'ozone (équations I.R8 et I.R9). En journée, les niveaux des radicaux NO_3 sont très faibles car leur temps de vie est de l'ordre de quelques secondes ($\approx 5 \text{ s}$ aux heures les plus ensoleillées) du fait qu'ils se dégradent rapidement par photolyse en présence de rayonnement solaire (équation I.R10). En revanche, les concentrations en NO_3 peuvent augmenter la nuit, atteignant des niveaux mesurables. En effet, leur concentration peut atteindre quelques ppt (« *part per trillion* ») la nuit (de l'ordre de 20 ppt) et devenir une importante voie de dégradation des COV, notamment des composés insaturés.





1.3.1.2 Mécanismes de dégradation des COV

Pour la plupart des COV anthropiques, seule la dégradation par les radicaux hydroxyles est significative et nécessite la présence de rayonnement solaire ($\lambda \leq 410$ nm). Dans le cas des composés biogéniques, il faut également considérer les actions de l'ozone (de jour comme de nuit) et des radicaux nitrates (de nuit). Enfin, il faut considérer les pertes par photolyse pour les composés oxygénés.

(1) Mécanisme général d'oxydation des COV

La diversité des espèces gazeuses ainsi que les produits d'oxydation engendrent la formation de polluants secondaires très différents. En effet, un oxydant et un COV seront sujets à diverses étapes réactionnelles qui aboutiront à la formation de nombreuses espèces secondaires, qui peuvent se trouver en phase gazeuse et/ou en phase particulaire. Le COV ayant réagi à l'initial est dit précurseur (ou encore COV parent).

Le réacteur chimique que constitue l'atmosphère fonctionne selon un schéma général dont les principales caractéristiques sont illustrées en [figure I.2](#). Les oxydations successives d'un COV parent peuvent être décrites par un nombre limité de réactions types, conduisant à la formation de produits secondaires stables et de produits radicalaires, répétées de nombreuses fois jusqu'à l'oxydation complète du COV parent en monoxyde de carbone (CO) ou en dioxyde de carbone (CO₂) ([Aumont et al., 2005](#)).

Le mécanisme d'oxydation des COV est initié par une réaction avec un oxydant atmosphérique (O₃, OH, NO₃) conduisant à la formation d'un ou de plusieurs radicaux alkyles (R'). Un oxydant peut enclencher le processus d'oxydation des COV, soit en abstrayant un atome d'hydrogène ou soit en s'additionnant sur une liaison insaturée C=C. Les mécanismes de formation du radical alkyle varient selon la famille de COV. L'abstraction d'un atome d'hydrogène d'une liaison simple C-H ([équation I.R11](#)) domine l'oxydation d'alcane, d'alcools, de composés carbonylés, d'éthers et d'esters. En revanche, cette voie d'oxydation a une importance plus mineure concernant l'isoprène, les composés terpéniques et les composés aromatiques mais aussi certains alcools, cétones, éthers (R-O-R') et esters (R-COO-R') comprenant une liaison insaturée C=C ([Atkinson and Arey, 2003a](#)). Les produits formés suite à l'oxydation d'un COV varient selon l'oxydant. Ce dernier est considéré comme un paramètre de la volatilité des produits d'oxydation ([Kroll and Seinfeld, 2008](#)). Dans le cas de l'abstraction, la volatilité des produits n'est pas affectée par l'identité de l'oxydant alors que la pression de vapeur saturante des produits d'oxydation dépend de l'addition du groupe fonctionnel.

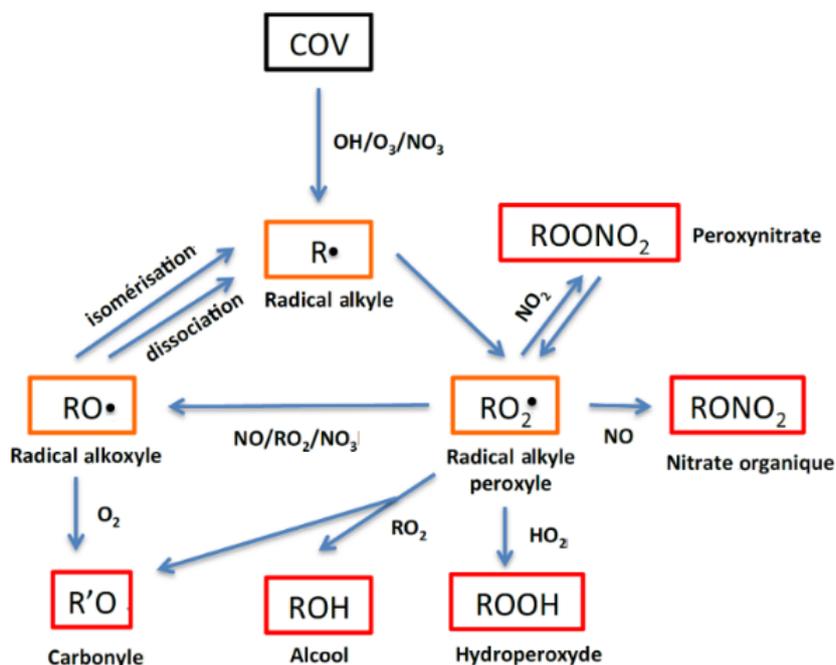
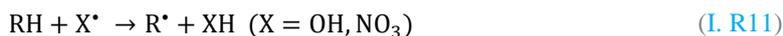
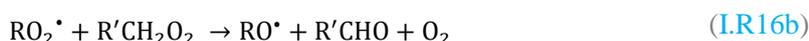
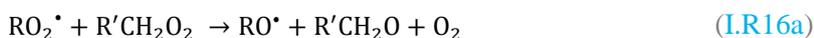


Figure I.2: Schématisation du mécanisme générale d'oxydation des COV (adapté de Kroll and Seinfeld, 2008)

Le radical alkyle formé va rapidement réagir avec l'oxygène pour former un radical alkylperoxy (RO_2^{\bullet}) (équation I.R12). Ce dernier peut réagir avec :

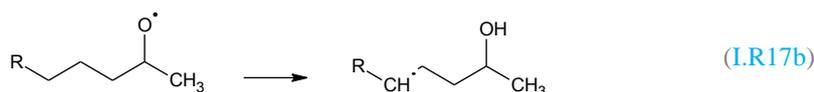
- NO formant soit un radical alkoxy (RO^{\bullet}) (équation I.R13a) ou soit un nitrate organique ($RONO_2$) s'il est constitué d'au moins 3 carbones (équation I.R13b),
- NO_2 conduisant à la formation d'un peroxy nitrates ($ROONO_2$ - PAN), qui assure ainsi le rôle de réservoir temporaire de NO_2 , mais il peut au cours de ce laps de temps se dissocier thermiquement en phase particulaire du fait de sa faible volatilité (Kroll and Seinfeld, 2008) (équation I.R14),
- HO_2 induisant la formation d'un hydroperoxyde ($ROOH$) (équation I.R15).
- un autre radical peroxy aboutissant à la formation d'un radical alkoxy mais aussi d'un alcool (équation I.R16a) ou d'un composé carbonylé (équation I. R16b).



Le radical alkoxy ainsi formé peut à son tour réagir de plusieurs manières selon Atkinson, 2007 :

- Il peut se dissocier en un aldéhyde court et un radical alkyle qui peut se dégrader à nouveau (équation I.R17a).
- Un radical alkyle avec un groupe fonctionnel additionnel se forme également suite au réarrangement de la liaison radicalaire par abstraction d'un atome d'hydrogène à un groupement C-H par isomérisation (équation I.R17b).
- En réagissant avec le dioxygène, il aboutit à la formation d'un composé carbonylé et d'un radical hydroperoxyde (équation I.R18) qui peut réagir avec NO (équation I.R19).

La réaction I.R18 domine les processus de dégradation de composés à longue chaîne carbonée alors que la réaction I.R19 concerne les composés ayant une chaîne carbonée plus courte (i. e., moins de 4 atomes de carbone).

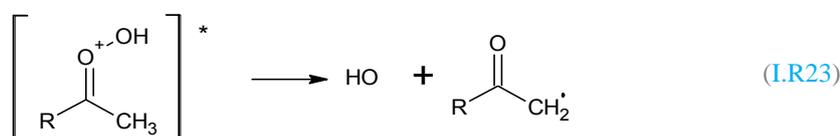
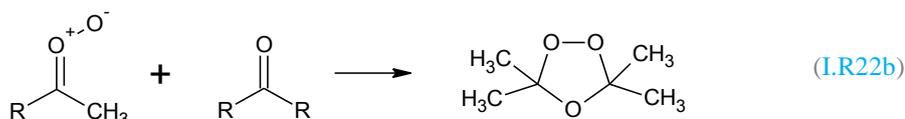
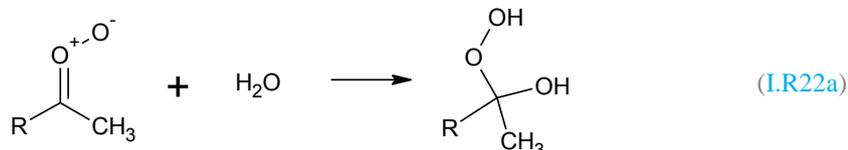
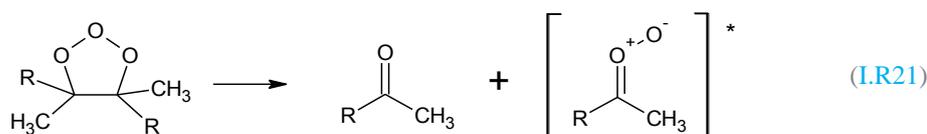
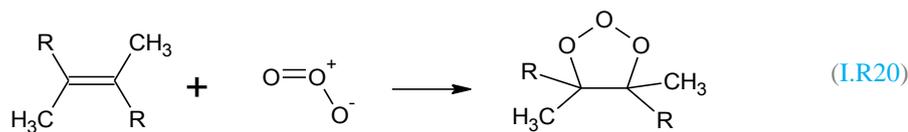


(2) Mécanisme d'oxydation des COV par ozonolyse

L'oxydation d'un COV, comprenant une liaison insaturée (i. e., les composés aromatiques, les alcènes et les composés terpéniques), par ozonolyse fonctionne selon un mécanisme différent à celui rencontré lors de l'oxydation initiée par un oxydant radicalaire. En effet, le composé peut réagir avec l'ozone qui va s'ajouter à une liaison insaturée C=C afin de former un ozonide primaire (équation I.R20). Il est thermiquement instable et va rapidement se décomposer en un composé carbonylé plus léger et en un composé instable appelé l'intermédiaire de Criegee (équation I.R21). Ce dernier peut réagir de différentes façons et former différents produits tels que :

- un intermédiaire de Criegee stabilisé suite à des collisions qui peut réagir avec de l'eau (équation I.R22a) ou avec des composés organiques oxygénés (équation I.R22b) formant respectivement un α -hydroxyhydroperoxyde et un ozonide secondaire.
- un radical hydroxyle et un radical alkyle (équation I.R23) qui va réagir suivant les mêmes mécanismes présentés précédemment (section 1.3.1 (1) de ce chapitre).

Ce mécanisme est la principale source de radicaux hydroxyles durant la nuit en absence de lumière.



(3) Mécanisme d'oxydation des COV par photolyse

Un COV présent dans l'atmosphère peut être photolysé, c'est-à-dire qu'il peut se photo-dissocier selon l'équation I.R24 suite à l'adsorption d'un rayonnement lumineux suffisamment intense pour provoquer la rupture d'une de ses liaisons chimiques. Cette photolyse aboutit à la formation d'espèces radicalaires très réactives qui peuvent entraîner de nouveaux processus d'oxydation.



La photolyse est un processus d'élimination important pour les COV qui sont susceptibles de fortement absorber dans l'ultra-violet ou dans le visible. Ce processus constitue donc un puits important pour les composés carbonyles présents dans la troposphère, tels que pour l'acétone (Seco et al., 2007) et pour le formaldéhyde (Anderson et al., 1996).

1.3.1.3 Formation d'espèces secondaires

Les mécanismes d'oxydation des COV aboutissent à la formation de nouveaux composés, appelés composés secondaires. Ces derniers sont principalement des composés oxygénés (i. e., des composés carbonyles ou des acides organiques). Les formations du formaldéhyde et des acides formique et acétique sont des bons indicateurs d'activité photochimique du fait qu'ils sont majoritairement formés par des sources secondaires (section 1.2.3 de ce chapitre).

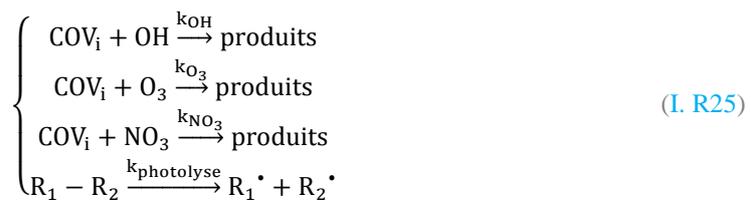
Certains COVO peuvent même être considérés comme spécifiques à un COV, par exemple la Methyl Vinyl Cétone (MVK) et la méthacroléine (MACR) sont spécifiques de l'isoprène (Spaulding et al., 2003) et la pinonaldéhyde et la nopinone, spécifiques de l' α -pinène et le β -pinène, respectivement, et ils sont donc des traceurs types de leur dégradation.

Ces composés secondaires ont une réactivité élevée, et sont impliqués dans de nombreux phénomènes : la production d'ozone et d'aérosols organiques secondaires (AOS) (détaillés en sections 1.4 et 1.5 de ce chapitre, respectivement). Les COV ayant réagi sont ainsi considérés en tant que précurseurs à leur formation.

1.3.1.4 Temps de résidence dans l'atmosphère

Les processus de photo-oxydation permettent la formation de produits suite à la dégradation des COV. Ils jouent donc à la fois le rôle de puits et de sources des COV. L'oxydation des COV et leur photolyse agissent sur leur temps de vie dans le réservoir atmosphérique limitant ainsi leurs impacts sur l'environnement.

La réaction d'oxydation d'un COV dépend de la réactivité vis-à-vis de l'oxydant considéré qui est décrite selon sa constante de réaction (k exprimée en $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) avec cet oxydant. De cette constante en découle le temps de résidence de l'espèce dans l'atmosphère. Le temps de vie atmosphérique d'une espèce est défini comme le temps nécessaire pour que la quantité initiale du composé considéré soit diminuée de 63 % (i. e., divisée par 2,7). Elle dépend aussi des concentrations en oxydants (cf. équations I.R25 et I.R26) et de la température. En effet, les constantes de réaction sont régies par la loi d'Arrhenius dont la température est l'un des paramètres.



$$\tau = ([\text{OH}] \times k_{\text{OH}} + [\text{O}_3] \times k_{\text{O}_3} + [\text{NO}_3] \times k_{\text{NO}_3} + k_{\text{photolyse}})^{-1} \quad (\text{I. R26})$$

Les temps de résidence dans l'atmosphère d'une sélection de COV sont indiqués dans le tableau I.3.

Les temps de résidence vont au-delà de la centaine de jours jusqu'à la dizaine de minutes pour les composés les plus réactifs. D'une manière générale, plus un composé est léger, plus son temps de vie dans l'atmosphère est important. L'éthane, l'éthylène, le benzène, le formaldéhyde et l'acétone ont des vitesses de réaction plus lentes que d'autres composés de leur famille. Puisqu'ils réagissent peu dans l'atmosphère, ils ont tendance à plus s'accumuler dans l'atmosphère et donc présenter des

niveaux de fond plus élevés qui peuvent être transportés plus longtemps et donc impacter de plus grandes distances. En revanche, les composés terpéniques et une part des COVO auront un impact plus local.

Tableau I.3: Temps de résidence d'une sélection de COV (selon Atkinson and Arey, 2003a,b; Atkinson, 2000)

COV	Réaction avec OH ¹	Réaction avec O ₃ ¹	Réaction avec NO ₃ ³	Photolyse
HCNM				
Ethane	47 j	> 4,5 ans	> 13 ans	
Propane	10 j	> 4,5 ans	> 1,8 ans	
n-Butane	4,7 j	> 4,5 ans	2,8 ans	
n-Octane	1,3 j	> 4,5 ans	240 j	
n-Dodecane	0,9 j	> 4,5 ans		
Ethylène	1,4 j	10 j	226 j	
Propène	5,3 h	1,6 j	4,9 j	
Acétylène	13 j	> 4,5 ans	1,3 ans	
Benzène	9,5 j	> 4,5 ans	> 4,2 ans	
Toluène	2,1 j	> 4,5 ans	1,8 ans	
m-Xylène	0,5 j	> 4,5 ans	178 j	
1,2,3-TMB	4,2 h	> 4,5 ans	24 j	
COVB				
Isoprène	1,4 h	1,3 j	1,6 h	
Camphène	2,6 h	18 j	1,7 h	
3-carène	1,6 h	11 h	7 min	
Limonène	49 min	2 h	5 min	
Myrcène	39 min	50 min	6 min	
α-Pinène	2,6 h	4,6 h	11 min	
β-Pinène	1,8 h	1,1 j	27 min	
α-Terpinène	23 min	1 min	0,5 min	
γ-Terpinène	47 min	2,8h	2 min	
β-Caryophyllène	42 min	2 min	3 min	
Longifolène	2,9 h	33 j	1,6 h	
COVO				
Méthanol	12 j	> 4,5 ans	2 ans	
2-méthyl-3-butanol-2	2,4 h	1,7 j	7,7 j	
Formaldéhyde	1,2 j	> 4,5 ans	80 j	4 h
Acétaldéhyde	8,8 h	> 4,5 ans	17 j	6 j
n-Heptanal	4,6 h	> 4,5 ans	2,4 j	
Acétone	68 j	> 4,5 ans	> 8ans	129 j
MVK	6,9 h	3,4 j	> 2,1 ans	2 j
MACR	4,8 h	15 j	28 j	1 j
MEK	10 j			4 j
Nopinone	9,0 h	> 9,1 ans	46 j	
Pinonaldéhyde	3,2 h	> 2,2 ans	4,6 j	

¹ Concentration moyenne diurne (sur 12h) en OH = $2 \cdot 10^6$ molécule.cm⁻³

² Concentration moyenne journalière (sur 24h) en O₃ = $7 \cdot 10^{11}$ molécule.cm⁻³

³ Concentration moyenne nocturne (sur 12h) en NO₃ = $5 \cdot 10^8$ molécule.cm⁻³

1.3.2 Processus dynamiques

La diminution de la concentration ambiante en COV résulte également du transport de ces polluants sur différentes échelles par des processus dynamiques. Leur transport est lié à la fois à une dispersion horizontale par le vent et à une diffusion verticale par le brassage turbulent, ces deux phénomènes étant régis par des phénomènes physiques différents.

1.3.2.1 La diffusion verticale

Le transport des polluants dans la basse troposphère est fortement conditionné par les caractéristiques thermiques et dynamiques de la Couche Limite Atmosphérique (CLA). Cette dernière est la sous-couche basse de la troposphère délimitée de la troposphère libre par une première zone d'inversion de température (Le Cloirec, 1998). La hauteur de la CLA délimite ainsi le volume dans lequel les COV présents peuvent interagir et être dilués. Du fait qu'ils peuvent difficilement traverser la zone d'inversion de température, les polluants se retrouvent piéger sous un couvercle d'air chaud ce qui favorise grandement l'augmentation de la concentration en polluants au voisinage du sol. De plus, l'épaisseur de cette couche de mélange varie en fonction du relief et des saisons. Elle est généralement comprise entre quelques centaines de mètres et peut atteindre 2 km.

Du fait de son contact avec le sol, la CLA est soumise à toutes sortes de contraintes favorisant la génération de turbulences ce qui assure le brassage vertical des masses d'air. Dans un écoulement, il est possible de représenter les mouvements turbulents par des tourbillons balayant un large spectre d'échelles temporelles et spatiales. L'énergie cinétique est transférée des grandes échelles aux petites échelles puis elle est dissipée par le processus de diffusion moléculaire. La turbulence atmosphérique peut être d'origine :

- dynamique générée par les effets de frottement de l'air sur le sol ce qui conduit à une stratification verticale des vitesses de vent au voisinage du sol,
- thermique du fait du gradient vertical de température résultant de la variation du flux turbulent de chaleur généré au niveau du sol.

Ces échanges vont ainsi varier selon des différences locales de température (e. g., la chaleur dégagée par l'activité d'une ville), les conditions météorologiques (tel que l'ensoleillement) et la nature du sol (la rugosité, le relief, la présence d'obstacles et les propriétés radiatives du sol). Le fait que la turbulence favorise les échanges verticaux permet la dilution des polluants, ce qui revient à dire à la diminution de leur concentration dans l'atmosphère.

L'épaisseur de la CLA évolue selon le cycle diurne de la température (schématisé en [figure I.3](#)). En journée le sol s'échauffe, par absorption du rayonnement solaire, bien plus rapidement que l'air. Cette énergie va être transférée aux masses d'air arrivant en contact avec la surface qui vont alors remonter. La couche de mélange instable est ainsi diluée par l'apparition de tourbillons convectifs.

De plus, lors des journées les plus favorables, i. e. fortement ensoleillées et avec des vents faibles, les mouvements convectifs ascendants peuvent être suffisamment intenses pour entraîner les polluants vers la troposphère libre. Ces masses d'air peuvent être ensuite transportées par les processus de transport horizontal.

En revanche, au cours de la nuit, le sol se refroidit bien plus rapidement, par rayonnement, que les couches d'air adjacentes. Le flux de chaleur sensible est donc dirigé vers le sol : les masses d'air arrivant en contact sont relativement stables et entraînent peu de turbulence dynamique d'où une hauteur de couche limite stable réduite à quelques centaines de mètres tout au plus. Les polluants émis en soirée et pendant la nuit se concentrent dans cette couche d'inversion thermique. Cette couche nocturne sera d'autant plus basse et stable que la journée aura été chaude et ensoleillée. Quant à la couche résiduelle, elle contient les résidus de polluants qui étaient présents dans la couche de mélange de la journée précédente et qui n'ont pas été entraînés vers la troposphère libre au niveau de la zone d'entraînement.

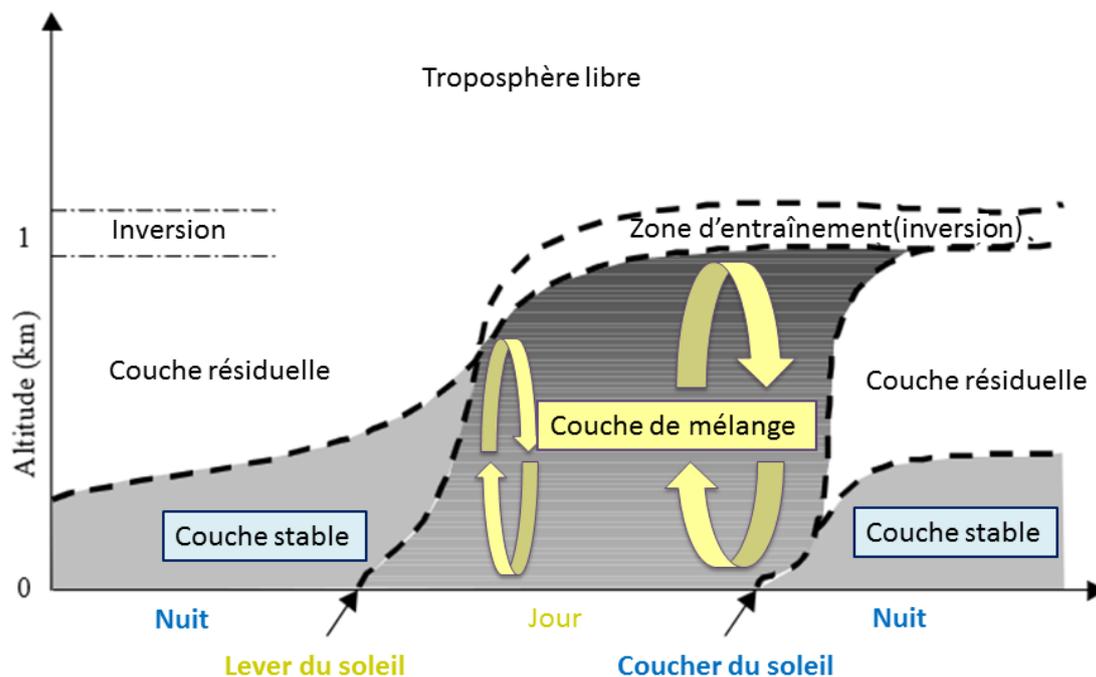


Figure I.3: Schématisation de l'évolution temporelle journalière typique de la CLA (Hufty, 2001)

1.3.2.2 La dispersion horizontale

Le transport horizontal permet de déplacer les polluants dans diverses directions et sur différentes distances ce qui explique que des zones éloignées de toutes sources de pollution peuvent se trouver affectées par des sources éloignées. Le paramètre essentiel aux transports de matière est le vent. L'influence du vent intervient sur la dispersion atmosphérique par sa direction, permettant d'orienter

les panaches de polluants, et par sa vitesse, pour diluer les polluants plus ou moins dès la source d'émission. Le vent résulte d'un gradient de pression entre deux points. Ainsi, le transport horizontal est également conditionné par la pression atmosphérique au même titre que la température.

Les polluants peuvent être transportés sur différentes échelles de distance. Ils peuvent ainsi avoir un effet local ou être transportés sur de plus longues distances : à méso-échelle lorsqu'ils sont transportés sur des centaines de kilomètres, à l'échelle synoptique si les distances parcourues sont de l'ordre de quelques centaines à quelques milliers de kilomètres et au-delà de 5000 km, le transport est associé à l'échelle planétaire (Seinfeld and Pandis, 1998).

(1) Transport à l'échelle locale : les phénomènes de brise

Les phénomènes locaux de transport permettent un mouvement rapide des polluants atmosphériques. Ces transports peuvent soit améliorer la dilution soit participer à une accumulation des polluants en ramenant sur un site des masses d'air polluées issues de sources plus lointaines anthropiques ou biogéniques.

A titre d'exemple, un phénomène local d'échanges de masses d'air au cours d'une journée peut être observé dans des zones continentales situées à proximité d'une mer ou d'un océan : le vent local régissant ces transports est appelé brise (figure I.4). Les échanges ont lieu suite à l'apparition de gradients de pression et de température. En effet, durant le jour, la terre est plus rapidement réchauffée par le soleil que la surface de l'eau. Sur la terre, l'air va donc s'élever et provoquer une baisse de pression locale ce qui va attirer des masses d'air transportées de l'océan vers la terre, d'où l'appellation de brise de mer. La nuit, le phénomène inverse se produit, avec la mise en place d'une brise de terre.

Ces cellules de brise peuvent s'établir sur 20 km à 30 km en régions tempérées. Les conditions favorables à leur établissement sont une atmosphère calme et l'absence de nébulosité. Ces conditions sont plus souvent rencontrées en été en fonction de la localisation du site (Badol, 2005). De plus, l'heure de début de brise est directement liée à l'aube et à l'intensité du rayonnement solaire : l'écart de temps est réduit entre l'aube et la brise si l'intensité augmente. L'observation de ruptures dans les directions de vent à des heures spécifiques permet de savoir si le site étudié est potentiellement soumis à des effets de brise. En effet, en l'absence de facteurs déviants, les brises circulent perpendiculairement aux côtes. Les forces de Coriolis peuvent dévier progressivement les brises vers la droite.

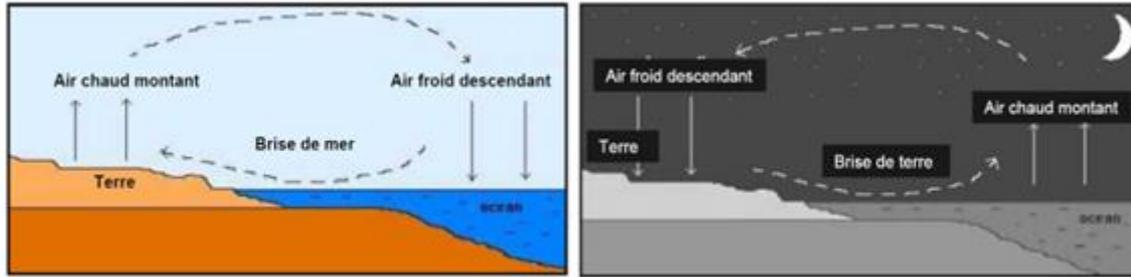


Figure I.4: Schématisation de la formation d'une brise de mer (à gauche) et d'une brise de terre (à droite)

(2) Transport longue-distance

La figure I.5 présente l'un des phénomènes de transport dit de longue-distance : le transport intercontinental ayant lieu à la fois dans la CLA et dans la troposphère libre. A titre d'exemple, l'Europe est influencé par l'Amérique du Nord ce qui est nuancé par des flux provenant de l'Asie et arrivant sur le bassin méditerranéen en été (Forster et al., 2005; Lawrence et al., 2003).

En outre, les COV ayant été transportés à la troposphère libre, suite aux mouvements de convection, ont des durées de vie plus longues du fait que les réactions chimiques diminuent avec l'altitude. Ces COV peuvent ainsi être transportés sur de très longues distances du fait de leur conservation dans la masse d'air le temps du voyage. Les espèces mesurées dans la masse d'air transportée sont principalement des espèces à longue durée de vie (section 1.3.1.4 de ce chapitre) et celles formées suite à la dégradation de COV réactifs.

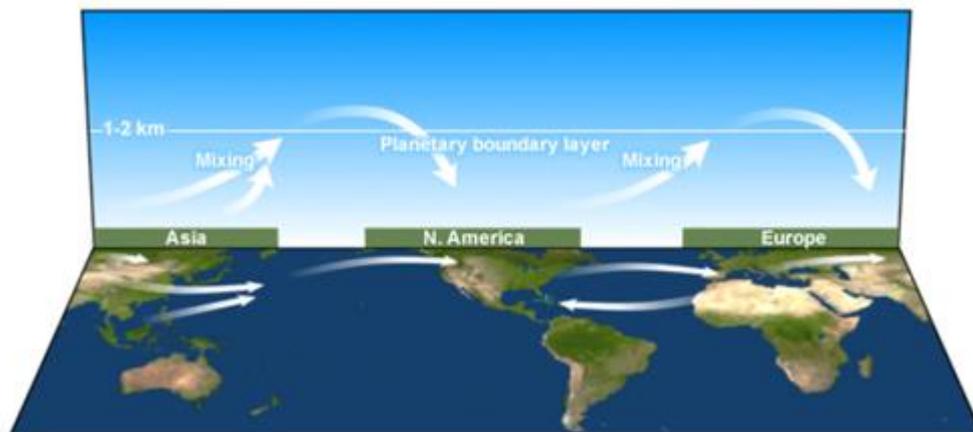


Figure I.5: Schématisation du transport à longue-distance intercontinental pour l'hémisphère nord (MetED, 2012)

1.4 Rôle des COV dans la formation d'ozone troposphérique

L'ozone se forme naturellement par combinaison d'une molécule d'oxygène et d'un atome d'oxygène à l'état fondamental. Le cycle est fermé par la réaction du monoxyde d'azote avec l'ozone précédemment produit. Ce cycle naturel de l'ozone ne conduit donc pas à l'augmentation de la teneur en ozone (section 1.3.1.1 de ce chapitre).

En présence d'oxydes d'azote, l'oxydation photochimique des COV est une source majeure d'ozone troposphérique. En effet, la présence dans l'atmosphère d'espèces radicalaires (radicaux peroxy) provenant de la dégradation des COV permet l'oxydation du NO en NO₂ sans consommation d'ozone. Il y a alors accumulation d'ozone troposphérique, dit polluant secondaire puisqu'il se forme dans l'atmosphère à partir de précurseurs chimiques. Les COV participent également à la formation d'ozone troposphérique. Lors des processus de dégradation des COV précurseurs, les COV sont produits à chaque génération (section 1.3.1.2 de ce chapitre). En plus de pouvoir initier de nouvelles chaînes d'oxydation, ils sont une source en radicaux hydroxyles permettant d'accentuer la capacité oxydante de l'atmosphère.

1.4.1 Régimes de formation d'ozone

La formation d'ozone dépend de plusieurs paramètres dont les teneurs en COV et en NO_x. Le ratio des concentrations en COV sur celles en NO_x évolue avec l'ozone de façon non linéaire. Un diagramme isoplèthe permet de mieux comprendre la formation d'ozone en fonction de ce ratio (figures I.6 et I.7). Ce diagramme permet de montrer l'existence de trois régimes :

- Le régime limité en NO_x (partie en bas à droite du diagramme en figure I.6) est caractéristique des zones rurales où les concentrations en NO_x sont bien plus faibles que celles en COV. Les concentrations en ozone évoluent quasi linéairement avec les concentrations en NO_x et sont très peu impactées par les variations en concentrations en COV. Ce régime correspond à des ratios supérieurs à 15.
- Le régime limité en COV (partie en haut à gauche du diagramme en figure I.6) est caractéristique des zones urbaines où les concentrations en NO_x sont plus conséquentes par rapport aux concentrations en COV. Le milieu étant limité en COV, au moindre ajout de COV dans l'atmosphère, ils réagissent rapidement avec les NO_x. Ainsi, les concentrations en ozone évoluent en fonction des variations des concentrations en COV et sont très peu sensibles aux teneurs en NO_x, du moment que le ratio reste inférieur à 4.
- Les ratios compris entre 4 et 15 caractérisent le régime standard où la formation d'ozone évolue dans le même sens que les variations à la fois des COV et de NO_x.

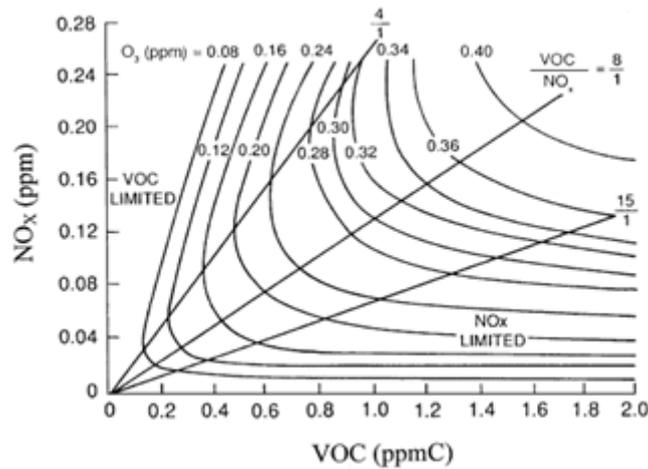


Figure I.6: Diagramme isoplèthe (Jenkin and Clemitchaw, 2000)

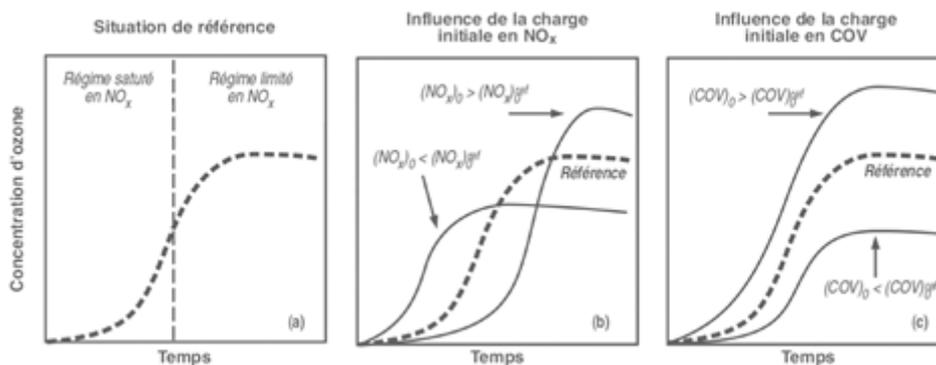


Figure I.7: Profil d'ozone observé dans un système de type photoréacteur soumis à une irradiation constante. Le mélange réactionnel est initialement riche en COV et en NO_x. (Camredon and Aumont, 2007).

De gauche à droite :

- (a) Localisation des différents régimes chimiques.
- (b) Influence d'une variation de la concentration initiale en NO_x (à COV initial donné).
- (c) Influence d'une variation de la concentration initiale en COV (à NO_x initial donné).

Dans une politique de réduction des concentrations en ozone, la connaissance du ratio initial entre les concentrations en COV et en NO_x permet de savoir sur quels paramètres il est nécessaire d'agir en fonction du régime établi.

1.4.2 COV précurseurs d'ozone

La contribution d'un COV à la formation d'ozone troposphérique dépend des conditions ambiantes (régime, météorologie...) mais aussi de sa capacité à s'oxyder.

Plusieurs méthodes d'estimations de l'impact des COV à la formation d'ozone ont été développées, notamment l'indice POCP (« Photochemical Ozone Creation Potential ») et l'échelle MIR (« Maximum Incremental Reactivities »). Il s'avère que l'indice POCP est plus adapté aux études

de sources éloignées du site de mesure (notamment en concentrations faibles en NO_x) c'est pourquoi une sélection d'indices POCP est présentée dans le [tableau I.4](#). Le POCP d'un COV est calculé selon l'équation I.R27 par comparaison entre la quantité d'ozone formée par l'augmentation des teneurs en COV avec celle générée par l'augmentation des concentrations en COV pris pour référence (l'éthylène selon [Derwent et al., 1996](#)). Plus l'indice d'une espèce est élevé, plus sa capacité à former de l'ozone est importante. L'isoprène, les alcènes et les composés aromatiques sont les familles chimiques parmi les plus précurseurs de formation d'ozone ([tableau I.4](#)).

$$\text{POCP}_i = \frac{\Delta[\text{O}_3]_{\text{COV}}}{\Delta[\text{O}_3]_{\text{Ethylène}}} \times 100 \quad (\text{I.R27})$$

Tableau I.4: POCP d'une sélection de COV ([Derwent et al., 1996](#))

Espèce	POCP	Espèce	POCP
Styrène	7,7	Formaldéhyde	55,4
Ethane	14,0	n-Dodécane	57,7
Acide acétique	15,6	Acétaldéhyde	65,0
Acétone	18,2	Toluène	77,1
Méthanol	20,5	Ethylène	100,0
Acétylène	30,0	Propylène	107,9
Benzène	33,4	m-Xylène	101,8
Propane	41,1	Isoprène	117,8
MEK	51,1	123-TMB	124,5

1.5 Rôle des COV dans la formation des aérosols organiques secondaires

1.5.1 L'aérosol organique dans l'atmosphère

Les aérosols concernent toutes particules, sous leurs formes liquide et/ou solide, présentes en suspension dans l'atmosphère, et présentant une vitesse de chute négligeable. Cette définition correspond donc aux particules de dimensions comprises entre 1 nm et 100 μm , i. e. englobant les premiers agrégats moléculaires jusqu'aux particules susceptibles d'être mises en suspension sous l'effet des vents mais qui subissent une sédimentation rapide. La fraction en taille des particules peut être exprimée sous la forme PM_x , où x correspond au diamètre aérodynamique (exprimé en μm) de la particule et PM_x comprend l'ensemble des particules de diamètres inférieurs à x μm . Il est à noter que les formes condensées de l'eau (gouttes de pluies, gouttes de nuage et cristaux de glace) ne sont pas prises en compte dans cette définition de matière condensée.

Les aérosols peuvent être caractérisés de différentes façons, suivant:

- leur lieu de formation ou d'émissions (aérosols primaires ou secondaires),
- leur origine (sources anthropiques ou biogéniques),
- leur taille (aérosols grossiers ($\text{PM}_{10-2,5}$) ou fins ($\text{PM}_{2,5}$)),
- leur composition chimique.

La composition chimique de l'aérosol est principalement un mélange de trois fractions différentes :

- la fraction élémentaire,
- les aérosols organiques,
- les aérosols inorganiques (e. g., les ions sulfates (SO_4^{2-}), nitrates (NO_3^-) et ammonium (NH_4^+)).

Contrairement à la fraction élémentaire, les fractions organiques et inorganiques ne résistent pas aux hautes températures et correspondent alors à la part Non-Réfractaire (NR) de l'aérosol. La proportion de ces fractions au sein de l'aérosol est variable selon le lieu, les sources, la saison, les conditions météorologiques et la taille des particules (Huang et al., 2010; Putaud et al., 2004; Zhang et al., 2007). A titre d'exemple, la figure I.8 présente les compositions moyennes en matières organique et inorganique des PM_1 mesurées en différents sites (urbains, périurbains et ruraux) (Zhang et al., 2007). Elle permet de se rendre compte que la phase organique domine la composition de l'aérosol (à hauteur de 45 % en moyenne et jusqu'à 80 % en masse de l'aérosol non-réfractaire).

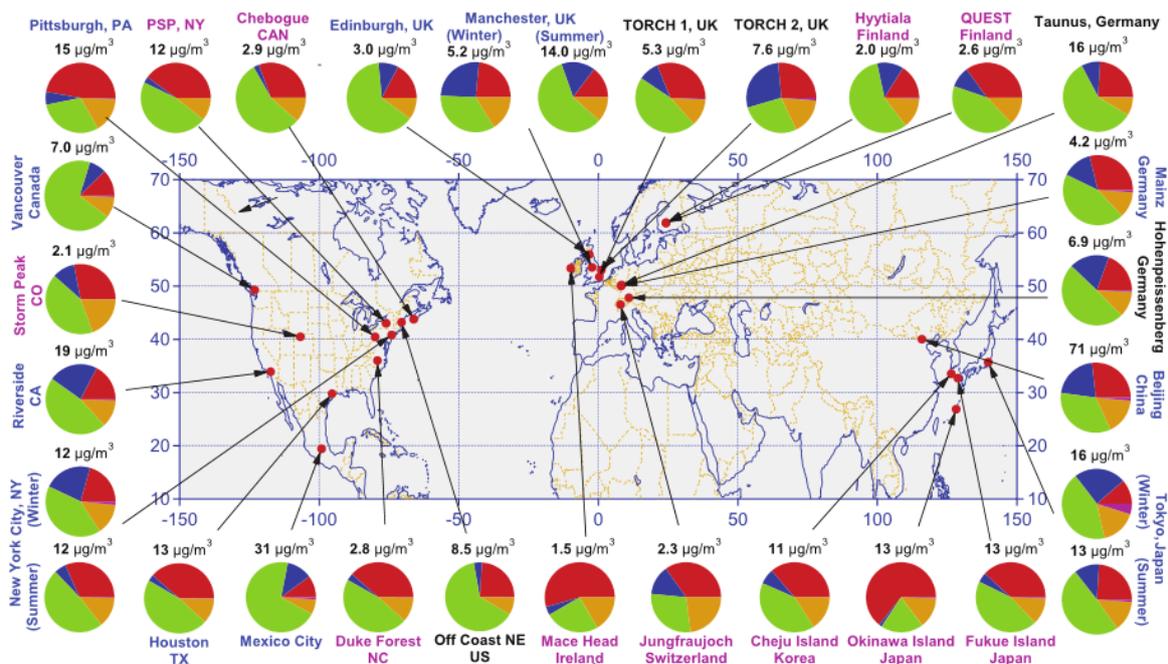


Figure I.8: Composition relative en matière organique (représentée en vert), sulfates (rouge), nitrates (bleu), ammonium (orange) et chlorures (violet) des PM_1 en différents sites de mesure de types urbain (nom en bleu), périurbain sous le vent de centres urbains majeurs (nom en noir) et rural (nom en violet) (Zhang et al., 2007)

En outre, la fraction organique est constituée d'une part d'origine primaire, désignée comme étant l'Aérosol Organique Primaire (AOP) et d'une part d'origine secondaire, identifiée comme l'aérosol organique secondaire (AOS). Afin d'identifier ces deux fractions, une analyse factorielle (principe présenté en section 1 du chapitre III) peut être appliqué aux spectres de masse d'un analyseur ACSM (« Aerosol Chemical Speciation Monitor ») ou d'un AMS (« Aerosol Mass Spectrometer »)

(section 3.1 du chapitre II) correspondant à la matière organique particulaire. Cet outil statistique permet de distinguer les deux fractions primaire et secondaire mais également de les caractériser à partir de masses caractéristiques et de leurs proportions (e. g., Crippa et al., 2013; Liu et al., 2012; Michoud et al., 2017; Vlasenko et al., 2009). Les fractions de l'AOP peuvent être expliquées par différents facteurs représentatifs de sources et usuellement désignés par les acronymes HOA (« *Hydrocarbon-like Organic Aerosol* » – attribué aux sources de combustion anthropiques de fuel fossile), BBOA (« *Biomass Burning Organic Aerosol* » – attribué aux sources liées à la combustion de biomasse) et COA (« *Cooking Organic Aerosol* » – lié à l'activité de cuisine). Lorsque la matière organique est d'origine secondaire, elle est plus oxygénée et elle constitue alors la fraction OOA (« *Oxygen-like Organic Aerosol* » – correspondant à l'AOS). Contrairement à la fraction primaire, l'OOA ne peut être associé à une typologie de source donnée mais peut être divisé en deux classes, selon le degré d'oxydation des particules : SV-OOA (« *Semi-Volatile OOA* ») correspond à la fraction la plus volatile (i. e., la moins oxydée) et est considéré comme un aérosol fraîchement formé alors que LV-OOA (« *Low-volatile OOA* ») est associé à des molécules très oxydées et est considéré comme un aérosol plus « âgé » (Ng et al., 2010; Sun et al., 2010). Ces différents états d'oxydation sont donc le résultat du vieillissement de l'AOS.

1.5.2 Mécanismes de formation d'AOS

Les AOS sont formés de quatre façons (Delmas et al., 2005; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000 – figure I.9):

- par nucléation menant à la formation de nouvelles particules résultant des conversions gaz-particules. La nucléation peut impliquer deux espèces (nucléation binaire tels que les clusters H_2SO_4 (acide sulfurique)- H_2O) ou trois espèces différentes (nucléation ternaire : clusters H_2SO_4 - H_2O - NH_4 par exemple). Elle peut avoir lieu spontanément dans la phase gazeuse (nucléation dite homogène) ou être favorisée par interaction avec une surface (nucléation dite hétérogène).
- par condensation de vapeurs à la surface de particules préexistantes induisant leur grossissement. La condensation hétérogène a lieu quand l'équilibre thermodynamique entre les phases gazeuse et condensée n'est pas respecté et doit donc être rétabli par un transfert de masse interphasique.
- par coagulation résultant de la collision de deux particules.
- par vieillissement menant à la formation de particules à partir de réactions chimiques, ayant lieu dans les particules préexistantes ou dans la phase aqueuse d'une gouttelette de nuage.

Dans le cas de la nucléation, le nombre de particules est augmenté tandis que la concentration en masse reste sensiblement la même, car les particules formées sont initialement de très petite taille.

Au contraire, en cas de condensation ou de réaction chimique, la concentration en nombre reste inchangée alors que la concentration en masse augmente.

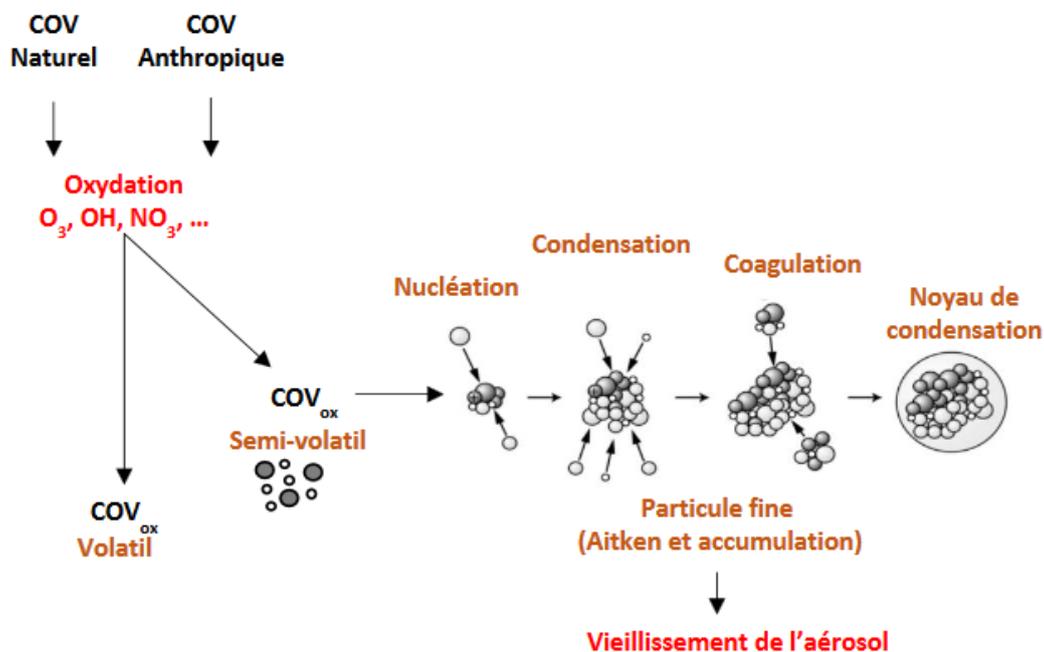


Figure I.9: Représentation schématique des processus impliqués dans la formation d'AOS (Delmas et al., 2005)

Les espèces organiques formées au cours de l'oxydation en phase gazeuse sont de plus en plus fonctionnalisées (section 1.3.2 de ce chapitre) ce qui diminue considérablement la volatilité des espèces. Lorsque les espèces formées par oxydation des COV en phase gazeuse ont une pression de vapeur saturante suffisamment basse (tels que les COSV), elles peuvent être transférées vers la phase particulaire où elles peuvent nucléer ou condenser sur des particules préexistantes. En atmosphère réelle, les composés présents en phase gazeuse vont avoir tendance à condenser préférentiellement sur des particules préexistantes au lieu de nucléer, notamment si le « puit de condensation » pour les vapeurs condensables est trop important (Kulmala et al., 2004). La compétition entre les processus de nucléation et de condensation a été clairement mise en évidence dans le cadre d'expériences d'ozonolyse de COV biogéniques menées dans une chambre de réaction (VanReken et al., 2006). La complexité de ces phénomènes de formation d'AOS rend difficile la quantification des transferts de la phase gazeuse vers la phase particulaire, et de par ce fait, l'évaluation des taux de formation d'AOS.

1.5.3 Capacité d'un COV précurseur à former de l'AOS

Les processus de transfert de la phase gazeuse vers la particulaire sont habituellement quantifiés par l'intermédiaire du taux de transfert Y (ou rendement de formation) qui traduit la capacité d'un

précurseur à former de l'AOS. Il correspond au rapport massique entre la quantité de COV précurseurs ayant réagi et celle d'AOS formée (équation I.R28). Les taux de transfert d'AOS d'une sélection de COV sont indiqués dans le tableau I.5.

$$Y = \frac{M_0}{\Delta COV} \quad (\text{I.R28})$$

Où M_0 représente la concentration en composés organiques secondaires qui condensent en phase particulaire (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) en fonction d'une quantité ΔCOV de composés organiques volatils ayant réagi. Y multiplié par la quantité du COV précurseur ayant réagi est donc un indicateur de masse d'AOS formée par ce précurseur.

Tableau I.5: Taux de transfert d'une sélection de COV (Ait-Helal, 2013)

Espèce	Y (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppm}^{-1}$)	Espèce	Y (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppm}^{-1}$)
n-Heptane	0,04	Isoprène	0,06
n-Octane	0,19	α -Pinène	2,4
n-Nonane	0,43	β -Pinène	1,72
n-Décane	0,85	Benzène	1,18
n-Undécane	1,73	Toluène	1,15
n-Dodécane	2,42	Ethylbenzène	1,15
n-Tridécane	3,30	m-Xylène	1,58
n-Tétradécane	4,39	p-Xylène	1,58
n-Pentadécane	5,45	o-Xylène	1,58
n-Hexadécane	7,25		

En zone urbaine, les composés aromatiques ont longtemps été identifiés comme étant les principaux précurseurs d'AOS du fait qu'ils présentent des rendements élevés (Ng et al., 2007). Cependant, les composés terpéniques et les alcanes lourds sont également d'importants précurseurs d'AOS (Ait-Helal et al., 2014; Jordan et al., 2008).

L'estimation de la part d'AOS formée à partir des réactions des COV varie grandement dans la littérature : elle est estimée de 8 Tg.an⁻¹ à 270 Tg.an⁻¹ (Griffin et al., 1999; Kanakidou et al., 2000; Kanakidou et al., 2005). Les monoterpènes ont fait l'objet de nombreuses études mais de grandes incertitudes subsistent quant à leur taux de production d'AOS. En conditions proches de celles atmosphériques, les taux de transfert des monoterpènes obtenus en chambre de simulation sont de l'ordre de 5 % à 40 % (Hoffmann et al., 1997; Griffin et al., 1999). Les taux de transferts des sesquiterpènes sont relativement importants (e. g., de l'ordre de 100-120 % pour le β -caryophyllène). Ils peuvent donc constituer une source importante d'AOS malgré leurs émissions bien plus faibles comparées à celles des monoterpènes.

L'oxydation des COV par ozonolyse favorise la production d'AOS étant donné que les taux de transferts résultant sont supérieurs à ceux relatifs à la dégradation des COV par les radicaux OH (Hoffmann et al. 2001). En effet, les taux de transfert de l' α -pinène et du 3-carène sont 2 à 3 fois

supérieurs si ces composés sont oxydés par ozonolyse. Les radicaux NO_3 favorisent également la production d'AOS. Le β -pinène est notamment concerné vu que son taux de transfert est de 80 % lorsqu'il réagit avec NO_3 (Griffin et al., 1999). Dans Hoffmann et al., 2001, les réactions des monoterpènes avec les radicaux OH et NO_3 mènent à moins de nucléation mais à un volume d'aérosols comparable à celui obtenu lorsqu'ils réagissent avec l'ozone ce qui veut dire que les produits d'oxydation des monoterpènes dégradés par les radicaux sont plus volatils.

L'isoprène est un composé parmi les moins bien connus en terme de capacité à former de l'AOS. Il a longtemps été considéré comme une espèce non productrice d'AOS en raison de son faible poids moléculaire (Kanakidou et al., 2005). Des études ont cependant détecté la présence dans l'atmosphère de substances humides d'aldéhydes glycols et d'hydroxyacétone impliquant la production d'AOS indirecte à partir de l'isoprène. En effet, les produits oxygénés formés suite à la dégradation de l'isoprène se sont révélés être une source non négligeable d'AOS (Claeys et al., 2004).

Les composés carbonylés de plus de 7 atomes de carbone sont également de bons précurseurs à la formation d'AOS (Matsunaga et al., 2003).

1.6 Impacts directs et indirects des COV

La pollution atmosphérique peut être approchée de manière globale suivant ses effets directs ou indirects (via leur transformation dans l'atmosphère menant à la formation de polluants secondaires) sur l'Homme et sur le milieu récepteur environnant. En décembre 2013, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé la pollution de l'air extérieur comme cancérigène pour l'Homme (IARC, 2013).

1.6.1 Impacts directs

Les COV ont des propriétés chimiques et toxicologiques qui varient suivant le composé et la famille. Les impacts sanitaires résultent de l'accumulation, dans l'atmosphère ambiante, de COV présentant un danger pour l'Homme. Leurs effets sur la santé peuvent avoir des manifestations diverses et peuvent varier suivant les composés ainsi que le type et le degré d'exposition (durée de l'exposition, mode de contamination, taux d'absorption et quantité de substance mise en cause). Ils vont de la simple gêne olfactive (e. g., les espèces soufrées et azotées), à l'irritation cutanée, oculaire ou respiratoire (les aldéhydes), à une diminution de la capacité respiratoire, aux troubles cardiaques jusqu'aux effets mutagènes, tératogènes et cancérigènes (comme peuvent le favoriser le benzène et 1,3-butadiène - WHO, 2000).

En réponse à leur toxicité, des normes de qualité de l'air et des valeurs guides ont donc été définies pour un certain nombre de COV, tels que le benzène ou encore le formaldéhyde. En Europe et

en France, la réglementation pour les COV ambiants ne concerne que le benzène (valeur limite fixée à $5 \mu\text{g m}^{-3}$ en moyenne annuelle) selon le décret français n°2010-1250 qui transpose la directive 2008/50/CE. Une mauvaise connaissance de la chimie de ces molécules liées aux maladies contractées rend difficile à définir des valeurs limites, des seuils maximums et des teneurs cumulées d'exposition. En outre, le développement et l'amélioration récents des méthodes utilisées en épidémiologie ont permis de mieux comprendre les relations entre la pollution de l'air et la santé humaine (e. g. [Brunekreef and Holgate, 2002](#); [Dab et al., 2001](#)).

En outre, certains COV présentent un caractère odorant (e. g., le styrène et l'acétone). La nuisance olfactive est considérée comme une nuisance environnementale. L'industrie est l'une des principales sources de pollution olfactive.

1.6.2 Impacts indirects

L'émission de COV conduit aussi à un impact sanitaire indirect du fait de leur contribution à la pollution photochimique.

(1) Impacts de l'ozone

Le principal polluant photochimique est l'ozone. Il est l'un des principaux constituants du smog photochimique et il contribue à l'effet de serre. Il peut causer des problèmes respiratoires, notamment l'asthme, réduire la fonction pulmonaire et causer des maladies pulmonaires ([Chen et al., 2007](#)). Plusieurs études européennes ont indiqué que pour une augmentation de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ d'ozone en une heure, le nombre total de décès quotidien, liés aux maladies cardiaques et respiratoires, augmente de l'ordre de 1 % ([Gryparis et al., 2004](#)).

L'ozone peut réagir directement avec des composés chimiques présents à la surface des cellules végétales (parois et membranes). De façon générale, l'ozone peut altérer la résistance des végétaux, provoquer des liaisons spécifiques, accélérer leur vieillissement, diminuer leur productivité et entraîner des baisses de rendement en agriculture ou encore perturber la photosynthèse ([Heiden et al., 1999](#); [Krupa and Manning, 1988](#)). Une photosynthèse réduite signifie donc moins de CO_2 stocké par les plantes, une quantité plus importante de CO_2 libérée dans l'atmosphère et par conséquent une accentuation du réchauffement climatique (puisque c'est un gaz à effet de serre).

(2) Impacts des aérosols

Les AOS résultent également des phénomènes d'oxydation des COV ([section 1.5 de ce chapitre](#)) et représentent une fraction significative des PM_1 et des $\text{PM}_{2,5}$ ([Hallquist et al., 2009](#), [Zhang et al., 2007](#)). Ces particules peuvent pénétrer dans l'organisme humain, leur taille déterminant le degré de pénétration dans l'appareil respiratoire. L'impact sanitaire des particules a fait l'objet de nombreuses

études durant les dernières décennies qui ont permis, entre autres, d'identifier le rôle prépondérant du nombre de particules fines ($PM_{2,5}$) et ultra-fines ($PM_{0,1}$) (e. g. [Jönsson et al., 2013](#)). De par leur faible taille, ces particules sont plus dangereuses dans la mesure où elles pénètrent plus profondément dans les poumons et peuvent atteindre la région alvéolaire. Les PM_1 sont même capables de passer la barrière sanguine et d'aller affecter d'autres organes. Elles favorisent ainsi la pénétration dans nos organismes de composés toxiques, parfois cancérigènes même à basse concentration. De plus, en irritant les voies respiratoires, les particules permettent des échanges entre les polluants gazeux et particulaires et le réseau sanguin. Cette pollution particulaire est responsable d'environ 7 millions de décès prématurés par an, correspondant ainsi à la première cause de risque environnemental pour la santé dans le monde ([WHO, 2014](#)).

Les impacts des aérosols sont nombreux et peuvent s'étendre sur différentes échelles. A l'échelle locale, des concentrations élevées en aérosols tendent à détériorer la qualité de vie des hommes. La capacité des particules à absorber le rayonnement solaire a tendance à dégrader la visibilité ([Moosmüller et al., 2009](#)). A l'échelle globale, ils ont la capacité d'intercepter le rayonnement solaire ce qui modifie le bilan radiatif terrestre alors que les COV n'ont pas d'impact direct notable ([GIEC, 2013 – figure I.10](#)). Bien que le forçage radiatif global des particules soit plutôt négatif ([GIEC, 2013 – figure I.10](#)), des différences significatives sont observées en fonction de leur nature chimique, comme illustré dans le 5^{ème} rapport du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du climat). Les particules peuvent absorber ou diffuser le rayonnement solaire dans toutes les directions ce qui a un effet direct sur le climat. La diffusion du rayonnement solaire vers l'espace induit en moyenne une diminution de l'énergie incidente au sommet de l'atmosphère (forçage négatif – cas du carbone organique par exemple) alors que l'absorption de rayonnement provoque le réchauffement (carbone suie également appelé « *Black Carbon* » (BC)) des couches atmosphériques et peut provoquer l'évaporation des nuages (forçage positif) et donc une diminution des précipitations ([Kanakidou et al., 2005](#)). Les particules peuvent également avoir un effet indirect sur le climat de par leurs interactions avec les nuages. Ils peuvent favoriser la formation des nuages en agissant comme noyaux de condensation pour les gouttes d'eau nuageuses. Leurs interactions vont modifier les propriétés optiques et radiatives des nuages, leur quantité ainsi que leur temps de vie. L'augmentation du nombre de noyaux de condensation tend à diminuer les précipitations, engendrant ainsi une modification du cycle de l'eau.

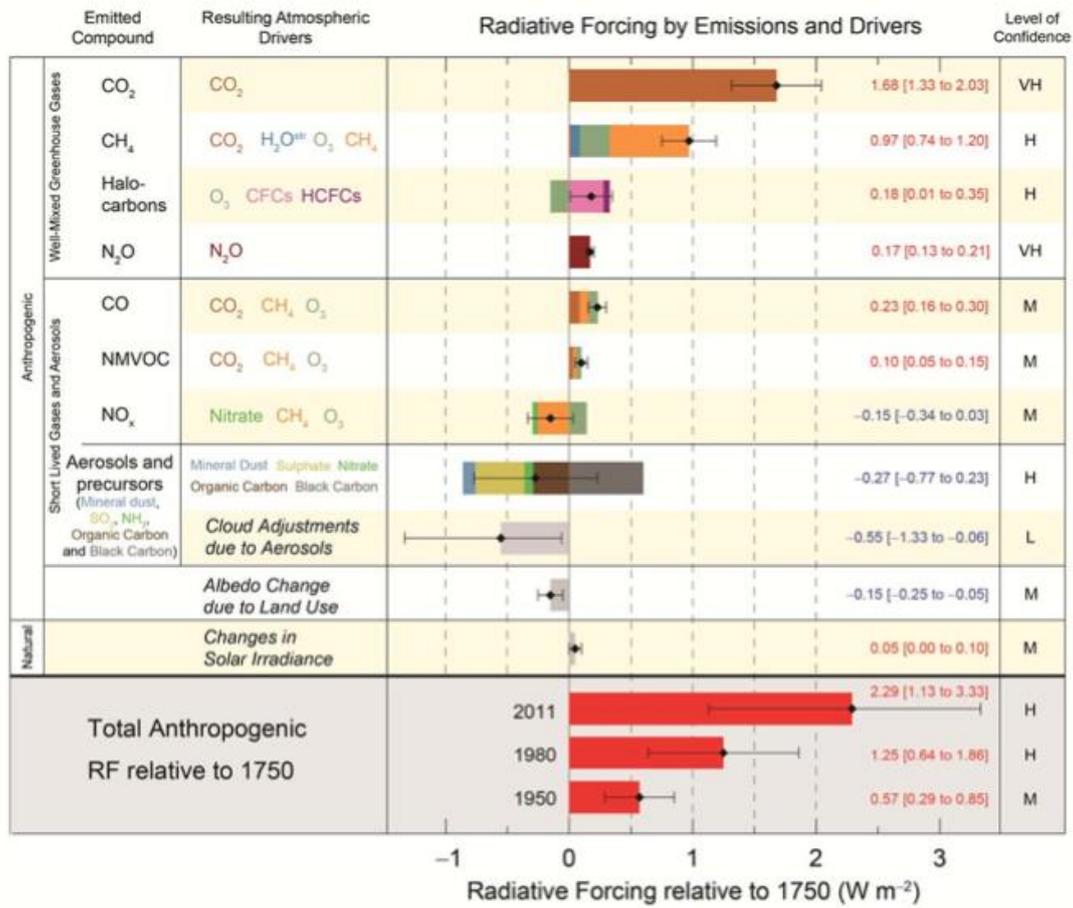


Figure I.10: Forçage radiatif anthropique des principaux constituants de l'atmosphère (GES, aérosols, gaz réactifs) pour la période 1750-2011. Source : GIEC, 2013.

Les incertitudes (i.e. intervalle de confiance de 5 à 95 %) sont représentées par des lignes pleines.

2. La région méditerranéenne

2.1 Géographie

La mer Méditerranée fut appelée par les Romains « *Mare Nostrum* » qui signifie « notre mer », du fait qu'elle est presque entièrement fermée par les terres, et elle est située à l'interface de trois continents (Europe, Afrique et Asie – soit 21 pays côtiers) et d'un océan (Atlantique). C'est ainsi une mer semi-fermée, s'étendant d'ouest en est sur environ 4000 km, du détroit de Gibraltar (5.5°W) au golfe d'Iskenderun (36.2°E), et du nord au sud sur environ 1800 km, du golfe de Trieste (45.8°N) au golfe de Syrte (30.7°N), pour une profondeur moyenne de 1500 m. Elle est aujourd'hui considérée comme un immense axe économique et l'une des plus grandes voies maritimes au monde depuis le percement du canal de Suez (circulation entre la mer Egée et le mer Noire) (figure I.11).



Figure I.11: Géographie du bassin méditerranéen

La mer Méditerranée est divisée en deux bassins principaux par le seuil sous-marin qui relie la Tunisie à la Sicile (figure I.11). Un autre seuil profond de 300 m, joignant l'Espagne au Maroc, se situe à l'entrée de la Méditerranée. Ce seuil restreint la circulation hydrologique par l'étroit passage de Gibraltar. La Méditerranée bénéficie d'une faible amplitude de marée du fait qu'elle est presque mise à l'écart des grands courants d'eaux froides de l'océan Atlantique. A la surface, la température moyenne des eaux varie entre 25 et 28 °C. En conséquence, l'évaporation est intense et n'est pas compensée par les apports fluviaux et par la pluie. L'été est ainsi sec et chaud dans toutes les régions soumises au climat méditerranéen.

La région méditerranéenne présente une morphologie assez complexe. Elle comprend des paysages côtiers, des collines, d'étroites plaines, de nombreuses chaînes montagneuses (e. g., les

Pyrénées, les Alpes, l'Atlas et le Taurus). Ces massifs montagneux contraignent fortement la circulation atmosphérique en basse couche.

2.2 Climat méditerranéen

Le climat méditerranéen est ressenti sur le pourtour méditerranéen et dans quelques régions méridionales et littorales de l'Afrique, de l'Amérique et de l'Australie. La chaleur et la sécheresse de l'été, l'irrégularité des précipitations de l'automne et la douceur de l'hiver (températures de 10 °C en moyenne) caractérisent les régions de climat méditerranéen. Ce contraste saisonnier est dû à l'alternance entre les systèmes dépressionnaires en automne et en hiver et à la présence de hautes pressions en été (Lionello et al., 2006). Les précipitations sont d'une grande irrégularité selon les années. Les averses sont parfois nombreuses et violentes pouvant même provoquer des crues subites des cours d'eau entraînant des inondations dramatiques.

2.3 Biodiversité végétale

Les forêts méditerranéennes constituent un puit de carbone significatif étant donné qu'elles ont stocké près de 5 milliards de tonnes de carbone en 2010, selon Pavillon-orange (<http://www.pavillon-orange.org>). Ces forêts ont un rôle essentiel dans l'adaptation de la région au changement climatique et pour l'atténuation de ces effets. En effet, elles participent à la régulation de l'eau et du climat et à la conservation de la biodiversité.

La région méditerranéenne est l'un des points chauds de la biodiversité mondiale (figure I.12). En effet, elle compte plus de 25 000 espèces de plantes soit quatre fois plus d'espèces par rapport au nord et au centre de l'Europe. Elle regroupe ainsi environ 10 % des espèces végétales supérieures du globe sur seulement 1,6 % de la surface terrestre (Médail and Quézel, 1999). La région méditerranéenne est même considérée comme le troisième « hot-spot » de la biodiversité végétale selon Mittermeier et al., 2005. Parmi cette diversité végétale, la moitié s'adapte très bien aux périodes sèches et un quart des 25 000 espèces ne s'observent qu'en région méditerranéenne.

Autrefois, le pourtour méditerranéen était caractérisé par des forêts feuillues et toujours vertes. Au fil du temps, les régions forestières ont, le plus souvent, été déboisées en raison des défrichements opérés par l'Homme, des incendies fréquents et désastreux pendant la sécheresse de l'été et le surpâturage des troupeaux de chèvres et de moutons. Désormais, des espèces végétales subsistantes, principalement de petits arbres odorants à feuilles persistantes, peuplent des massifs isolés, appelés garrigue ou maquis, qui sont observables le plus souvent sur les montagnes les mieux arrosées. En raison des conditions sèches et chaudes, les forêts sont souvent dites ouvertes du fait qu'elles permettent la croissance d'arbustes et de buissons qui résistent facilement à l'évaporation prononcée.

Certaines plantes fructifient en hiver (tels que les oliviers et les citronniers). D'autres se protègent de l'évaporation par des feuilles vernissées (e. g., les lauriers).

Les espèces végétales caractérisant la région méditerranéenne peuvent être classées selon 4 types :

- Le maquis est composé d'arbustes généralement d'1 à 4 m de hauteur qui poussent sur les sols siliceux. Il comprend des espèces tels que l'arbousier, les cistes, les bruyères arborescentes, le pistachier lentisque, l'olivier sauvage et le laurier.
- La garrigue correspond à une végétation relativement basse (< 1 m de hauteur) poussant sur des sols calcaires. Cette végétation est composée d'arbrisseaux, comme le buis, le chêne kermès, le genévrier et de plantes odorantes tels que le thym, le romarin, la lavande et la sauge. Il s'agit donc d'une végétation considérée comme une dégradation de la forêt méditerranéenne originelle.
- Les pinèdes comprennent généralement des pins d'Alep et des pins parasols et peuvent se développer en zones montagneuses malgré leur air froid et humide.
- Les arbres feuillus sont également présents dans les zones les plus humides de la région et sont constitués principalement de chênes verts et pubescents.

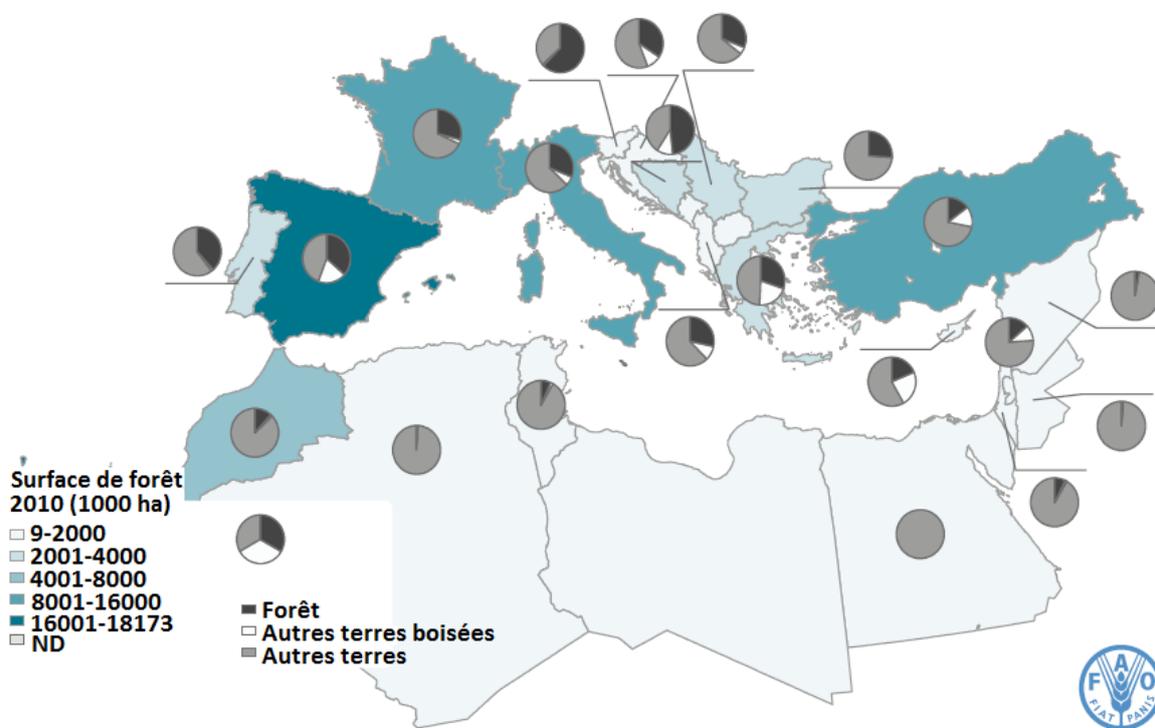


Figure I.12: Surface des forêts dans les pays du pourtour de la Méditerranée en 2010 (Source : FAO, 2013)

ND : données non disponibles

2.4 Croissance démographique

Berceau de nombreuses civilisations, la région méditerranéenne est occupée par l'Homme depuis plusieurs millénaires, et ses côtes sont toujours aujourd'hui densément peuplées comme nous pouvons le constater en [figure I.13](#). La population urbaine des agglomérations de plus de 10 000 habitants des pays riverains est passée de 94 millions en 1950 (soit 44 % de la population totale de la région méditerranéenne) à 274 millions en 2000 (soit 64 %) ([figure I.13](#)). Cette croissance démographique concerne tout particulièrement les pays situés à l'est de la mer Méditerranée. Dans les pays situés au nord, la population urbaine a atteint 129 millions en 2000. La croissance est aujourd'hui plus lente dans ces pays par rapport aux années 1970 et la rive nord est ainsi confrontée aux problèmes d'une population vieillissante. En revanche, les pays situés au sud et à l'est rassemblent déjà 145 millions de citoyens alors qu'ils connaissent une véritable explosion urbaine depuis plusieurs décennies, avec des vitesses trois à cinq fois supérieures à celles qu'ont connues les pays de la rive nord ([figure I.13](#)).

Actuellement, la région méditerranéenne subit une forte pression anthropique, du fait de son activité socio-économique et de sa forte urbanisation. Cette pression est plus lourdement ressentie sur les littoraux qui présentent de nombreuses grandes agglomérations urbaines. En 2000, les populations côtières sont passées de 96 millions à 145 millions d'habitants en 30 ans, soit une croissance d'environ 50 %. Une nouvelle fois, cette croissance touche plus les rives est et sud (croissance de 84 % en 30 ans) que la rive ouest (croissance de 17 % en 30 ans). La pression anthropique s'explique également par la spécification du littoral notamment dans l'activité touristique. Le nombre de touristes est estimé à 200 millions par an et il devrait dépasser les 270 millions d'ici 2020.



Figure I.13: Distribution et croissance de la population dans les centres urbains ou à proximité des zones littorales, dans la région méditerranéenne (adapté de [FAO, 2013](#))

2.5 Hot-spot du changement climatique

Depuis la reconnaissance de la région méditerranéenne comme une région particulièrement sensible au réchauffement climatique (i. e., en tant que hot-spot) par les experts climatologues et notamment ceux du GIEC, elle est au cœur de la problématique des interactions entre pollution atmosphérique et changement climatique. Elle devrait subir un réchauffement et un assèchement marqués au 21^{ème} siècle (Giorgi, 2006; Kopf, 2010; Lelieveld et al., 2014).

2.5.1 Constats

Le changement climatique est ressenti en région méditerranéenne au cours du 20^{ème} siècle, notamment depuis 1970. Il s'est traduit par un réchauffement moyen de près de 2 °C dans le sud-ouest de l'Europe et ce réchauffement concerne également les rives est et sud, même s'il est plus difficilement quantifiable en raison d'un manque de données. Par exemple, les précipitations ont diminué de 20 % sur les rives est et sud de la Méditerranée au cours du 20^{ème} siècle (figure I.14).

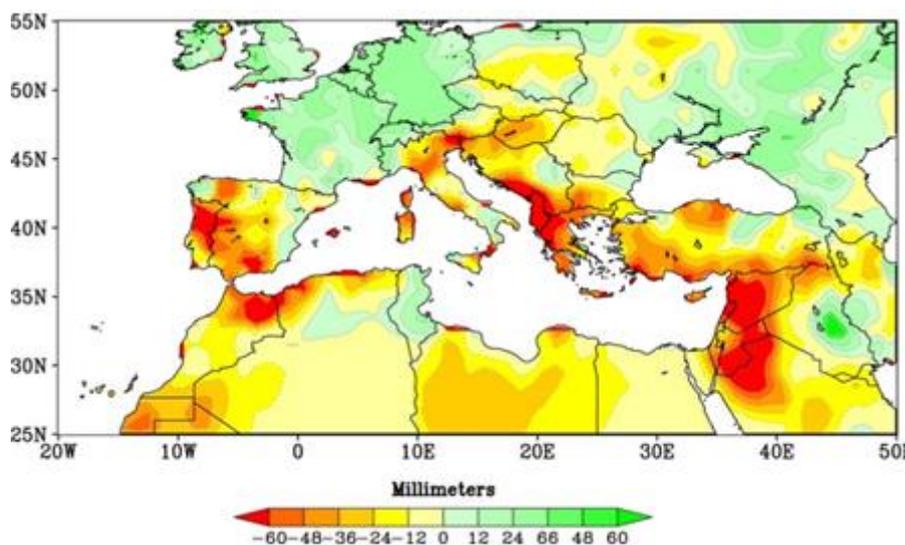


Figure I.14: Comparaison des précipitations obtenues sur la période 1971-2010 par rapport à celles sur 1902-2010 (Source : « National Oceanic and Atmospheric Administration » (NOOA), <http://www.noaa.gov/>)

2.5.2 Prévisions

La région méditerranéenne est une des zones du globe où les modèles s'accordent pour décrire un réchauffement très marqué et une diminution nette des précipitations (IPCC, 2007). Selon les prévisions, la région méditerranéenne devrait subir au cours du 21^{ème} siècle un réchauffement plus marqué que celui prédit en moyenne sur la planète (figure I.15) et également plus marqué en été qu'en hiver (Giorgi, 2006).

L'augmentation de la moyenne annuelle des températures, calculée entre les périodes 2080-2099 et 1980-1999, serait estimée de 2 °C à 5 °C selon les scénarios. La probabilité d'un réchauffement compris entre 3 et 4°C est estimée à 50 % et concernerait d'avantage la rive sud. La hausse des températures aurait pour conséquence des étés avec de plus en plus de jours au cours desquels la température dépasserait les 30 °C (Giannakopoulos et al., 2009). De plus, les prédictions du GIEC ont tendance à montrer une baisse de la pluviométrie estimée entre -4 et -27 % selon les scénarios. Concernant les épisodes extrêmes (vagues de chaleur, sécheresses, inondations), ils pourraient également devenir plus fréquents et plus violents (Dai, 2011). Il est ainsi prévu que cette évolution climatique aura des conséquences sur la qualité de l'air de la région puisque l'ensoleillement et la sécheresse sont des facteurs favorisant la pollution atmosphérique gazeuse et particulaire.

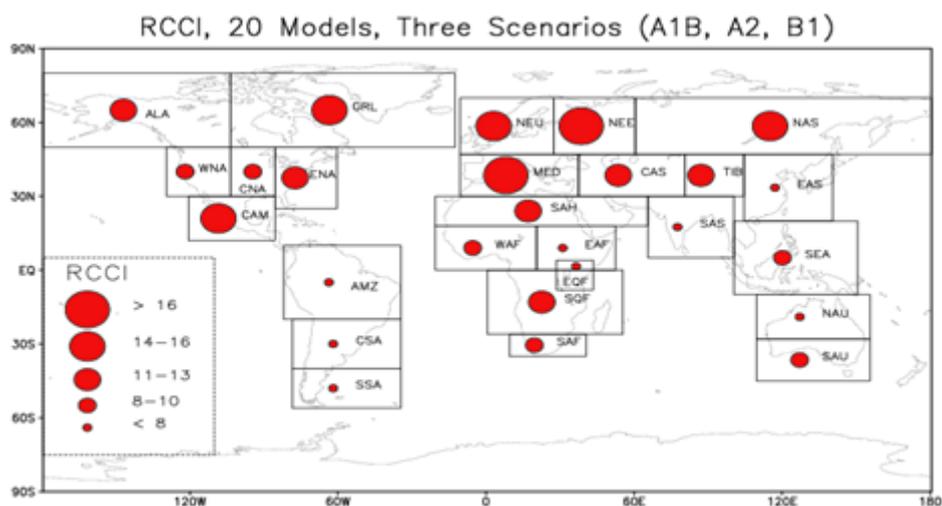


Figure I.15: Index de changement climatique régional (RCCI) comparant l'impact potentiel du changement climatique prédit sur la période de 2080-2099 de 26 régions par rapport à la période durant laquelle les gaz à effet de serre impactaient peu le climat soit 1960-1979 (Source : Giorgi, 2006)

Trois scénarios d'émissions définis selon le GIEC sont pris en compte : A2 prédit le cas le plus alarmiste alors que B1 est le scénario avec un changement climatique limité. A1B est un scénario intermédiaire.

2.6 Carrefour de la pollution continentale

Située à la confluence de plusieurs déversoirs naturels drainant l'air, la Méditerranée est une région sensible affectée par les polluants particuliers et gazeux (Lelieveld et al., 2002) comme l'illustre la figure I.16. Cette pollution de l'air est la combinaison de masses d'air polluées transportées sur de longues distances provenant de 3 continents (Europe, Asie et Afrique - Lelieveld et al., 2002; Pace et al., 2006), et est associée à la pression humaine locale des zones côtières industrielles et densément peuplées de la région (Im and Kanakidou, 2012; Kanakidou et al., 2011), aux émissions naturelles (Kalogridis et al., 2014; Owen et al., 2001) et aux feux de forêt (Alves et al., 2010; Bougiatioti et al., 2014).

La concentration des activités humaines sur un espace restreint ne peut que peser sur l'environnement. La région méditerranéenne est victime de différents types de pollutions liées à l'urbanisation intensive, aux transports maritimes, la surexploitation des ressources naturelles et à l'activité industrielle. Ces pressions anthropiques ont ainsi participé directement à la dégradation partielle de la richesse naturelle de la région. En effet, la pression environnementale qui en découle, pollutions marines et côtières, déchets, érosion des côtes, diminution des ressources maritimes, va suivre un mouvement ascendant.

Les masses d'air influençant les concentrations en polluants en région Méditerranéenne peuvent être également amenées sur le bassin par le transport longue-distance. La rive ouest est fréquemment sous l'influence de grandes zones urbaines et industrielles de l'Europe occidentale (notamment la vallée du Rhône en France et la vallée de Pô en Italie) alors que la région orientale est influencée par des masses d'air provenant notamment de la Pologne, de l'Ukraine et de la Russie.

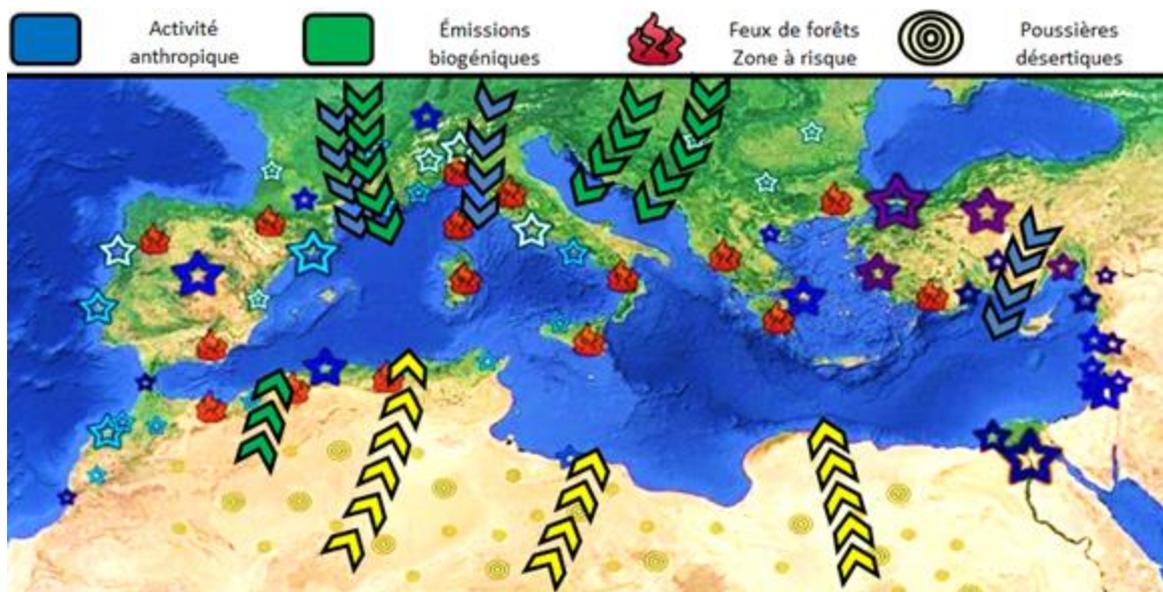


Figure I.16: Bassin méditerranéen à la confluence de plusieurs déversoirs de pollution

Les aérosols peuvent provenir de différentes sources. Les poussières désertiques émises par le désert du Sahara peuvent être transportées vers la mer Méditerranée entre Mars et Octobre. Les poussières sont considérées comme la source majoritaire d'aérosols en Méditerranée (Vrekoussis et al., 2005). La seconde est sans doute la production de sels marins résultant de l'effet de la friction du vent à la surface de la mer. La région méditerranéenne est aussi soumise à de nombreuses sources d'aérosols carbonés, provenant de combustion de biomasse et de matières fossiles. Des concentrations importantes en aérosols organiques secondaires peuvent être observées en région méditerranéenne du fait que les gaz précurseurs à leur formation sont émis en quantités importantes à la fois par des sources anthropiques et biogéniques (Kanakidou, 2007).

En raison de la grande biodiversité et des conditions climatiques favorables, le potentiel d'émissions en composés biogéniques en Méditerranée est particulièrement élevé. Les émissions de COVB de pays européens sont présentées en [figure I.17](#). Certains pays situés autour du bassin méditerranéen présentent une forte densité d'émissions de COVB, supérieures à $3 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$, du fait de la présence de plantes aromatiques caractéristiques de la végétation méditerranéenne. De par sa riche biodiversité végétale, Chypre dispose de l'une des plus fortes densités d'émissions de COVB, de l'ordre de $6,5 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$.

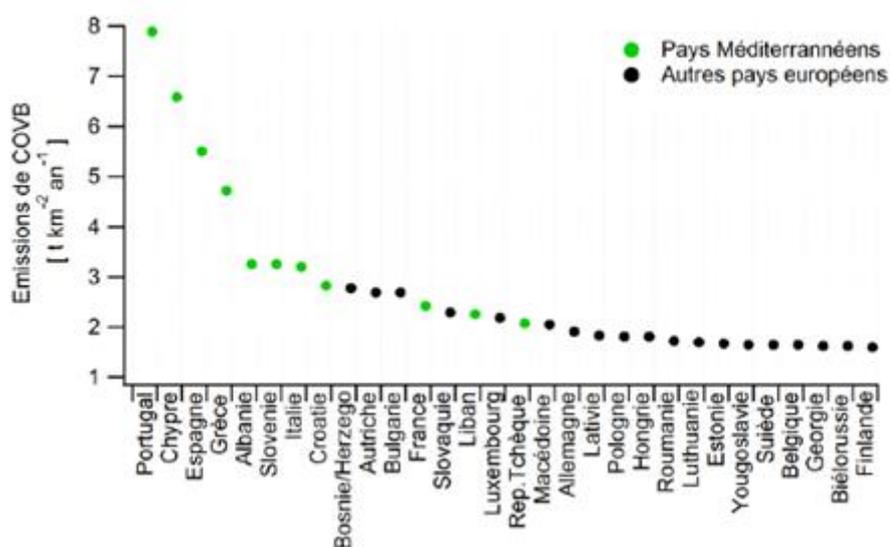


Figure I.17: Emissions de COVB pour différents pays européens ou voisins ([Kalogridis, 2014](#) adapté de [Steinbrecher et al., 2009](#))

Les forêts subissent une très forte pression anthropique qui a pour conséquence la déforestation et la dégradation de ces forêts. Au nord de la Méditerranée, l'inexploitation des terres boisées a entraîné une hausse conséquente de l'incidence des feux de forêts. A l'inverse, au sud, la croissance démographique ressentie a nécessité une réduction du couvert forestier au profit de l'agriculture. Par ailleurs, les feux de forêts risquent d'être plus fréquents sous l'effet des changements climatiques ([FAO, 2013](#)). Entre 2006 et 2010, les hectares affectés par les feux dans la région méditerranéenne s'élevaient à environ 2 millions. Ces feux ont touché plus particulièrement la Grèce, l'Italie, l'Espagne et le Portugal ([figure I.16](#)).

La combinaison de ces sources de pollution induit des concentrations en polluants gazeux ou particulaires de 2 à 10 fois supérieures à celles observées à d'autres endroits de l'hémisphère nord ([Lelieveld et al., 2002](#)). Son climat constitue un facteur aggravant. En été, les températures élevées associées au fort ensoleillement sont autant de conditions favorisant le développement des processus photochimiques, conduisant à la formation importante d'ozone et d'AOS. L'absence de précipitations favorise également l'accumulation des polluants atmosphériques.

2.7 Impacts de la pollution atmosphérique en région méditerranéenne

Notamment du fait de la pression anthropique de grands centres urbains sur les rives est et sud du bassin, la qualité de l'air est médiocre et a des effets néfastes sur la santé (plus de 20 décès pour 100 000 habitants sont attribués à la qualité de l'air en moyenne en 2008 en Égypte, en Grèce, en Israël, au Liban et en Turquie selon WHO, 2014). Les effets néfastes de la pollution de l'air sur la santé humaine suscitent de plus en plus d'inquiétudes. Cependant, dans la région méditerranéenne, les données n'ont été collectées que dans certains pays (Algérie et Liban - WHO, 2014). En outre, bien que les pays méditerranéens soient fortement exposés aux tempêtes de poussières et aux feux de forêt, leurs effets ont rarement été étudiés.

La pollution atmosphérique a un impact sur le climat. L'effet le plus évident est le réchauffement climatique dû aux émissions anthropiques de gaz à effet de serre, mais les aérosols anthropiques et l'ozone, par exemple, perturbent également le bilan radiatif de la Terre (IPPC, 2014). A titre d'exemple pour la Méditerranée, les effets directs dus à la diffusion et à l'absorption du rayonnement solaire par les aérosols anthropogéniques troposphériques compensent voire surpassent l'effet de réchauffement des gaz à effet de serre à l'échelle régionale dans les régions polluées (Bergamo et al., 2008). La pollution atmosphérique peut également modifier les propriétés des nuages avec des conséquences significatives sur le cycle de l'eau atmosphérique et le climat (Nabat et al., 2015) ainsi que des impacts sur la biogéochimie marine (Guieu et al., 2014) et la végétation continentale (Paoletti, 2006) du fait de leur dépôt.

2.8 Etude de la pollution atmosphérique en région méditerranéenne

Malgré les grands changements climatiques attendus au niveau régional et l'importance de la pollution atmosphérique, la composition atmosphérique reste difficile à évaluer et à caractériser, principalement en raison d'un manque de mesures atmosphériques. Des informations supplémentaires sur la composition chimique de l'air, y compris la spéciation et la réactivité des COV, de ses impacts régionaux et des évolutions récentes et futures possibles amélioreront la compréhension actuelle de la complexité de l'atmosphère méditerranéenne.

2.8.1 Le programme ChArMEx

Afin de pallier à ces manques, le projet international ChArMEx (« *Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment* », <http://charmex.lsce.ipsl.fr> - Dulac, 2014), développé dans le cadre du programme régional pluridisciplinaire MISTRALS (« *Mediterranean Integrated Studies at Regional And Local Scales* », <http://mistrals-home.org>) a été initié en 2007. ChArMEx s'est fixé l'objectif scientifique de faire le bilan présent et futur de l'environnement atmosphérique (particules et gaz réactifs) en Méditerranée, et de ses impacts régionaux sur le climat, la qualité de l'air, et la biogéochimie marine.

Afin d'établir le bilan présent de l'environnement atmosphérique, quatre objectifs ont été définis :

- détermination des bilans régionaux en polluants gazeux et particulaires, primaires et secondaires,
- étude de la variabilité actuelle et future de la pollution atmosphérique sur le bassin,
- évaluation des tendances sur le long-terme et saisonnières des composés d'intérêt (pour actualiser les inventaires d'émissions régionaux),
- étude des impacts directs du forçage radiatif des espèces particulaires et gazeuses sur la chimie atmosphérique (évaporation océanique, transferts radiatifs) et des conséquences sur les dynamiques et le climat.

Ce programme étudie donc la pollution gazeuse et particulaire dans la région méditerranéenne pour en identifier les sources, les processus et l'impact sur la qualité de l'air et sur le climat régional à court et long termes.

2.8.2 Les COV en tant que précurseurs de polluants secondaires

2.8.2.1 Formation d'ozone troposphérique

Safieddine et al., 2014 se sont intéressés aux pics d'ozone détectés par mesures satellitaires (EUMETSAT, organisation européenne pour l'exploitation des satellites météorologiques) observées lors des étés 2008-2013. Comme nous pouvons le constater en [figure I.18](#), les concentrations en ozone en région méditerranéenne orientale en période estivale sont même généralement supérieures à celles de sites européens comparables (sites de fond situés en Europe centrale et en Europe occidentale) de 10 pbb à 12 ppb (soit de 20-40 %).

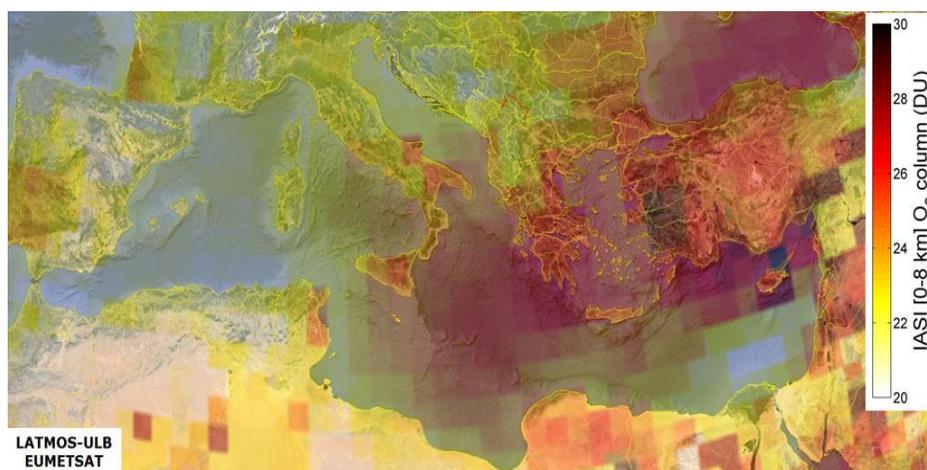


Figure I.18: Exemple de mesure satellitaire montrant les différences de concentrations d'ozone entre les régions méditerranéennes est et ouest (données EUMETSAT)

Par ailleurs, selon [Curci et al., 2009](#), les COVB peuvent être d'importants précurseurs d'ozone. En [figure I.19](#), nous pouvons voir qu'en moyenne 5 ppb et jusqu'à 20 ppb des concentrations observées en ozone sur le bassin proviennent de l'oxydation de COVB. La contribution des COVB à la formation d'ozone n'est significative qu'en période estivale.

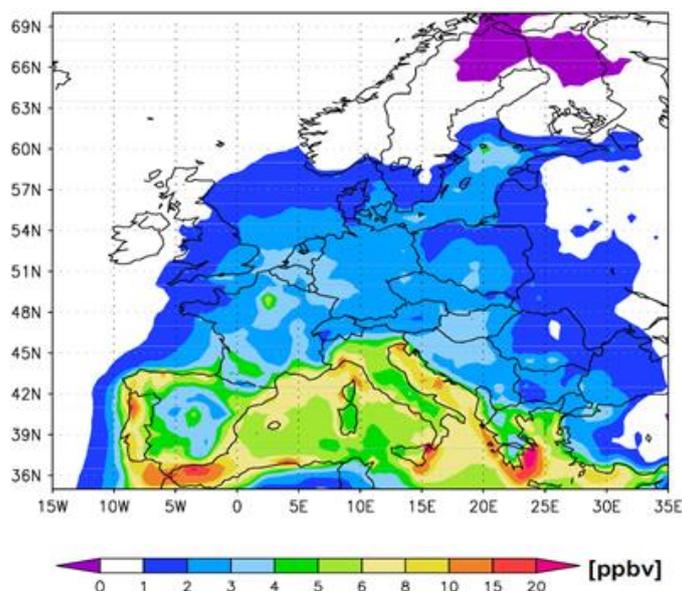


Figure I.19: Effet des émissions de COVB sur les concentrations en ozone simulées en été 2001 ([Curci et al., 2009](#)).

La figure représente les différences de concentrations entre la simulation prenant en compte les émissions de terpènes et d'isoprène des pays riverains du bassin méditerranéen pour estimer les concentrations d'ozone et celle ne les prenant pas en compte.

2.8.2.2 Formation d'aérosols organiques

Plusieurs études ont démontré que l'oxydation des monoterpènes et des sesquiterpènes et dans une moindre mesure de l'isoprène, contribuent significativement à la formation d'aérosols organiques secondaires dans la troposphère méditerranéenne (e. g., [Tsigaridis and Kanakidou, 2002](#) - [figure I.20](#) et [Sartelet et al. 2012](#) - [figure I.21](#)). A l'échelle globale, la formation d'AOS est fortement régie par l'oxydation des précurseurs biogéniques ([figure I.20](#)). Une concentration en AOS d'origine biogénique de $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ est observée en Amérique et elle est bien plus élevée comparée à celle d'AOS anthropiques simulée en Europe ($0,1 \mu\text{g.m}^{-3}$). L'Europe occidentale et l'Europe centrale semblent tout de même avoir des prédispositions à former de l'AOS d'origine mixte (anthropique et biogénique - [figure I.21](#)). Néanmoins de fortes incertitudes demeurent quant à la compréhension et la quantification de ces phénomènes. Dans le but de mieux comprendre les processus qui contrôlent la qualité de l'air, l'ensemble de ces éléments justifie l'étude des COVB et des COVO en particulier.

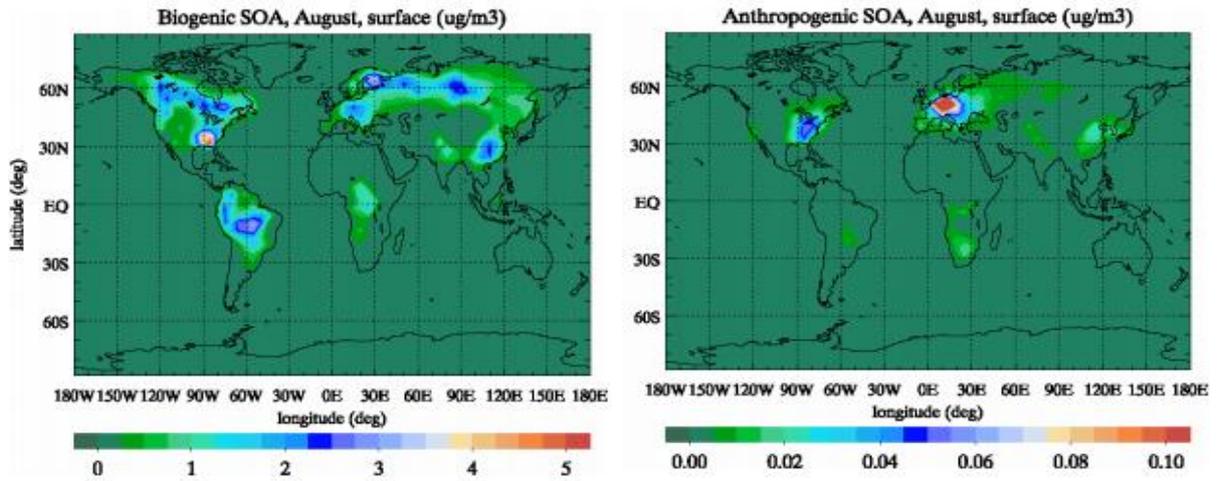


Figure I.20: Parts d'AOS formés d'origine biogénique (à gauche) et d'origine anthropique (à droite) à l'échelle globale (Tsingaridis and Kanakidou, 2002)

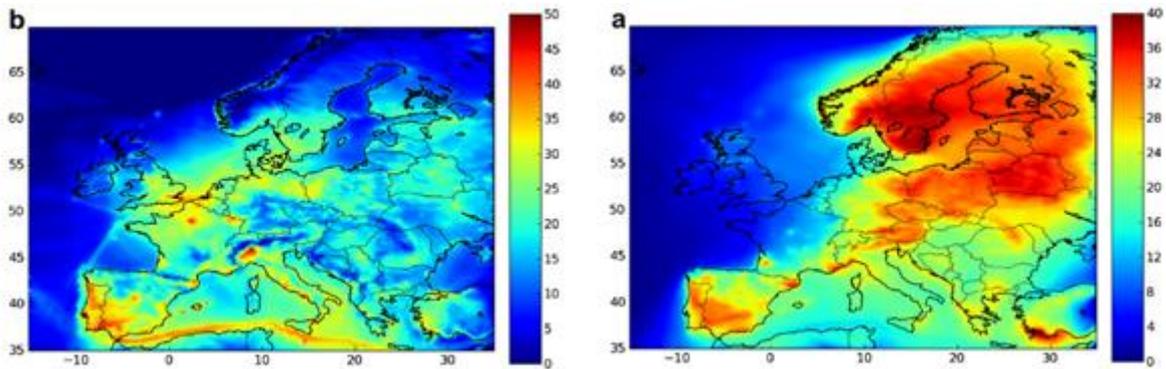


Figure I.21: Ecart relatif des concentrations simulées en AOS sans prendre en compte les émissions de COV anthropiques (à gauche) et écart relatif des concentrations simulées en AOS anthropiques sans prendre en compte les émissions de COV biogéniques (à droite) (Sartelet et al., 2012).

3. Conclusions, objectifs et cadre de thèse

A travers ce **chapitre I**, nous avons montré l'importance d'étudier une large gamme de COV sur le long terme à un site de fond situé dans le bassin méditerranéen oriental.

(1) Bilan et positionnement des travaux

Les COV portent sur un grand nombre de familles chimiques aux origines variées et de nombreux paramètres régissent leurs teneurs dans l'atmosphère. Les sources des COV sont nombreuses et diverses (anthropiques/biogéniques, primaires/secondaires). En outre, les sources de COV présentent une variabilité à la fois temporelle (diurne, saisonnière, jour de semaine/week-end) et spatiale. La caractérisation de ces sources, et de leur contribution aux teneurs ambiantes, observées à un site de mesure représentatif de la pollution de fond impactant la région méditerranéenne, est essentielle pour comprendre comment la région est influencée. Une fois émis dans l'atmosphère, la concentration en COV évolue dans le temps selon des processus chimiques et dynamiques. Les processus chimiques entraînent la dégradation des COV par les oxydants atmosphériques et limitant ainsi leur temps de vie dans l'atmosphère. Les phénomènes de transport (horizontal et vertical) vont également influencer les variabilités temporelle et spatiale des COV. Finalement, la concentration en une espèce en un lieu est à la fois dépendante de ses émissions, de son transport et de sa réactivité.

Les processus de réactivité physico-chimique mènent à la formation de COV oxygénés ce qui favorise, en présence d'oxydes d'azote, l'accumulation d'ozone troposphérique. La dégradation des COV mènent également à la formation de produits plus fonctionnalisés à volatilité suffisamment faible pour permettre leur condensation en phase particulaire. Ils sont ainsi précurseurs à la formation d'AOS qui est essentiellement estimée à partir des données relatives aux COV. Néanmoins de fortes incertitudes demeurent quant à la compréhension des processus ayant lieu et à la quantification de ces phénomènes.

En outre, sous l'influence potentielle d'importantes sources de pollution, la région méditerranéenne est particulièrement touchée par la pollution atmosphérique (gazeuse et particulaire). Cette région présente ainsi des enjeux importants, tant à un niveau local qu'à une échelle régionale, ayant des impacts sur la santé, sur les écosystèmes et sur le climat. La population grandissante des villes côtières de plus en plus marquée au fil des années accentue cette pression anthropique ressentie. De plus, de par la nature variée des COV impactant la région et de par son climat, elle est également propice aux processus photochimiques impliquant les COV, du fait des températures élevées et du fort ensoleillement caractéristiques de la période estivale. La région méditerranéenne semble avoir des prédispositions à former de l'AOS d'origine mixte (i. e., interactions entre des précurseurs

anthropiques et biogéniques - [figure I.21](#)). Les concentrations en ozone en région méditerranéenne orientale en période estivale sont même généralement supérieures à celles de sites européens comparables ([figure I.18](#)).

Malgré les changements climatiques attendus, la pollution de l'air dans cette région reste peu renseignée à l'heure actuelle du fait d'un manque de mesures à moyen et long termes. Afin de pallier à ces manques, ChArMEx a permis lors d'une première phase de mieux documenter les pollutions gazeuse et particulaire observées à un site récepteur de la région méditerranéenne occidentale (Corse). Cette thèse s'inscrit dans la seconde phase du programme ChArMEx, étant consacrée à l'étude d'un supersite de la région méditerranéenne orientale (Chypre).

(2) Questions scientifiques

L'ambition de ce travail de thèse est d'apporter une meilleure caractérisation des déterminants de la concentration en polluants organiques gazeux en région méditerranéenne orientale. A partir d'observations, nous tenterons alors de répondre aux questions scientifiques suivantes :

- Quels sont les origines et les déterminants influençant les concentrations en polluants organiques gazeux en région méditerranéenne orientale aux différentes échelles de temps (de la journée à l'année) ?
- Quelle est la contribution de ces polluants gazeux à former des polluants secondaires ?

Dans ce contexte, cette thèse propose la caractérisation expérimentale des COV à un site méditerranéen chypriote à travers deux campagnes de mesures s'inscrivant dans le programme ChArMEx. La stratégie expérimentale sera détaillée dans le [chapitre II](#). Les objectifs ont été de :

- documenter les concentrations en COV observées à une station de mesure chypriote afin de caractériser la composition de l'air en polluants gazeux et sa variation saisonnière dans une région peu renseignée,
- déterminer l'origine des polluants (la nature des sources et leurs origines géographiques) en identifiant la composition des sources de COV et en estimant leurs contributions relatives aux teneurs ambiantes,
- d'étudier le rôle des COV dans les processus de formation d'AOS (formation de nouvelles particules et leur croissance).

CHAPITRE II :

Mise en place de mesures de COV sur site de fond

La stratégie expérimentale développée pour répondre aux objectifs de ce travail de thèse conjugue mesures sur le terrain et analyses en laboratoire. En effet, différentes méthodes de mesure, réalisées directement sur le site (mesure on-line/directe) ou suite à l'analyse à posteriori de prélèvements d'air (mesure off-line/indirecte), ont été choisies pour couvrir un large panel de composés. Ce chapitre a pour objectif de présenter les différentes étapes ayant conduit à l'obtention de la base de données de COV pour caractériser les déterminants de la concentration en polluants organiques gazeux en région méditerranéenne orientale.

La **partie 1** de ce chapitre expose la méthodologie adoptée au regard des objectifs de cette thèse. Il s'agit de justifier l'instrumentation déployée pour mesurer l'ensemble des composés ciblés, la localisation et la temporalisation des mesures. Puis en **partie 2**, pour chaque appareil de mesure de COV, une description du principe de mesure, les paramètres de performance du système analytique et la procédure de contrôle qualité sont abordés et complétés par l'évaluation des incertitudes des mesures on-line.

Pour finir, le devenir des COV a été étudié par la mise en relation des mesures de COV avec celles d'aérosols conduites en parallèle par d'autres équipes. La **partie 3** est ainsi consacrée à la présentation du principe de fonctionnement des différents instruments analytiques déployés lors des campagnes terrain pour mesurer la matière organique particulaire et pour identifier la formation des nouvelles particules.

Sommaire du Chapitre II :

1. Stratégie expérimentale pour répondre aux objectifs de thèse	71
1.1 Site de mesure.....	71
1.2 Mesures de COV	73
1.2.1 Choix des COV à mesurer.....	73
1.2.2 Echelle temporelle des mesures	74
1.2.3 Instrumentation déployée pour les mesures de COV	75
2. Instruments analytiques pour la mesure de COV	79
2.1 Mesure directe de COV par chromatographie en phase gazeuse (GC-FID).....	79
2.1.1 Présentation du système analytique	79
2.1.2 Déploiement des appareils de mesure	82
2.1.3 Gestion à distance des analyseurs	83
2.1.4 Analyse chromatographique.....	84
2.2 Mesure de COV par PTR-MS	91
2.2.1 Principe de mesure	91
2.2.2 COV mesurés	94
2.2.3 Mise en œuvre de la mesure de COV par PTR-MS sur le terrain	95
2.2.4 Quantification des composés.....	97
2.3 Mesures indirectes de COV	103
2.3.1 Méthode de prélèvement sur le terrain.....	103
2.3.2 Mesure des COV C6-C16 par GC-FID	106
2.3.3 Mesure des composés carbonylés par HPLC-UV	109
2.4 Intercomparaisons des méthodes de mesure	113
2.4.1 Intercomparaisons des méthodes on-line (GC-FID et PTR-MS)	113
2.4.2 Intercomparaisons des méthodes on-line et off-line	116
3. Etude du devenir des COV : mise en lien avec les mesures d'aérosols.....	120
3.1 Caractérisation chimique des particules ultrafines en temps réel.....	120
3.2 Mesure de la distribution granulométrique des particules	122
3.2.1 Méthode de mesure « électrostatique »	122
3.2.2 Mesure par condensation de la distribution en taille des particules (PSM)	125
4. Conclusions du chapitre II.....	126

1. Stratégie expérimentale pour répondre aux objectifs de thèse

1.1 Site de mesure

Chypre est une île située au centre de la mer Méditerranée orientale, à 110 km au sud des côtes turques, à c. a. 250 km à l'ouest du Liban et de la Syrie et à 780 km à l'est de la Crète (Grèce). Cette île couvre une superficie de 9250 km² et inclut 648 km de côtes. Les principales agglomérations chypriotes sont la capitale Nicosie, Limassol, Larnaca, Paphos, Famagouste et Kyrenia (321816, 176600, 84591, 61986, 50265 et 33207 habitants, respectivement, selon un recensement daté de 2011 – villes représentées par des losanges jaunes sur la [figure II.1](#)). Les masses d'air parcourant Chypre sont contraintes par deux chaînes montagneuses, i. e. les massifs de Troodos et de Kyrenia (situés dans le centre et au nord de Chypre, respectivement - représentés par des cercles en pointillé sur la [figure II.1](#)).



Figure II.1 : Localisation de la station de mesure CAO (étoile bleue), des plus grandes agglomérations chypriotes (losanges jaunes) et des massifs montagneux (cercles verts). Les kilométrages indiquent les distances au site de mesure.

Dans le cadre de deux programmes français de recherche, ChArMEx et ENVI-Med CyAr (« Cyprus Aerosols and gas precursors »), nous avons réalisé deux campagnes de terrain à la station CAO (« the Cyprus Atmospheric Observatory », <http://www.cyi.ac.cy/index.php/cao.html>) dirigée par

le centre de recherche EEWRC (« *the Energy, Environment and Water Research Center* ») du CyI (« *the Cyprus Institute* »). La station CAO est une composante des réseaux ACTRIS (« *the European Research Infrastructure for the observation of Aerosol, Clouds and Trace gases* », <http://actris2.nilu.no/>) et GAW (« *Global Atmosphere Watch* », http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/gaw_home_en.html). Elle est également codirigée par le DLI (« *Department of Labour Inspection* »), en charge du réseau de la qualité de l'air de Chypre, dans le cadre du réseau de stations de mesure EMEP (« *the co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmission of air pollutants in Europe* » - station rurale pour Chypre depuis 1997 - Kleanthous et al., 2014). Par conséquent, les critères d'exigence définis par les réseaux ACTRIS, GAW et EMEP assurent une assurance qualité idéale des mesures atmosphériques réalisées sur ce site.

CAO est une station de fond rurale située dans le centre de l'île (33,05° E – 35,03° N, altitude : 532 m a.s.l : « *among the sea level* » – station représentée par une étoile bleue sur la [figure II.1](#)) dans les contreforts du massif montagneux de Troodos, à environ 20 km des côtes et à plus de 35 km des principales agglomérations chypriotes. Par conséquent, les zones locales majeures d'émissions anthropiques influencent peu les concentrations observées au site de mesure. Elle est située non loin des villages d'Agia Marina (direction nord depuis la station, 600 habitants) et de Xyliatos (direction sud-ouest depuis la station, 123 habitants). En outre, elle est située à proximité d'un local de surveillance du département des forêts de Chypre induisant potentiellement une pollution locale (circulation de véhicules typiquement observée les jours de semaine). Le massif de Troodos peut expliquer une prédominance annuelle des secteurs de vent nord/nord-ouest observée à la station (Kleanthous et al., 2014).

La mission de la station CAO est de fournir des observations atmosphériques sur le long terme de polluants clés (gazeux et particulaires) de pertinence pour la surveillance des changements climatiques et de la qualité de l'air. La localisation de la station, éloignée de toute source anthropique locale importante, offre des conditions expérimentales idéales pour caractériser la pollution atmosphérique régionale qui est transportée vers et à travers Chypre. En effet, elle permet de surveiller le transport longue distance de masses d'air variées, à la fois marines (i. e. d'air pur) et continentales, vieilles et enrichies en polluants provenant de 3 continents (Europe, Afrique et Asie). Le site de CAO est alors défini comme étant un site récepteur de pollutions régionales.

En outre, comme nous pouvons le constater dans la [figure II.2](#), le site de mesure est entouré d'une végétation prononcée et variée, tels que des maquis et des forêts de chênes et de pins (Fall, 2012), et peut être à l'origine d'intenses émissions biogéniques locales (Owen et al., 2001 – détaillé en [section I](#) du [chapitre IV](#)) rendant ainsi possible d'étudier les interactions biogéniques et anthropiques sur la composition des masses d'air.

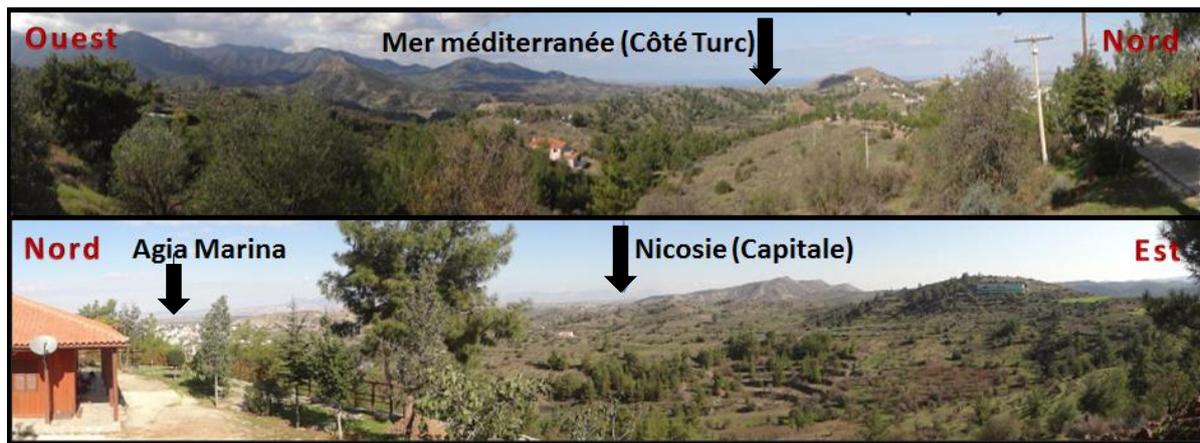


Figure II.2 : Vues d'ouest en est depuis la station CAO (Décembre 2014)

1.2 Mesures de COV

1.2.1 Choix des COV à mesurer

Le choix des COV à mesurer dans le cadre de ces travaux de thèse a été motivé par les objectifs identifiés à la fin du [chapitre I](#), à savoir la caractérisation de leurs sources et de leur contribution à former des aérosols secondaires. En conséquence, un maximum d'espèces se doit d'être renseigné. Nous avons sélectionné des composés traceurs de sources variées qui ont été observées sur des sites ruraux ou d'observation de pollution de fond (e. g. [Lanz et al., 2008](#); [Leuchner et al., 2015](#); [Michoud et al., 2017](#); [Sauvage et al., 2009](#); [Vlasenko et al., 2009](#)). Ces COV ont des temps de vie atmosphériques variés afin de caractériser à la fois des sources locales et plus éloignées. Les espèces d'intérêt comportent également des COV présentant d'importants potentiels de formation d'AOS ([section 1.5.3 chapitre I](#)). Pour finir, les résultats issus des mesures de COV réalisés sur le site récepteur CAO seront comparés à ceux réalisés au Cap Corse, un site de mesure récepteur de pollution de fond représentatif de la pollution affectant la région méditerranéenne occidentale. Par conséquent, notre choix de COV d'intérêt se doit d'être cohérent avec celui ayant permis l'obtention du jeu de données des études consacrées aux COV mesurés au Cap Corse ([Kalogridis, 2014](#); [Michoud et al., 2017](#)). Ainsi, notre attention s'est portée sur les composés organiques suivants :

- L'**éthane** et le **propane** sont des traceurs liés à l'usage du gaz naturel ([Passant, 2002](#)). Du fait de leur faible réactivité avec les oxydants atmosphériques et leur tendance à être accumuler dans la troposphère, ces espèces ont tendance à montrer d'importants niveaux de fond notamment en région méditerranéenne orientale ([Salameh et al., 2015](#)) et sont donc des traceurs de sources transportés par des masses d'air âgées sur de longues distances jusqu'à un site récepteur ([Michoud et al., 2017](#); [Sauvage et al., 2009](#)).

- Les **alcane**s C_4 - C_5 sont fortement liés aux sources évaporatives, incluant l'évaporation de carburant et sont caractérisés par des temps de vie atmosphériques de l'ordre de 3 jours ([section 1.3.1.4 chapitre I](#)).
- Les **alcène**s **légers** (éthylène et propène) sont des composés à faible/modéré temps de résidence dans l'atmosphère (< 1 jour - [section 1.3.1.4 du chapitre I](#)) typiquement associés à des procédés de combustion incomplète localement émis ([Leuchner et al., 2015](#)).
- L'**acétylène** est un COV typiquement associé aux processus de combustion liés au trafic automobile qui présente un temps de vie relativement long (~ 10 jours - [section 1.3.1.4 du chapitre I](#)).
- Les **composés aromatiques** C_6 - C_9 (e. g. benzène et toluène) principalement associés à des procédés de combustion incluant les échappements automobiles et la combustion de biomasse (benzène - [Lanz et al., 2008](#)). Ces composés présentent des temps de vie variés et peuvent être indicateurs à la fois de contributions locales et plus distantes et peuvent contribuer à la formation d'AOS.
- Les **alcane**s **lourds** C_{10} - C_{16} contribuent significativement à la formation d'aérosols organiques secondaires.
- Des **composés biogéniques** primaires (isoprène et monoterpènes) ainsi que leurs produits d'oxydation (e. g. MVK+MACR, la nopinone et la pinonaldéhyde) contribuent significativement à la formation d'aérosols organiques secondaires.
- L'**acétone** est un composé d'origines variées ([Singh et al., 2004](#)) qui a tendance à s'accumuler dans la troposphère et est donc un traceur de pollution de fond ([de Gouw et al., 2005](#); [Goldstein and Schade, 2000](#); [Legreid et al., 2007](#)).
- L'**acétaldéhyde** principalement lié à des sources biogéniques ([Millet et al., 2010](#)).
- D'autres **COVO légers** d'origines variées peuvent contribuer fortement aux concentrations impactant un site de mesure de fond du fait de leur temps de vie suffisamment long (e. g. méthanol - [Michoud et al., 2017](#)).
- Des **composés carbonylés** C_6 - C_{11} sont issus de sources variées (biogéniques et secondaires) et contribuent significativement à la formation d'AOS.
- L'**acétonitrile** est un traceur de combustion de biomasse (feux de forêt ou chauffage au bois).

1.2.2 Echelle temporelle des mesures

Notre cas d'étude est la caractérisation de la variabilité des concentrations en COV mesurées à un site récepteur de masses d'air vieilles en provenance de 3 continents. Le choix de la période de mesure est primordial pour une bonne caractérisation des COV. Les variations des concentrations en COV sont liées à des tendances à long terme ou à des variations saisonnières des émissions mais aussi des processus de transformation des polluants. A plus court terme, i. e. à l'échelle de la journée ou de

quelques heures, les variations de concentrations peuvent dépendre du trajet parcouru par une masse d'air avant d'être transportée au site de prélèvement. Pour mieux comprendre cette évolution, il convient alors d'effectuer des mesures dans des conditions très contrastées tels que le jour et la nuit, ou encore en été et en hiver.

La résolution temporelle des mesures est un autre aspect important. Idéalement, elle doit présenter un pas de temps suffisamment faible pour distinguer les différents processus impactant les concentrations en COV. Néanmoins, il n'existe pas de technique universelle permettant de mesurer l'ensemble des composés d'intérêt ciblés dans cette étude. Les COV précédemment sélectionnés en [section 1.2.1](#) a nécessité d'envisager le déploiement à la station CAO de différents instruments, chacun d'eux étant caractérisé par une résolution temporelle spécifique pour une spéciation optimale des composés ([sections 1.2.3](#) de [ce chapitre](#)). Du fait que certaines techniques de mesure sont plus sensibles que d'autres à une sélection de COV, mais aussi que nous nous attendions à observer les COV ciblés dans des abondances très différentes, le couplage de techniques directes et indirectes nous est apparu nécessaire pour la caractérisation de ces espèces. En effet, certains des instruments permettent l'échantillonnage et l'analyse in-situ ; il s'agit alors d'outils pour la **mesure directe** de COV (= en **mode on-line**). En outre, des échantillons d'air ont été collectés sur divers supports d'adsorbants sur le terrain et ont nécessité d'être analysés à posteriori en laboratoire; la **mesure** de COV est alors dite **indirecte** (= en **mode off-line**).

En outre, l'identification des sources responsables des concentrations en COV observées à un site récepteur repose sur l'application d'un modèle sources-récepteur aux mesures de COV directes (cf. [section 1 – chapitre III](#)). Plus la résolution des mesures est fine et plus le nombre d'observations constituant le jeu de données à modéliser est important, plus l'identification des sources sera robuste et plus leur caractérisation sera aisée.

1.1.3 Instrumentation déployée pour les mesures de COV

Cette thèse propose la caractérisation expérimentale des COV à un site méditerranéen chypriote à travers deux campagnes de mesure s'inscrivant dans le programme ChArMEx : une campagne d'observation et une campagne intensive.

Dans le cadre de la campagne d'observation, nous avons envisagé la mise en place et le suivi de la mesure des COV pendant au moins un an afin de collecter une base de données conséquente pour évaluer les variations des teneurs en COV à différentes échelles de temps. Par conséquent, deux GC-FID (« *Gaz Chromatograph - Flame Ionisation Detector* »), **ChromaTrap** et **AirmoVOC** (illustrés en [figure II.3](#)), ont été déployés à la station CAO afin de mesurer en continu les teneurs ambiantes en COV d'échantillons gazeux sur 14 mois (Janvier 2015 à Février 2016). Ils ont permis le suivi de traceurs primaires anthropiques et biogéniques (la liste des espèces est fournie en [table II.1](#)).

Le principe de mesure et les performances analytiques de ces instruments sont décrits en [partie 2.1](#) de ce chapitre.



Figure II.3 : Installation des GC-FID au cours de la campagne d'observation

Tableau II.1 : Espèces détectées au cours de la campagne d'observation

Famille	Composés	Intérêts	Appareils
Alcanes	éthane, propane	traceurs anthropiques (gaz naturel, fuites de gaz)	ChromaTrap
	butanes (i-/n-) pentanes (i-/n-)	traceurs anthropiques (sources évaporatives)	ChromaTrap
Alcènes/Alcyne	éthylène, propène	traceurs anthropiques (combustion)	ChromaTrap
	acétylène	traceurs anthropiques (combustion)	ChromaTrap
Aromatiques	composés aromatiques C ₆ -C ₈	précurseurs anthropiques d'AOS	AirmoVOC
COVB	isoprène	précurseurs biogéniques d'AOS	ChromaTrap
	pinènes (α -/ β -)	précurseurs biogéniques d'AOS	AirmoVOC

Dans le cadre de la campagne intensive de Mars 2015, le déploiement d'instruments analytiques complémentaires aux GC-FID (illustrés en [figure II.4](#)) a permis de mesurer une gamme étendue de COV (détaillée en [table II.2](#)) afin d'étudier plus en détails les processus photochimiques, la nature et l'intensité des sources influençant le site et leur contribution à la formation d'aérosols. Cette période de l'année offre généralement des conditions contrastées en termes de transport de masse d'air (origine géographique, transport lent/rapide) et de météorologie (température, humidité, précipitations ...). Cette période a été sélectionnée conjointement avec les équipes investies dans cette campagne intensive, i. e. elle a été jugée idéale à l'observation de transports de poussières désertiques sur Chypre et à l'étude des évènements de nucléation.

Au cours du mois de Mars 2015, un **PTR-MS** (i. e. « *Proton Transfer Reaction – Masse Spectrometry* » - principe et performances analytiques en [partie 2.2](#) de [ce chapitre](#)) a été déployé permettant entre autres de mesurer des composés oxygénés et biogéniques. En complément, des échantillons d'air ambiant ont été prélevés sur le terrain toutes les 3 heures (principe détaillé en [partie 2.3.1](#) de [ce chapitre](#)). L'analyse de ces échantillons a offert la possibilité de détecter une gamme étendue de COV possédant plus de 6 atomes de carbone, notamment des composés terpéniques, des aldéhydes linéaires et des alcanes lourds (par l'analyse des [cartouches multi-adsorbants](#) cf. [partie 2.3.2](#) de [ce chapitre](#)), mais aussi de mesurer des composés oxygénés supplémentaires (par l'analyse des [cartouches DNPH](#) (2,4-dinitrophenylhydrazine) – cf. [partie 2.3.3](#) de [ce chapitre](#)).



Figure II.4 : Installation des instruments analytiques au cours de la campagne intensive

Tableau II.2 : Espèces détectées seulement au cours de la campagne intensive

Famille	Composés	Intérêts	Appareils de mesure
Alcanes	alcanes linéaires et ramifiés C ₆ à C ₉	composés primaires anthropiques	Cartouches multi-adsorbants
	alcanes lourds (C ₁₀ -C ₁₆)	précurseurs AOS	Cartouches multi-adsorbants
Aromatiques	composés aromatiques C ₆ -C ₉	précurseurs anthropiques d'AOS	PTR-MS Cartouches multi-adsorbants
COVB	isoprène	précurseur biogénique d'AOS	PTR-MS
	somme des monoterpènes (non spéciés)	précurseurs biogéniques d'AOS	PTR-MS
	8 monoterpènes	précurseurs biogéniques d'AOS	Cartouches multi-adsorbants
Carbonylés	formaldéhyde, acétaldéhyde	traceurs des processus photochimiques	Cartouches DNPH PTR-MS
	acétone, MEK	sources variées	PTR-MS Cartouches DNPH
	MVK, MACR	traceurs types de dégradation de l'isoprène	PTR-MS Cartouches DNPH
	glyoxal, méthylglyoxal	traceurs types de dégradation des aromatiques	Cartouches DNPH
	aldéhydes linéaires C ₆ -C ₁₁	sources biogéniques et secondaires précurseurs d'AOS	Cartouches DNPH Cartouches multi-adsorbants
Autres COV	méthanol, éthanol	sources primaires biogéniques et secondaires	PTR-MS
	acétonitrile	traceur de combustion de biomasse	PTR-MS
	DMS (sulfure de diméthyle)	traceur de sources marines	PTR-MS

2. Instruments analytiques pour la mesure de COV

Différents outils ont ainsi été déployés à la station CAO pour effectuer des mesures directes et indirectes de COV lors des 2 campagnes terrain et vont être maintenant présentés de manière détaillée.

2.1 Mesure directe de COV par chromatographie en phase gazeuse (GC-FID)

La chromatographie en phase gazeuse (GC) est une technique de séparation de substances chimiques (relativement volatiles et thermiquement stables) qui repose sur leurs différences d'affinité entre une phase mobile (gaz vecteur) et une phase stationnaire. Elle est utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative de mélanges gazeux ou liquides à faibles teneurs de COV et pour la détermination des concentrations de chaque constituant.

2.1.1 Présentation du système analytique

Dans le cadre de la campagne d'observation, deux GC-FID, i. e. un analyseur ChromaTrap permettant de suivre l'évolution des niveaux de COV les plus légers (de 2 à 6 atomes de carbone) et un analyseur AirmoVOC dédié aux COV les plus lourds (de 6 à 10 atomes de carbone). Ces deux outils sont développés par la Société Chromatotec (Saint-Antoine, France) et ont été déployés afin d'analyser en continu une vingtaine d'espèces.

La méthode de mesure de ces analyseurs se décompose en trois grandes étapes. Compte tenu du fait que ces COV sont présents dans l'atmosphère à de très faibles teneurs, une étape de pré-concentration est tout d'abord nécessaire (1). Elle consiste à piéger les COV présents dans l'échantillon d'air ambiant prélevé selon leurs propriétés d'adsorption avec l'adsorbant présent dans le piège. Une fois qu'ils ont été collectés, le piège est chauffé rapidement pour permettre la désorption des COV retenus sur le piège. Ils sont ensuite envoyés vers la colonne chromatographique où ils vont être séparés (2). La détection des composés est assurée par un détecteur à ionisation de flamme (FID, i. e. « *Flame Ionisation Detector* »), placé en sortie de colonne permettant de détecter et quantifier les composés (3).

(1) Prélèvement et piégeage de l'échantillon :

Le prélèvement d'un échantillon d'air est réalisé par l'intermédiaire d'une pompe externe pendant 600 s à un débit de $17,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, pour le ChromaTrap, et pendant 1350 s à un débit de $54 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, pour l'AirmoVOC. Le volume d'échantillon gazeux est déterminé grâce à la mesure de pression à l'orifice critique qui fixe le débit d'échantillonnage et au temps de prélèvement. Dans le cas de la mesure de COV via l'analyseur ChromaTrap, il est nécessaire de sécher l'échantillon

antérieurement au piégeage prélevé afin de s'assurer qu'aucune trace d'eau ne soit présente au sein du système. La présence d'eau impacterait la qualité de la chromatographie, en induisant une dérive dans le temps des temps de rétention et en rendant instable la ligne de base. Du plus, des cristaux de glace peuvent se former au niveau du piège (Ras et al., 2009), qui est maintenu au cours de l'échantillonnage à -8/-9 °C. Afin d'éviter ces désagréments, une membrane Nafion permet de déshydrater l'échantillon en amont du piège. Dans le cas de la mesure de COV via l'analyseur AirmoVOC, le piège prélève à température ambiante.

Les COV présents dans l'échantillon d'air sont ensuite pré-concentrés sur un piège, soit un tube de silice fondu de diamètre réduit constitué d'adsorbants, afin de piéger les composés ciblés. Différents supports pour l'adsorption de composés gazeux existent et diffèrent selon leurs propriétés physico-chimiques telles que leur porosité, leur stabilité thermique, leur affinité vis-à-vis de l'eau et leur surface spécifique. L'analyseur ChromaTrap dispose d'un piège constitué d'une succession de trois adsorbants, le Carboxen (50 mg), le Carboxen B (10 mg) et le Carboxen C (10 mg). Ces adsorbants vont permettre d'extraire les composés de l'échantillon selon leur affinité avec les différentes phases. L'adsorbant Carboxen est un tamis moléculaire utilisé pour piéger les composés les plus légers de 2 à 4 atomes de carbone. Le Carboxen B est un noir de carbone graphité plus adapté au COV de 4 à 6 atomes de carbone. Le Carboxen C est un noir de graphite utilisé pour piéger les composés les plus lourds constitués de plus de 6 atomes de carbone tout en ne retenant pas les composés les plus légers. Afin d'éviter un piégeage irréversible des composés les plus lourds par le Carboxen, l'échantillon d'air entrant dans le ChromaTrap traverse successivement la phase de Carboxen C, puis celle de Carboxen B et termine par la phase de Carboxen. En outre, le piège du ChromaTrap est maintenu à -8/-9°C par le biais d'un module Peltier lors de la phase de prélèvement afin d'augmenter la capacité de rétention du piège. Quant au piège de l'AirmoVOC, il n'est composé que de l'adsorbant Carboxen C pour cibler les COV de plus de 6 atomes de carbone.

(2) La thermo-désorption et l'injection des composés :

L'élément central de chacun de ces GC-FID est une vanne 6 voies qui permet de soit commuter l'analyseur en prélèvement (vanne active) ou soit en injection (vanne au repos) (figure II.5). Dans le cas du ChromaTrap, le balayage du piège est interrompu en fin d'échantillonnage pendant 30 s. Dès lors, la vanne commute pour inverser le sens de circulation dans le piège. Ce dernier est ensuite chauffé à 220 °C pendant 3 min à un débit nul de façon à désorber les COV piégés. Concernant l'analyseur AirmoVOC, le piège est chauffé à 380 °C pendant 2 min et l'hydrogène n'est pas interrompu lors du temps de chauffe. La température doit être suffisamment élevée pour permettre une thermo-désorption quantitative, sans pour autant endommager les adsorbants que contient le piège, ni les COV préalablement adsorbés.

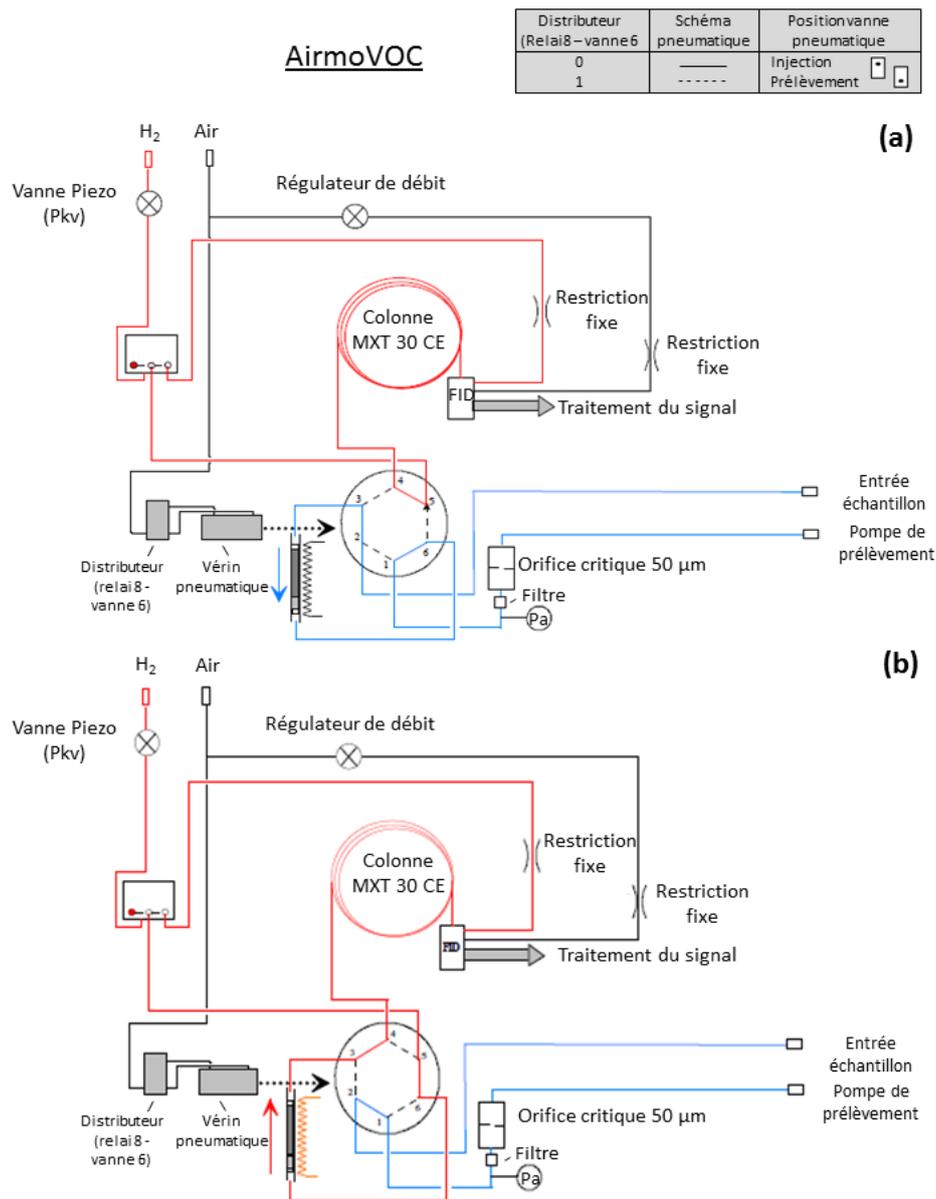


Figure II.5 : Schéma pneumatique de l'analyseur AirmoVOC en mode prélèvement (a) et en mode injection (b)

(3) L'analyse chromatographique :

Pour l'analyseur Chromatrap, lorsque la thermo-désorption est achevée, la désactivation du relai permet une injection flash des COV avec un rétrobalayage d'hydrogène au sein d'une colonne chromatographique à un débit de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ assurant ainsi la séparation puis l'analyse. L'analyseur ChromaTrap est équipé d'une colonne capillaire métallique (PLOT $\text{AL}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $25 \text{ m} \times 0,53 \text{ mm}$ de diamètre interne $\times 10 \mu\text{m}$) alors que l'AirmoVOC dispose d'une colonne analytique MXT30CE ($30 \text{ m} \times 0,28 \text{ mm}$ de diamètre). Ces colonnes sont situées dans un four dont la température peut être programmée avec un gradient qui débute 1 min avant le début de l'analyse chromatographique.

Les COV de l'échantillon sont séparés en fonction de leurs affinités différentielles avec les phases stationnaires et mobiles qui leur sont propres.

(4) La détection par FID :

A l'extrémité de la colonne analytique, un détecteur FID génère un signal électrique proportionnel aux masses des COV désorbés. Les composés pénètrent dans la flamme où ils sont ionisés. Les ions ainsi formés sont récoltés par deux électrodes créant un courant électrique. L'air est consommé à un débit total de $180 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et l'hydrogène alimente le FID à un débit de $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La température du FID est fixée à $170 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les FID sont les détecteurs parmi les plus couramment utilisés du fait qu'ils sont simples d'utilisation, demandent peu d'entretien et disposent également d'une grande sensibilité. En outre, ils sont considérés comme des détecteurs linéaires et que l'intensité du signal détecté est proportionnelle à la teneur dans une gamme relativement étendue.

Le signal électrique est converti pour être transféré vers la carte CPU (« *Central processing unit* ») où le microprocesseur traite les données (intégration, identification des pics selon la méthode renseignée...). Les chromatogrammes obtenus peuvent être finalement visualisés/retraités à posteriori via le logiciel Vistachrom (Chromatotec).

2.1.2 Déploiement des appareils de mesure

Les GC-FID ont été placés dans un rack dans la salle principale de la station tout au long de la campagne d'observation. De nombreux éléments ont été nécessaires pour assurer leur bon fonctionnement et sont illustrés en [figure II.6](#).

Chaque GC-FID disposait de sa propre ligne de prélèvement en acier, d'un diamètre 1/8 et d'une longueur d'environ 5 mètres, pour éviter toute perturbation dans le cas où l'un des GC-FID était à l'arrêt. Les têtes de ligne étaient disposées sur le toit de la station (à environ 3 mètres du sol) sous une cloche. Un filtre était également placé en entrée de ligne pour empêcher son obstruction par l'entrée de particules. Pour fonctionner, les GC-FID avaient besoin d'être alimentés à la fois en air et en hydrogène. Un générateur d'air était placé dans un local additionnel et il fournissait de l'air zéro, i. e. de l'air ne contenant pas de particules ni de COV, à une pression de 3 bar. Un générateur d'hydrogène (Hydroxychrom, Chromatotec) fournissait de l'hydrogène à une pression de 2 bars s'il était alimenté en air et en eau.

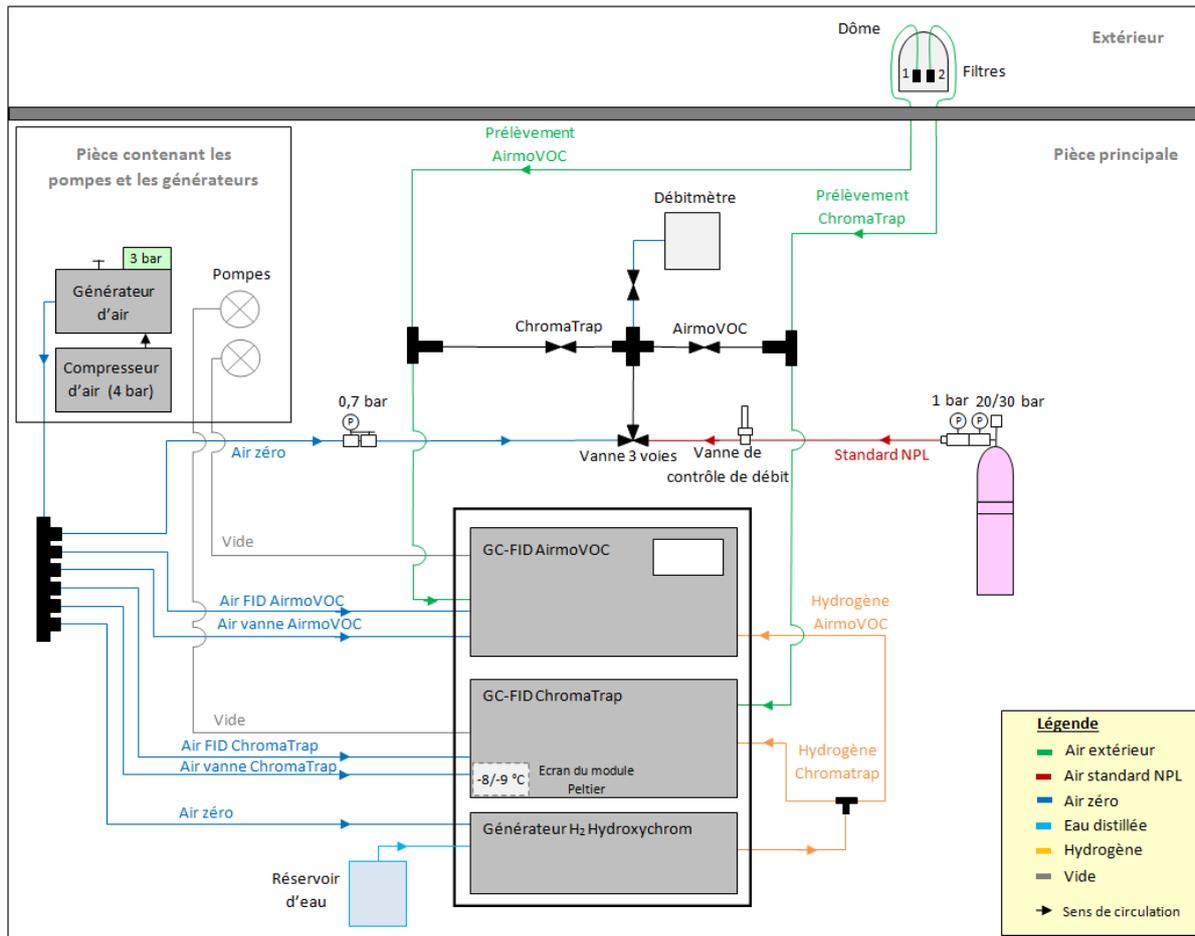


Figure II.6 : Schéma d'installation des GC-FID

Un standard NPL (« *National Physical Laboratory* », D64 1636), avec des teneurs en COV de l'ordre de 4 ppb, était présent sur le site les 10 premiers mois de la campagne d'observation afin d'effectuer régulièrement des points de calibration tous les 15 jours, voire tous les mois. Un standard NPL est un mélange gazeux de référence dont la composition en COV et leur teneur est certifiée par le laboratoire NPL en Angleterre. Un second standard NPL (D09 0597), de teneurs en COV de l'ordre de 2 ppb, a été utilisé à partir d'octobre 2015 afin notamment de quantifier des COV biogéniques (α -pinène, β -pinène et limonène). Une série de calibration se composait de 2 cycles de mesure de blanc, puis d'au moins 3 cycles de mesure d'étalon suivis à nouveau de 2 cycles de mesure de blanc. La composition de ces standards ainsi que le dispositif propre aux calibrations sont présentés respectivement en [annexes A et B](#).

2.1.3 Gestion à distance des analyseurs

Le déploiement des GC-FID sur plus d'une année d'observation a nécessité d'envisager un moyen de contrôler à distance le bon fonctionnement des appareils pour vérifier la qualité de la mesure au cours du temps. Une connexion quotidienne depuis le laboratoire était rendue possible via le logiciel

TeamViewer qui permettait de se connecter à distance sur les ordinateurs de la station. Cette procédure a permis de pouvoir transférer les chromatogrammes, de détecter rapidement les anomalies (paramètres visibles sur l'interface ou indications sauvegardées dans l'historique des erreurs), de stopper ou de relancer une mesure, de synchroniser les GC-FID (cf. [annexe B](#)), et de déclencher une intervention in-situ si nécessaire suite à l'occurrence d'un dysfonctionnement (tels qu'une panne due à une coupure de courant ou à un problème d'alimentation en air ou en hydrogène). De plus, il était un outil essentiel pour accompagner l'intervenant local du CyI au cours des calibrations des GC-FID. En effet, la visualisation des chromatogrammes en cours d'analyse permettait de valider en temps réel les cycles de mesure d'étalon et les cycles de mesure de blanc.

2.1.4 Analyse chromatographique

Pour chaque cycle, un chromatogramme est fourni à partir du logiciel d'exploitation Vistachrom, lequel permet l'acquisition du signal et le traitement des données. L'analyse chromatographique repose à la fois sur une **analyse qualitative** (i. e. identification des composés) et une **analyse quantitative** (i. e. détermination des concentrations) des données collectées.

(1) Analyse qualitative :

L'identification automatique des pics, aux composés présents dans l'échantillon, a été faite par l'utilisation des temps de rétention relatifs d'un chromatogramme de référence (i. e. une mesure d'étalon). La [figure II.7](#) présente les chromatogrammes de mesure de standard NPL de référence pour les deux GC-FID déployés. L'identification des pics des échantillons d'air ambiant repose sur la présence ou non d'un pic dans un intervalle de temps de ± 5 s centré sur les temps de rétention de consigne de l'échantillon de référence. Cependant, afin d'éliminer tout doute d'identification, l'assignation des pics est vérifiée pour tout chromatogramme.

Parmi les 31 COV contenus dans le standard NPL D64 1636, seuls 17 COV (colorés en bleu sur la [figure II.7](#)) ont montré des niveaux détectables au cours de la campagne d'observation. A ces COV s'ajoutent deux COVB, α -pinène et β -pinène, qui ont été également identifiés via l'analyse de canisters dopés avec des solutions initialement liquides puis vaporisées, contenant ces COVB. Ces monoterpènes ont été suspectés d'être présents sur ce site à des teneurs significatives du fait qu'ils sont usuellement observés en région méditerranéenne. L'identification de ces composés a été par la suite confirmée lors de l'analyse du second standard NPL de référence D09 0597 présent à la station CAO à partir d'octobre 2015. La suite de cette section sera en conséquence focalisée sur l'analyse quantitative des 19 composés observés à la station CAO.

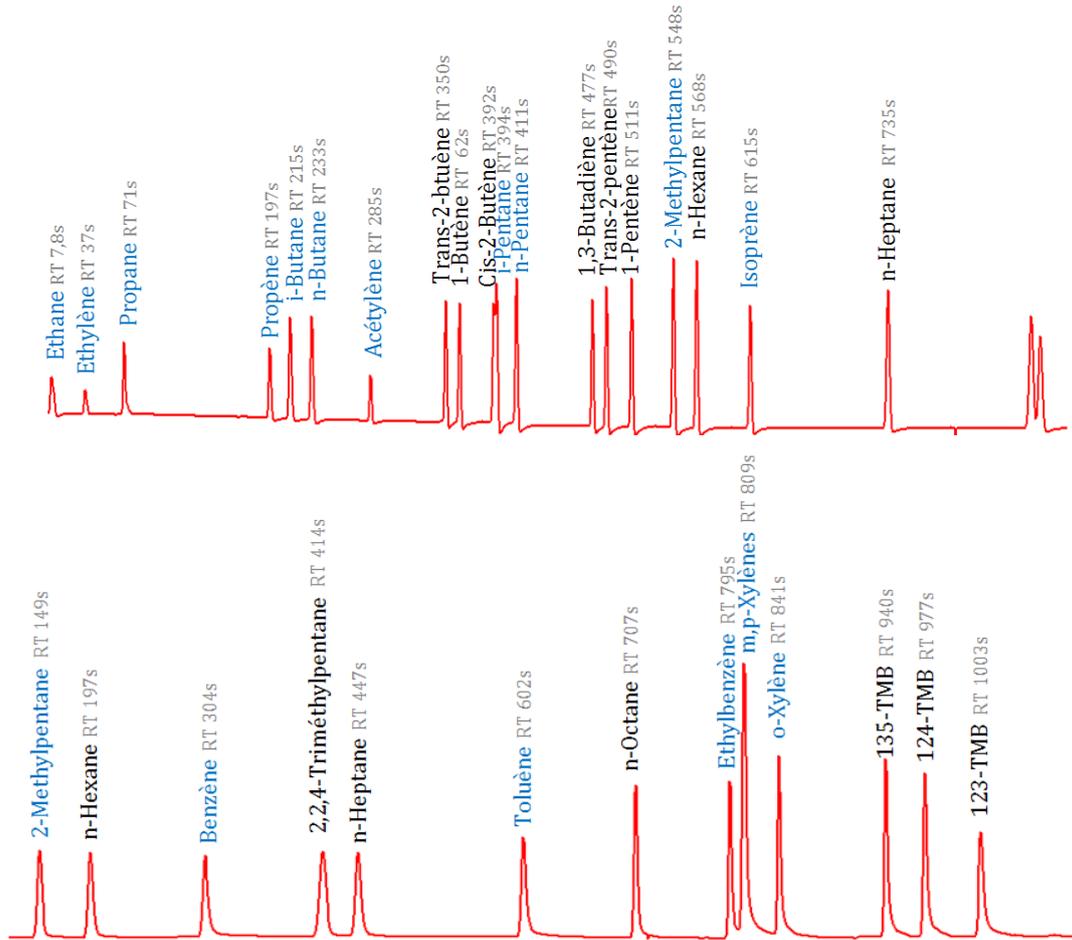


Figure II.7 : Chromatogrammes de référence pour l'identification des COV légers (en haut), mesurés par ChromaTrap, et des COV plus lourds (en bas), mesurés par AirMOVOC.

Les COV ayant montré des niveaux quantifiables au cours de la campagne d'observation sont représentés en bleu.

(2) Analyse quantitative :

Les concentrations en une espèce, par mesure avec l'un des GC-FID, s'obtiennent en convertissant les aires de pic détectées par le FID par le coefficient de réponse et en soustrayant les éventuelles teneurs détectées lors de l'analyse de blancs (équation II.R1) :

$$[COV_i] = \frac{A_{i \text{ mesure}}}{k_i} = \frac{A_{i \text{ air ambiant}} - A_{i \text{ blanc}}}{k_i} \quad (\text{II. R1})$$

Avec $[COV_i]$ (en ppb), la concentration en une espèce i présente dans un échantillon d'air ambiant, $A_{i \text{ mesure}}$ et $A_{i \text{ blanc}}$ (en Unité d'Aire - UA) sont les aires des pics de ce composé détectées lors de l'analyse des échantillons d'air ambiant et d'air zéro, respectivement, et k_i ($\text{UA} \cdot \text{ppb}^{-1}$), le coefficient de réponse du FID pour le composé i qui s'obtient selon l'équation II.R2 :

$$k_i = \frac{A_{i \text{ etalon}}}{[COV_i]_{\text{etalon}}} \quad (\text{II. R2})$$

Où $A_{i\text{etalon}}$ est l'aire du pic (en UA) d'un composé i détecté dans un échantillon d'étalon et $[COV_i]_{\text{etalon}}$ la concentration (en ppb) en ce composé présent dans le standard utilisé.

(3) Cartes de contrôle :

L'utilisation d'un coefficient de réponse unique d'un composé pour un outil analytique, et ce pendant la période correspondant à l'ensemble de la campagne d'observation, nécessite un contrôle permanent de la stabilité de la réponse des analyseurs. Ainsi, pour chaque composé ciblé, une carte de contrôle a été établie à partir des analyses des mesures d'étalon effectuées régulièrement. Ces cartes permettent ainsi de vérifier la reproductibilité des teneurs mesurées par le suivi de la réponse de l'analyseur au mélange gazeux étalon basé sur la méthode de contrôles « Charts » (Gilbert, 1987). Un coefficient de réponse de référence correspond à la moyenne des coefficients obtenus selon les analyses du standard NPL de référence. La stabilité de la réponse du GC-FID est vérifiée par le report des points de calibration, en s'assurant qu'ils soient compris dans l'intervalle de confiance toléré du coefficient de réponse de référence (de $\pm 20\%$). L'établissement de ces cartes est un outil essentiel du fait qu'elles permettent d'observer une dérive potentielle de la stabilité du détecteur et de prendre des mesures correctives le cas échéant. Ce contrôle est donc une étape clé de la validation des données collectées.

Une sélection de cartes de contrôle d'alcane et d'aromatiques est présentée en [figure II.8](#). Les résultats de calibrations effectuées avec d'autres standards sont également reportés sur ces cartes de contrôle afin de confirmer la quantification des COV via les deux standards NPL de référence. La composition des différents standards utilisés peut être consultée en [annexe A](#). Un code de couleurs a été adopté dans la [figure II.8](#) pour distinguer les différents moyens de calibration :

- les mesures de référence de la bouteille NPL D64 1636 sont distinguées en noir,
- les mesures de référence de la bouteille NPL D09 0597 sont représentées en violet,
- les mesures du canister rempli auparavant avec le standard NPL D09 0558 sont en bleu,
- les mesures indiquées en vert ont été obtenues avec le standard prêté par l'équipe du DLI, responsable de la station de mesure du réseau EMEP, au cours d'une intercomparaison des moyens respectifs de calibration,
- les mesures de la NPL D91 0352 contenant 9 COVB via un canister sont en rouge,
- les mesures du standard de calibration du PTR-MS (cf. [section 2.1.2](#) de [ce chapitre](#)) effectuées lors de l'intercomparaison des moyens de calibration GC-FID et PTR-MS sont en orange.

Dans la globalité, les coefficients de réponse des deux analyseurs sont stables du fait qu'ils n'excèdent pas $\pm 20\%$ par rapport au coefficient de réponse moyen des mesures de référence. En outre, plus le temps de rétention du COV augmente, plus son coefficient de réponse varie. En effet,

les coefficients de réponses les plus variables en aire de pic et les plus instables en temps de rétention sont ceux des triméthylbenzènes (TMB) détectés en fin de chromatogramme obtenu avec l’AirmoVOC. En outre, une intervention a eu lieu sur ce dernier en octobre 2015 dans le but de remplacer le piège détérioré. Le changement du piège a impacté conséquemment les coefficients de réponse de l’AirmoVOC (e. g. une augmentation de l’ordre de 30 % des coefficients de réponse de l’o-xylène – *figure II.8*). Nous avons donc décidé de changer de coefficients de réponse de référence des COV mesurés avec l’AirmoVOC pour cette seconde partie de la campagne d’observation.

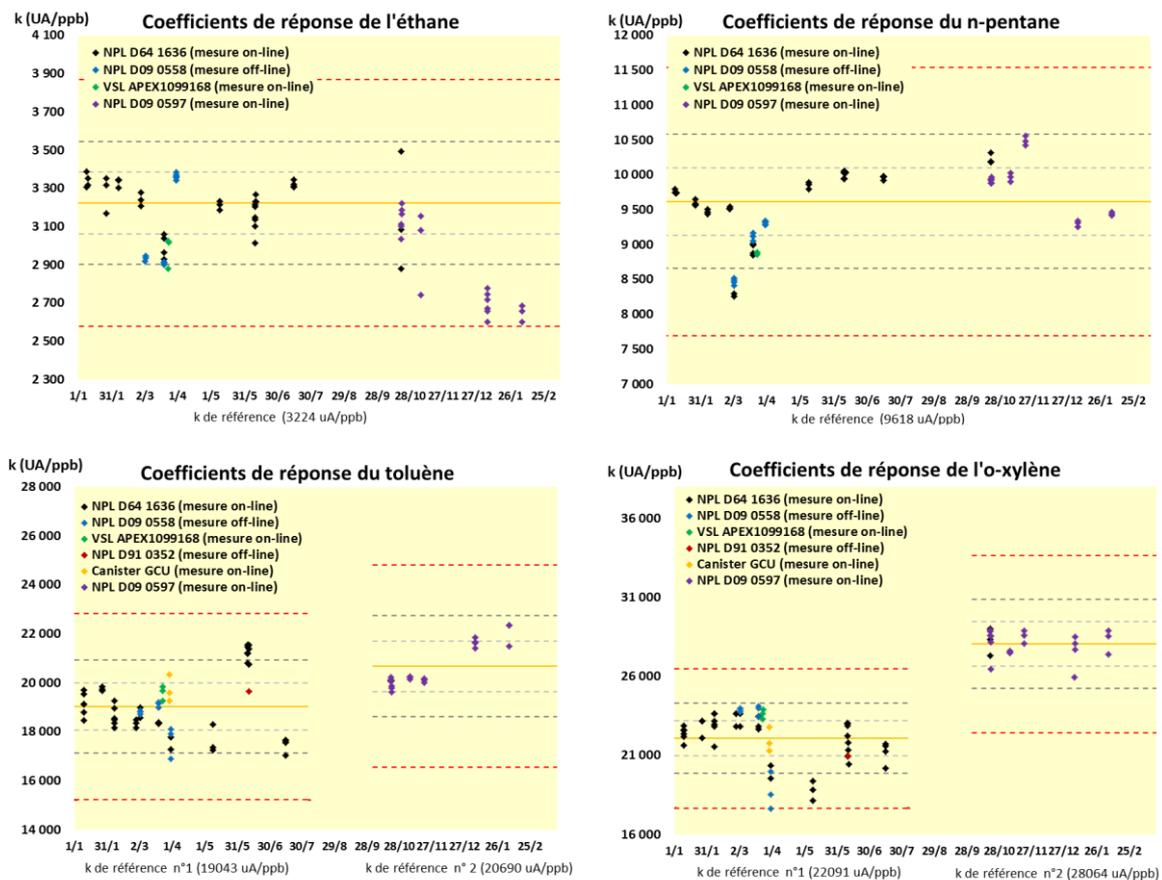


Figure II.8 : Sélection de cartes de contrôle de coefficients de réponse de COV mesurés par GC-FID (éthane, n-pentane, toluène et o-xylène). Chaque coefficient de réponse de référence est représenté par une ligne orange. Plusieurs intervalles sont également représentés sur ces cartes (en pointillé) : un écart de $\pm 5\%$ (en gris clair), un écart de $\pm 10\%$ (en gris foncé) et de $\pm 20\%$ (en rouge) par rapport au coefficient de réponse de référence considéré.

(4) Analyse des blancs :

Deux cycles d’air zéro sont effectués systématiquement avant chaque calibration pour quantifier la teneur potentielle des COV ciblés dans les blancs. Aucune espèce n’a été détectée dans l’ensemble des mesures de blanc réalisées avec l’AirmoVOC au cours de la campagne d’observation. En revanche, la plupart des COV ciblés mesurés avec le ChromaTrap ont montré des teneurs variables

dans les blancs tout au long de la campagne d'observation. En Février 2015, le ChromaTrap n'était plus alimenté en hydrogène par l'Hydroxychrom mais par une bouteille d'hydrogène, ce qui a influé sur les teneurs de blanc des COV mesurés avec le ChromaTrap. Dès lors, à chaque changement de bouteille d'hydrogène, il a été nécessaire de redéfinir les niveaux de COV identifiés dans les mesures de blanc comme l'illustre la [figure II.9](#).

Nous pouvons y voir que le pic de propane co-élue avec plusieurs pics en Avril 2015. Cependant, le pic interférant succédant celui du propane est bien moins intense suite au changement de bouteille d'hydrogène en Juillet 2015. La teneur moyenne en propane dans les blancs est ainsi passée de 1055 ppt à 21 ppt d'où la nécessité de considérer plusieurs séries de blancs au cours des 14 mois d'analyse concernant les COV suivis avec le ChromaTrap.

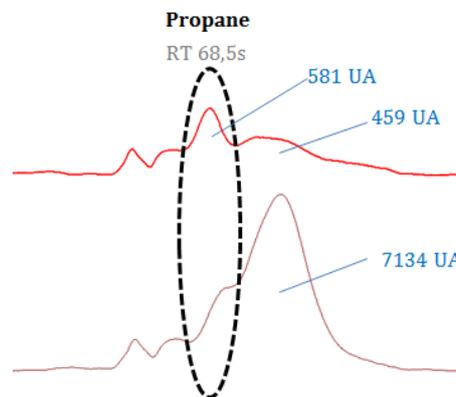


Figure II.9 : Comparaison des pics interférents avec le pic de propane (entouré en pointillé) avant (chromatogramme du 04/07/2015 de 14 h 16 en rouge foncé) et après (chromatogramme du 07/07/2015 de 14 h 13 en rouge clair) changement de la bouteille d'hydrogène.

Le temps de rétention du propane est indiqué en gris et les aires de pic du propane et des pics interférents sont en bleu.

(5) Limites de détection :

La Limite de Détection (LD) est la plus petite concentration pouvant être détectée pour un composé. Elles sont déterminées selon la distinction entre le signal et le bruit de fond à partir de l'équation :

$$LD_{COV_i} = 3 \frac{H_{BDF}}{H_{pic\ détecté}} \times \frac{A_{pic\ détecté}}{k_i} \quad (\text{II. R3})$$

Où LD_{COV_i} (ppb) est la limite de détection du FID pour le composé i , H_{BDF} ($UA.s^{-1}$) est la hauteur du bruit de fond et $A_{pic\ détecté}$ (UA) et $H_{pic\ détecté}$ ($UA.s^{-1}$) sont respectivement l'aire et la hauteur du plus petit pic détectable par cette méthode de mesure pour le composé i .

Le [tableau II.3](#) indique les différentes limites de détection (en ppt) mesurées par les GC-FID au cours des deux campagnes. Deux limites de détection ont été considérées pour les COV mesurés avec

l'AirmoVOC du fait du changement des coefficients de réponse au cours de la campagne d'observation. Quant aux limites de détection des COV mesurés avec le ChromaTrap, elles ont été calculées pour chaque série de blancs. Comme l'illustre la [figure II.10](#), le bruit de fond des mesures via le ChromaTrap s'est nettement amélioré depuis l'alimentation de cet analyseur avec une bouteille hydrogène au lieu du générateur Hydroxychrom ce qui explique les variabilités des LD des COV mesurés par cet analyseur présentées dans le [tableau II.3](#).

Tableau II.3 : Limites de détection des COV mesurés au cours des 2 campagnes de mesure.

COV	LD (ppt)	
	Campagne intensive	Campagne d'observation
Ethane	299	12 - 102
Ethylène	73	5 - 37
Propane	368	5 - 72
Propène	64	2 - 24
i-Butane	23	4 - 18
n-Butane	60	5 - 10
Acétylène	136	5 - 26
i-Pentane	22	2 - 7
n-Pentane	23	2 - 7
Isoprène	299	6
Benzène	11	4 - 10
Toluène	19	3 - 7
Ethylbenzène	15	2 - 5
m,p-Xylènes	7	2 - 5
o-Xylène	10	1 - 4
α-Pinène	11	2 - 13
β-Pinène	22	2 - 13

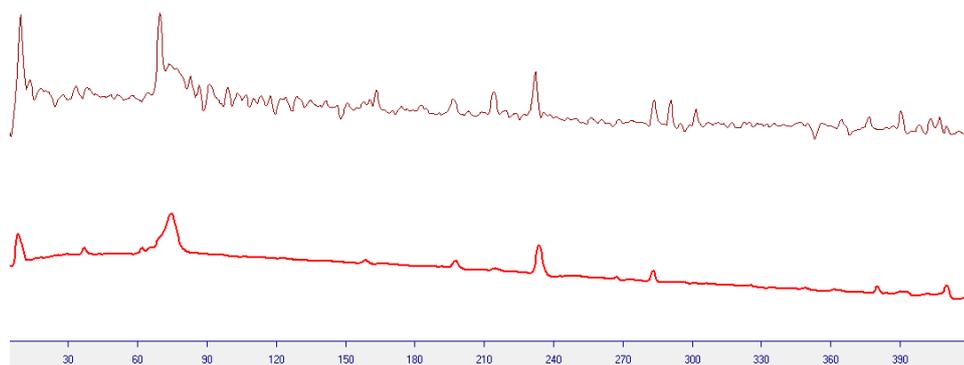


Figure II.10 : Evolution du bruit de fond du ChromaTrap illustrée par la comparaison entre deux chromatogrammes (celui de 01/03/2015 à 11 h 16 est en rouge foncé et celui de 01/07/2015 à 11 h 16 est en rouge clair).

(6) Incertitudes de mesure

Toute mesure est affectée d'une incertitude. En effet, la mesure de COV par GC-FID implique différentes étapes, toutes soumises à différents facteurs d'influence. L'évaluation de l'incertitude

assure une analyse objective des résultats. En outre, cette donnée était requise pour l'application du modèle sources-récepteur aux mesures directes (section 1 du chapitre III). Comme exposé précédemment, la concentration d'un composé i , mesurée par l'un des 2 analyseurs, est fonction de plusieurs paramètres (équations II.R1 et II.R2). De ce fait, l'incertitude associée à la concentration d'un composé sera fonction des incertitudes liées à ces grandeurs. Une première étape a donc consisté à identifier les sources d'incertitudes quantifiables associées à chacune des grandeurs. Dans le cas des mesures de COV avec les GC-FID, nous avons identifié plusieurs sources d'incertitudes, liées à l'intégration manuelle des aires de pics, la variabilité d'une série de blanc, la reproductibilité des calibrations et la justesse des teneurs des COV présents dans les étalons. Une fois identifiées, les sources d'incertitudes doivent être quantifiées et combinées pour obtenir l'incertitude globale associée à la concentration du composé considéré. La méthode de détermination des incertitudes associées aux mesures des COV effectuées avec les GC-FID est plus amplement détaillée en annexe C. La figure II.11 présente les contributions des différentes sources d'incertitudes associées aux concentrations des composés mesurés au cours de la campagne intensive.

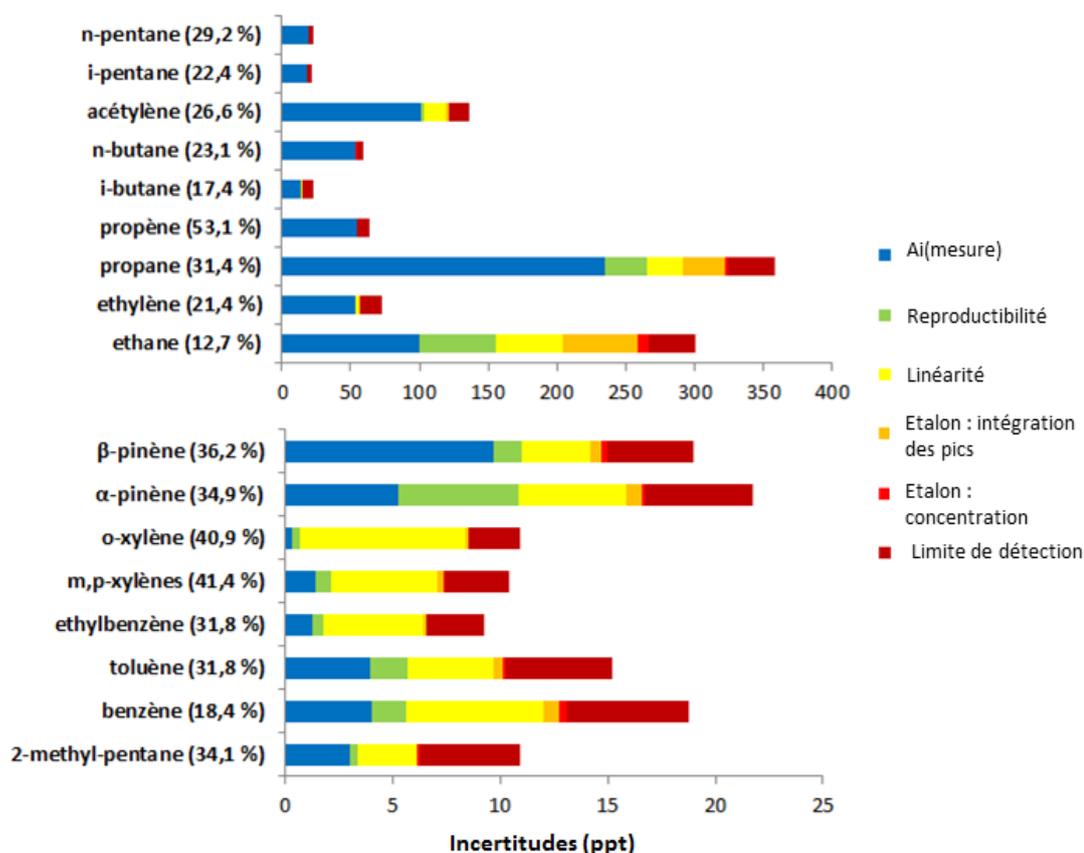


Figure II.11 : Histogramme de la répartition des incertitudes (en ppt) associées aux différentes composantes des incertitudes élargies des concentrations moyennes des COV mesurées au cours de la campagne intensive (cf. tableau III.3).

Entre parenthèses sont indiquées les incertitudes relatives associées (en %). « Ai (mesure) » fait référence à l'incertitude combinée associée à l'aire de pic d'un composé i présent dans un échantillon d'air ambiant. L'ensemble de ces paramètres est détaillé en annexe C.

Pour les COV mesurés avec le ChromaTrap, les incertitudes relatives sont comprises entre 12,7 % et 53,1 %. L'incertitude associée à l'aire de pic d'un composé détecté sur un échantillon d'air ambiant domine l'incertitude globale, du fait de la variabilité des blancs analysés ainsi que leurs teneurs relativement élevées lors de cette campagne terrain. Quant aux COV mesurés avec l'AirmoVOC, les incertitudes sont comprises entre 18,4 et 41,4 %. Les paramètres qui ont contribué majoritairement à ces incertitudes sont la reproductibilité des coefficients de réponse et l'incertitude associée à l'aire de pic d'un composé d'un échantillon d'air ambiant notamment pour le cas des pinènes. Comme attendu, nous avons noté que les incertitudes avaient tendance à être relativement plus élevées lorsque la concentration moyenne en un composé était relativement plus faible (e. g. propène et les xylènes – [tableau III.3](#)).

2.2 Mesure de COV par PTR-MS

Le spectromètre de masse à ionisation par transfert protonique PTR-MS est un analyseur qui permet la mesure dans l'air en temps réel des composés organiques à l'état gazeux à des teneurs aussi basses que la dizaine de ppt et à haute résolution temporelle (e. g. 5-10 min en mode scan – [partie 2.2.3 de ce chapitre](#)). Comme son nom l'indique, le PTR-MS est basé sur une méthode d'ionisation chimique : la protonisation. Cet instrument analytique a été développé par l'équipe de W. Lindinger de l'Université d'Innsbruck en Autriche ([Lindinger and Hansel, 1997](#); [Lindinger and Jordan, 1998](#); [Lindinger et al., 1998](#); [Hansel et al., 1999](#)) puis il fut commercialisé par la société Ionicon Analytik (Innsbruck, Autriche).

2.2.1 Principe de mesure

Pour qu'un composé (R) soit détecté par spectrométrie de masse à ionisation par transfert de proton, il est nécessaire qu'il soit au préalable ionisé (RH^+). Le principe est de faire réagir ce composé R avec une source d'eau protonée (i. e. constituée d'ions H_3O^+) selon une ionisation douce par transfert du proton ([équation II.R4](#)). Les ions RH^+ ainsi produits sont ensuite détectés par spectrométrie de masse.



Le PTR-MS utilisé lors de la campagne intensive est schématisé en [figure II.12](#) et se décompose en quatre parties principales :

- une source d'ions permettant de former les ions primaires H_3O^+ ,
- une chambre réactionnelle où les ions primaires H_3O^+ interagissent avec les COV,
- un quadropôle (QMA : « *Quadrupole Mass Analyzer* ») permettant de séparer les COV protonés en fonction de leur masse molaire,
- un système de détection où les COV sont identifiés et quantifiés.

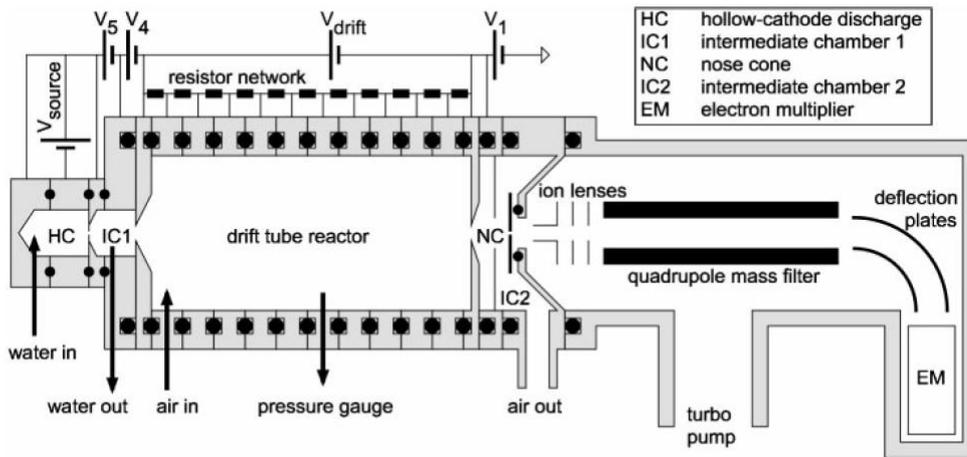


Figure II.12 : Représentation schématique du fonctionnement du PTR-MS (selon de Gouw and Warneke, 2007)

(1) La source d'ions :

Un réservoir d'eau milliQ permet de fournir la source d'ions en vapeur d'eau. Les molécules d'eau vont alors subir des décharges électriques au sein de la cathode creuse (HC : « *Hollow cathode* ») de la source d'ions, ce qui va les fragmenter. Les fragments vont ensuite être recombinés dans la deuxième cellule de la source d'ions (DS : « *drift source* ») afin de former des ions primaires hydroniums (H_3O^+).

L'ionisation de l'ensemble de l'échantillon d'air ambiant collecté est assurée par l'abondance d'ions H_3O^+ . Selon Lindinger et al., 2001, la forte densité d'ions primaires est assurée par le design de la source d'ions évitant ainsi de devoir sélectionner l'espèce d'intérêt parmi les ions produits en sortie de la source d'ions. En effet, ce système assure une densité d'ions primaires H_3O^+ supérieure à 99,5%. Selon de Gouw and Warneke, 2007, la quantité d'ions hydroniums produits dépend des tensions appliquées. En augmentant ces tensions, le signal d'ions H_3O^+ est amplifié ce qui induit que la sensibilité du détecteur est augmentée. Cependant, l'amplification des tensions augmente également la part d'impuretés, tels que les ions primaires O_2^+ et NO^+ . Ces ions peuvent se former à partir de l'air qui a atteint la source d'ions en remontant en sens inverse depuis la chambre réactionnelle vers la source d'ions. En outre, la vapeur d'eau va également donner naissance à des amas de molécules d'eau, appelés « clusters » d'eau du second ordre ($\text{H}_2\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$) ou du troisième ordre ($\text{H}_2\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$), en moindre quantité que les ions primaires H_3O^+ , ces derniers étant considérés comme les clusters d'eau du premier ordre.

(2) La chambre réactionnelle :

La chambre réactionnelle (également appelée « *drift-tube reactor* ») est constituée d'un tube formé d'une succession alternée d'anneaux en inox et en téflon. Ce système permet de s'assurer que la

chambre, qui fonctionne sous vide, soit hermétique. En outre, les anneaux en téflon assurent l'isolation électrique entre les anneaux en inox. Ces derniers sont reliés à un réseau de résistances afin d'avoir une montée progressive en tension jusqu'à la tension consigne V_{drift} .

Le transfert de protons entre les ions primaires H_3O^+ et les COV est réalisé en entrée de la chambre réactionnelle (équation II.R4). Le champ électrique établi au sein de la chambre réactionnelle permet d'accélérer le transport des COV protonés afin de faciliter les collisions et les échanges de protons. L'énergie ionique créée est étroitement liée au champ réduit E/N , où E est le champ électrique (en $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$) et N est la densité du gaz ($\text{molécule}\cdot\text{cm}^{-3}$). Un ratio E/N trop élevé peut induire une augmentation du taux de fragmentation alors qu'un ratio E/N trop faible tend à augmenter le taux de formation des clusters d'eau. Le ratio E/N jugé optimal est compris entre 120 et 160 Townsend (Td - sachant que $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{molécule}^{-1}$).

(3) Le système de séparation :

Dans le cadre de ces travaux de thèse, un PTR-QMS (« Proton Transfert Reaction - *Quadrupole Mass Spectrometry* ») a été déployé au cours de la campagne intensive. Dans le cas d'un PTR-QMS, une pompe turbomoléculaire oriente une partie du flux en provenance de la chambre de réaction vers un spectromètre de masse quadripolaire. Ce dernier filtre les composés selon leur rapport masse/charge (m/z exprimé en amu – i. e. « *atomic mass unit* »). En appliquant une certaine tension sur chacune des deux paires de barres parallèles, seuls les ions ayant la masse désirée peuvent traverser le filtre pour atteindre le détecteur, du fait que leur trajectoire est stabilisée alors que les autres ions sont éjectés du quadripôle par une pompe. Le quadripôle est donc un analyseur spécifique mais qui ne permet pas de distinguer les espèces disposant de la même masse molaire (e. g. les isomères mais aussi l'isoprène ($m/z = 69,070$ amu) et le furane ($m/z = 69,034$ amu) - Jordan et al., 2009) ce qui induit que plusieurs composés peuvent interférer sur une même masse. Toutefois, il dispose d'une facilité de paramétrage qui autorise une grande vitesse de balayage. La rapidité entre deux cycles d'analyse rend donc possible l'analyse simultanée d'une large gamme de COV.

(4) Le système de détection :

Après séparation, les ions sont analysés par le détecteur multiplicateur d'électrons (SEM - « *Secondary Electron Multiplier* »). La première dynode du SEM assure la conversion de la quantité d'ions détectés en un signal électronique qui est ensuite amplifié par un ensemble de 16 dynodes. Le SEM fonctionne en mode séquentiel ce qui revient à dire qu'un temps est associé à chaque masse d'intérêt (« *dwel time* »). Durant ce temps, des bouffées d'ions de même masse sont identifiées et quantifiées. La réponse de chaque espèce est finalement donnée en Coups Par Seconde (CPS).

2.2.2 COV mesurés

Pour que le transfert de proton ait lieu à chaque collision, il faut que la réaction soit exothermique. Elle est ainsi énergétiquement possible pour tout COV dont l'affinité protonique est supérieure à celle de l'eau, qui s'élève à $165,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (Lindinger et al., 1998). Plus le composé est léger, plus l'affinité protonique est faible. Elle dépend également des fonctions dont le composé dispose. Les alcanes et les gaz inorganiques ne sont pas détectés par un PTR-MS alors que les composés aromatiques (e. g. le benzène et le toluène), les terpènes (e. g. l'isoprène, et les monoterpènes), les composés carbonylés (l'acétaldéhyde et l'acétone) mais aussi les alcools (le méthanol) et les acides (l'acide formique et l'acide acétique) le sont (Lindinger et al., 1998; Blake et al., 2009).

La réaction de transfert de protons entre les ions primaires et les COVs est non-dissociative ce qui revient à dire que seuls les ions protonés produits seront détectés par le PTR-MS à partir de leur ion pseudo-moléculaire (i. e. masse moléculaire + 1 masse unitaire). Le [tableau II.4](#) liste les espèces usuellement suivies par PTR-MS lors de campagnes de terrain. Même si l'ionisation chimique de cette technique de mesure est considérée comme une ionisation douce, certains composés peuvent être tout de même fragmentés dans la chambre réactionnelle. Les produits de fragmentation de ces composés peuvent être détectés à des masses inférieures à celle de l'ion parent. A titre d'exemple, les monoterpènes sont principalement détectés au ratio m/z de 137 amu et leurs produits de fragmentation ont tendance à contribuer fortement au signal de 81 amu.

Tableau II.4 : Masses atmosphériques d'intérêt usuellement mesurées par PTR-MS – Contribution (en %) des COV sur les masses auxquelles ils sont détectés (Ammann et al., 2004; de Gouw and Warneke, 2007; de Gouw et al., 2003; Kuster et al., 2004; Lee et al., 2005; Taipale et al., 2008; Warneke et al., 2003).

m/z	Composé	Formule	Ion primaire – Fragment(s)
33	Méthanol	CH ₃ OH	33 (100%)
42	Acétonitrile	CH ₃ CN	42 (100%)
45	Acétaldéhyde	CH ₃ CHO	45 (100%)
59	Acétone	CH ₃ COCH ₃	59 (90%) 43 (10%)
69	Isoprène	C ₅ H ₈	69 (100%)
71	Méthyl Vinyl Cétone (MVK) + Méthacroléine (MACR)	C ₂ H ₃ COCH ₃	MVK : 71 (100%) MACR : 71 (100%)
73	Méthyl Ethyl Cétone (MEK)	C ₂ H ₅ COCH ₃	73 (100%)
79	Benzène	C ₆ H ₆	79(100%)
93	Toluène	C ₆ H ₅ CH ₃	93(100%)
107	Aromatiques en C ₈	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	Éthylbenzène : 107 (98%) - 79 (2%) m/p-Xylènes : 107 (100%) o-Xylène : 107(99,7%) - 105 (0,3%)
137	Monoterpènes	(C ₅ H ₈) ₂	α-Pinène : 137 (62%) - 93(7%) - 81(31%) β-Pinène : 137 (67%) - 93(7%) - 81(26%) Limonène : 137(80%) - 81(20%) 3-Carène : 137(75%) - 81(25%)

De nombreuses études d'intercomparaisons entre un PTR-MS et d'autres instruments analytiques ont permis d'évaluer la contribution de différents COV sur chaque masse dans différents environnements. En se basant sur ces études, des hypothèses peuvent être faites quant à l'identification des composés (e. g. de Gouw et al., 2003; Warneke et al., 2003).

2.2.3 Mise en œuvre de la mesure de COV par PTR-MS sur le terrain

Etant donnée sa complexité, la technique de mesure par PTR-MS a été réfléchié avant, pendant et après la campagne intensive. Les différents choix ayant été faits et les techniques mises au point sont discutés dans cette partie.

(1) Choix de la méthode de mesure :

Deux modes de suivi des espèces peuvent être envisagées : le mode MID (« *Multiple Ion Detection* ») et le mode SCAN.

Avec le mode MID, il est possible de suivre distinctement jusqu'à 64 espèces avec la configuration possible d'un temps de séjour (« *dwell time* ») spécifique à chaque espèce. Plus les niveaux attendus sont faibles, plus il est préférable d'augmenter le dwell time de la masse en question afin d'avoir un temps d'intégration plus long. Ce mode présente l'avantage de se focaliser seulement sur des espèces d'intérêt en ajustant le dwell time tout en conservant un temps d'acquisition des niveaux optimal. Les résultats se présentent sur l'interface sous la forme d'un graphique avec un signal continu par espèce ciblée et un point par cycle effectué. Le mode MID a été utilisé notamment lors des calibrations afin de réduire les temps de cycles en ne se focalisant que sur les masses diagnostiques, de l'état de fonctionnement de l'appareil, et sur les masses des espèces présentes dans le canister étalon.

Le mode SCAN permet de balayer chaque masse sur un ensemble donné. Le même dwell time est appliqué à chaque masse mesurée quels que soient les niveaux attendus. Le temps de cycle dépend également du nombre de masses balayées. Les résultats se présentent sur l'interface sous la forme d'histogrammes où chaque barre correspond à une masse. La variabilité temporelle n'est ainsi plus visible directement sur l'interface de l'opérateur. Il est alors nécessaire de convertir les données sur plusieurs cycles dans un tableur afin d'avoir une meilleure idée de la variabilité des composés mesurés. Le mode SCAN peut être utilisé quand les masses atmosphériques d'intérêt ne sont pas clairement identifiées.

Dans le cadre de la campagne intensive effectuée à CAO, le scan couvrait toutes les masses jusqu'à celle caractéristique des monoterpènes (m/z de 137 amu). Ce scan ne comprend pas les produits de dégradation des terpènes (notamment la pinoaldéhyde et la nopinone) qui sont détectés à des masses supérieures du fait que les niveaux détectés à ces masses étaient relativement faibles et afin

d'avoir une résolution temporelle la plus optimale possible. Le dwell time était fixé à 2 s soit un temps de cycle de l'ordre de la dizaine de minutes. Nous avons choisi ce mode de mesure car nous n'avions pas de certitude quant aux masses atmosphériques d'intérêt et que celles usuellement mesurées par cet instrument (tableau II.4) fussent suffisantes pour expliquer l'ensemble des phénomènes observés sur le mois de Mars 2015. De plus, notre choix a été conforté du fait que certaines masses présentaient des niveaux supérieurs aux bruits de fond et une variabilité diurne sur toute la campagne (e. g. les masses 47 et 61 amu auxquelles sont détectés les acides formique et acétique, respectivement).

(2) Conditions opératoires du PTR-MS lors de la campagne de mesure :

Les échantillons d'air ont été prélevés à un débit de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ au travers d'une ligne en téflon, d'un diamètre 1/8 et d'une longueur d'environ 5 mètres, pour avoir un temps de résidence des COV de l'ordre de 4 s au sein de la ligne de prélèvement. Cette dernière est insérée dans un tube DEKABON afin de la protéger de la lumière. Un filtre à particules (Swagelok - diamètre des pores: $0,5 \mu\text{m}$) a été installé en tête de ligne pour éviter l'entrée d'aérosols dans le système. La tête de prélèvement a également été placée sous la même « cloche » que celle des GC-FID (cf. figure II.6) pour éviter toute insertion d'eau dans le système. En outre, le PTR-MS fonctionnait dans des conditions standards : la pression, la température et le ratio E/N de la chambre de réaction étaient fixés à 2,20 mbar, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ et autour de 130 Td, respectivement.

(3) Composés et paramètres diagnostiques :

Des paramètres et des masses diagnostiques ont été suivis afin de s'assurer du bon fonctionnement du PTR-MS tout au long de la campagne terrain et pour détecter toute fuite au sein du système (tableau II.5).

Il est préférable de vérifier la pression dans la chambre de réaction (P_{drift}) et la pression dans le détecteur (P_{detect}). Des écarts de pression de P_{drift} peuvent témoigner un souci de colmatage de la ligne d'entrée, d'étanchéité de la chambre de réaction ou de communication entre l'instrument et l'ordinateur de contrôle. P_{detect} est généralement inférieure à $3 \cdot 10^{-5}$ mbar et si elle prend des valeurs plus élevées, cela peut indiquer une éventuelle fuite dans le système.

Tableau II.5 : Tableau synthétique des masses diagnostiques du PTR-MS

m/z (amu)	Composé	Formule	Intérêts	Consigne
21	Isotope de l'ion primaire	$H_3(^{18}O)^+$	Intensité de la source d'ions primaires + Normalisation des niveaux	> 25000 ions
25	-	-	Indicateur du bruit machine	~ 1CPS
30	Monoxyde d'azote	NO^+	Stabilité de la source	< 1%
32	Dioxygène	O_2^+	Stabilité de la source	< 2%
37	Premier cluster d'eau	$H_2OH_3O^+$	Indicateur d'humidité + Normalisation des niveaux	< 5%
55	Second cluster d'eau	$(H_2O)_2H_3O^+$	Indicateur d'humidité	< 5%

L'abondance des ions primaires $H_3(^{16}O^+)$ permet d'assurer le transfert d'ions aux COVs à détecter en évitant tout problème de compétition entre eux. Cependant, la source n'est pas quantifiable directement par le suivi de son rapport m/z 19 car les niveaux usuels sont en dehors de la gamme de linéarité du détecteur (Ammann et al., 2004) qui risquerait également d'être saturé. La source d'ions primaires est alors quantifiée indirectement par le suivi de m/z 21 qui correspond à la masse des ions $H_3(^{18}O^+)$ (détaillé en section 2.2.4 de ce chapitre).

La source ne produit pas uniquement des ions primaires mais aussi des ions NO^+ et O_2^+ qui sont détectés aux m/z respectifs de 30 amu et de 32 amu. Pour s'assurer que la source d'ions fonctionne en régime stable, les fractions des ions O_2^+ et NO^+ doivent être suffisamment faibles (i. e. < 1% et < 2%, respectivement, par rapport aux niveaux des ions primaires - Kalogridis, 2014). Si les fractions de ces impuretés deviennent trop importantes, ces indicateurs peuvent orienter l'utilisateur vers l'hypothèse d'un problème d'étanchéité de la source selon Dolgorouky, 2012. En outre, ils peuvent finir par participer aux transferts de protons pouvant fausser l'interprétation et la quantification des COV mesurés et pouvant alors impliquer d'autres espèces mesurées tels que des alcanes.

Il est également possible de suivre le taux d'humidité des échantillons d'air analysés en mesurant les clusters d'eau. Les clusters du second ordre et du troisième ordre sont respectivement détectés aux m/z 37 et 55. La tolérance acceptée est de 5 % par rapport aux niveaux d'ions primaires. La présence de clusters protonés est également prise en compte dans la normalisation des signaux afin de s'affranchir de l'effet de l'humidité sur la sensibilité du PTR-MS.

2.2.4 Quantification des composés

Pour convertir la réponse brute du PTR-MS pour un composé RH_i^+ ($I(RH_i^+)_{mesure}$ en CPS) en une concentration ($[RH_i]$ en ppb), il est nécessaire de normaliser le signal obtenu par rapport au nombre de clusters d'eau pour obtenir un signal $I(RH_i^+)_{norm,mesure}$ exprimé en Coups Normalisés Par Seconde (NCPS), soustraire le signal normalisé du blanc instrumental ($(I(RH_i^+)_{norm,blanc})$ en NCPS) et appliquer les coefficients de sensibilité (S_{RH_i} en NCPS.ppb⁻¹), issus de calibrations, pour remonter aux

rapports de mélange volumiques (équation II.R5). Ces différentes étapes de traitement de données vont être détaillées dans la suite de cette section.

$$[RH_i] = \frac{I(RH_i^+)_{norm, mesure} - I(RH_i^+)_{norm, blanc}}{S_{RH_i}} \quad (II.R5)$$

(1) Normalisation du signal du PTR-MS :

La réponse de l'appareil est en relation étroite avec la quantité d'ions H_3O^+ qui a tendance à diminuer au cours du temps tant que le réservoir de la source d'ions n'est pas réapprovisionné en eau. Afin de s'affranchir de cette variabilité, le signal du PTR-MS nécessite d'être normalisé. Le signal brut est normalisé par rapport à une quantité conventionnelle d'ions primaires (10^6 CPS - Warneke et al., 2001). La quantité d'ions H_3O^+ au moment de la mesure est quantifiée indirectement par la quantité d'ions détectés à m/z 21, qui correspond à la masse des ions $H_3(^{18}O^+)$, à laquelle est appliquée le rapport des abondances isotopiques ($^{16}O/^{18}O = 500$).

De plus, les clusters d'eau sont reconnus par la communauté scientifique comme proxis de l'humidité de l'échantillon d'air analysé (Warneke et al. 2001; Steinbacher et al. 2004). Afin de s'affranchir de la variabilité de la sensibilité du PTR-MS selon l'humidité, le signal est également normalisé par rapport aux clusters d'eau. Seul le cluster $H_3O^+H_2O$ (m/z 37) est pris en compte dans ce traitement de données du fait que la probabilité de formation du cluster du troisième ordre est négligeable au regard de celle des clusters d'eau primaire et secondaire. Finalement, la normalisation du signal du PTR-MS s'obtient selon la relation suivante, quel que soit l'échantillon d'air j analysé :

$$I(RH_i^+)_{norm, j} = \frac{I(RH_i^+)_j}{I(21 amu)_j \times 500 + I(37 amu)_j} \quad (II.R6)$$

Avec $I(21 amu)_j$ et $I(37 amu)_j$ (exprimés en NCPS), la réponse normalisée du PTR-MS aux m/z 21 et 37, respectivement.

(2) Détermination du blanc instrumental :

Des mesures du blanc instrumental (i. e. le bruit électronique et les éventuels dégazages des parois du système) ont été réalisées régulièrement tout au long de la campagne intensive. En effet, une série d'au moins 4 cycles a été programmée toutes les 23 heures, pour ne pas impacter tout le temps le même créneau horaire. Le « blanc » ou « air zéro » consiste à faire passer l'air ambiant à travers un catalyseur avant qu'il ne soit envoyé au système. Les COV présents dans l'air sont alors détruits par oxydation sans pour autant modifier l'humidité de l'échantillon d'air prélevé.

Afin d'assurer le suivi dans le temps des teneurs en COV dans le blanc instrumental, les réponses normalisées de chaque masse d'intérêt (cf. tableau II.R4) lors des mesures de blanc ont été

tracées. Nous avons pu constater que la réponse du PTR-MS lors des mesures de blanc a significativement varié au cours de la campagne, c'est pourquoi il a été décidé d'interpoler linéairement chaque série de 2 mesures consécutives. Les blancs interpolés ont finalement été soustraits aux mesures encadrées par deux points de mesure de blanc. Etant l'espèce présentant les blancs les plus élevés et les plus variables, le résultat d'interpolation des mesures de blanc du méthanol est présenté en [figure II.13](#) à titre d'exemple.

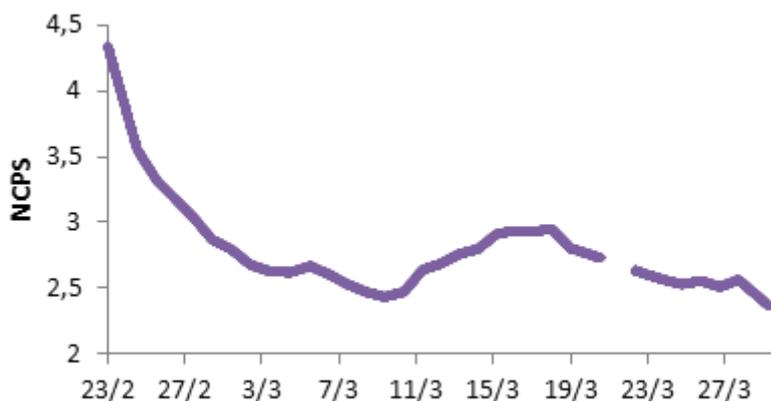


Figure II.13 : Résultat de l'interpolation des mesures de blanc pour m/z 33 amu

(3) Conversion des mesures atmosphériques en concentrations :

Le PTR-MS a une sensibilité propre à chaque espèce, plus précisément à chaque masse. Les coefficients de sensibilité des espèces ciblées ([tableau II.2](#)) sont issus des résultats de 3 calibrations effectuées avant, au milieu et en fin de la campagne intensive au moyen d'une unité de calibration GCU (« *Gas Calibration Unit* », Ionimed, Autriche) et de l'étalon associé (canister n°3818 – [annexe A](#)) contenant des concentrations de l'ordre de 1 ppm (« *parts per million* ») de chacune des espèces d'intérêt. Afin d'avoir plusieurs points de calibration, en cohérence avec les teneurs pouvant être observées sur le terrain, le standard a été dilué par la GCU dans de l'air zéro à différentes concentrations (1-16 ppb). A chaque concentration, au moins 30 cycles (en mode MID : un cycle dure < 1 min) ont été effectués pour s'assurer de la stabilité de la réponse du PTR-MS. Les paliers ont été précédés d'une mesure de blanc instrumental d'au moins 50 cycles et les 15 premiers cycles ont été systématiquement écartés de l'analyse laissant le temps au PTR-MS de stabiliser sa réponse. Le signal normalisé issu de cette mesure de blanc a été soustrait à celui de chaque point de calibration.

La [figure II.14](#) illustre les résultats d'une sélection de masses obtenues lors de la calibration effectuée en début de campagne. Le signal normalisé du méthanol (m/z 33) a montré des variations non négligeables au cours d'un palier. Le signal normalisé avait tendance à augmenter même si la concentration mesurée restait inchangée. Par conséquent, le signal normalisé moyen de chaque palier a

été estimé en écartant les points aux extrémités et en vérifiant que le coefficient de variation était inférieur à 5 %.

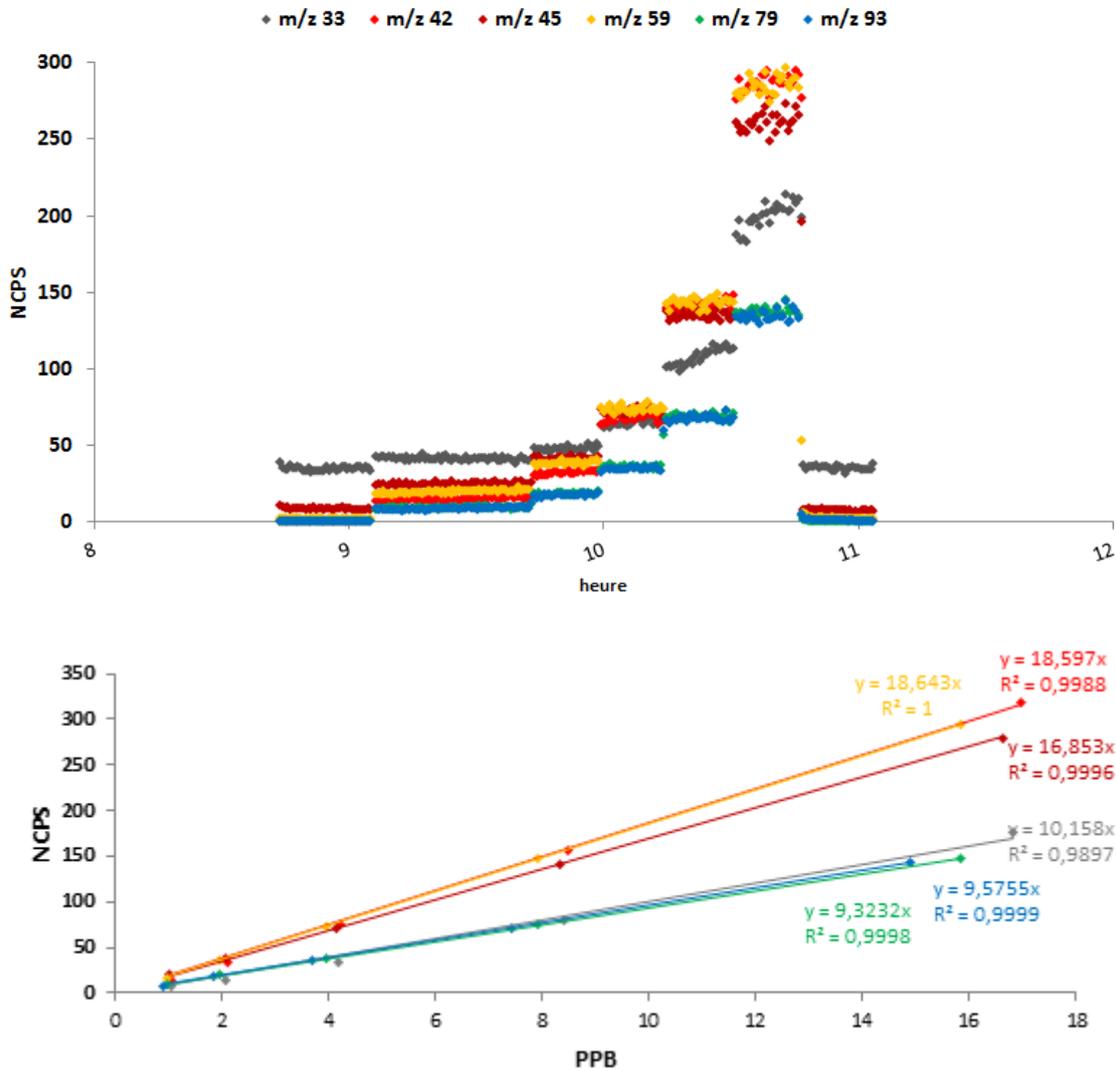


Figure II.14 : Signaux normalisés du PTR-MS (en haut) et droites d'étalonnage (en bas) obtenus lors de la calibration du 26 Février 2015.

Grâce aux différents points de calibration effectués, il fut ainsi possible de tracer une droite de linéarité pour une masse i afin de calculer son coefficient de sensibilité selon l'équation II.R7 :

$$S_{RH_i} = \frac{I(RH_i^+)_{norm, \text{étalon}} - I(RH_i^+)_{norm, \text{blanc}}}{[RH_i]_{\text{étalon}}} \quad (\text{II.R7})$$

Avec $I(RH_i^+)_{norm, \text{étalon}}$ (NCPS), la réponse normalisée du PTR-MS lors de la mesure d'étalon dilué dans de l'air zéro, $I(RH_i^+)_{norm, \text{blanc}}$ (NCPS), la réponse normalisée du PTR-MS lors de la mesure du blanc instrumental précédent la calibration et $[RH_i]_{\text{étalon}}$ (ppb), la concentration du composé i composant l'étalon dilué par la GCU. Les coefficients de sensibilité issus de ces trois

calibrations se sont avérées être reproductibles (coefficient de variation < 5 %) et nous avons donc considéré des coefficients moyens.

(4) Limites de détection :

Les limites de détection des composés ciblés sont présentés dans le [tableau II.6](#) et ont été calculées en considérant deux fois l'écart-type des niveaux (convertis en ppb) observés lors des mesures de blanc ([Karl et al., 2007](#); [Kaser et al., 2013](#); [Brilli et al., 2014](#)). De manière générale, les limites de détection sont inférieures à 50 ppt hormis celle du méthanol (183 ppt) disposant des niveaux observés dans les mesures de blanc les plus élevés.

Tableau II.6 : Limites de détection des COV calibrés.

m/z (amu)	Composés	Limite de détection (ppt)
33	Méthanol	183
42	Acétonitrile	8
45	Acétaldéhyde	43
59	Acétone	16
69	Isoprène	19
71	MVK+MACR	5
73	MEK	13
79	Benzène	10
93	Toluène	19
107	Aromatiques en C8	36
137	Monoterpènes	27

(5) Incertitudes de mesure :

Une démarche similaire à celle présentée en [section 2.1.4](#) de [ce chapitre](#) a été adoptée pour déterminer les incertitudes des concentrations en COV mesurés par PTR-MS. Cette méthode de détermination des incertitudes est plus amplement détaillée en [annexe D](#). La première étape de l'évaluation des incertitudes a consisté à identifier les sources d'incertitudes quantifiables associées à chaque grandeur de l'[équation II.R5](#). Le protocole de calibration permet d'identifier plusieurs sources d'incertitudes associées au coefficient de sensibilité de chaque masse calibrée :

- l'incertitude liée à la concentration des COV de l'étalon dilué par la GCU,
- la variabilité de la réponse du PTR-MS lors des calibrations,
- la reproductibilité des calibrations,
- l'effet de l'humidité sur les coefficients de réponse.

Les incertitudes de mesure associées aux concentrations des masses calibrées prennent également en considération la variabilité de la réponse du PTR-MS lors des mesures du blanc instrumental.

La figure II.15 présente les contributions des incertitudes associées aux différentes sources d'incertitudes des concentrations en composés calibrés observés au cours de la campagne intensive. Les incertitudes relatives sont comprises entre 18 et 44 %. Les incertitudes liées aux concentrations en COV présents dans l'étalon, au préalable dilué dans de l'air zéro, contribuent de façon significative aux incertitudes de chaque espèce ciblée. D'importantes contributions sont également les erreurs de linéarité de la réponse du PTR-MS lors des calibrations et les limites de détection notamment pour le méthanol, l'acétonitrile, l'isoprène, MVK+MACR et les composés aromatiques en C₈.

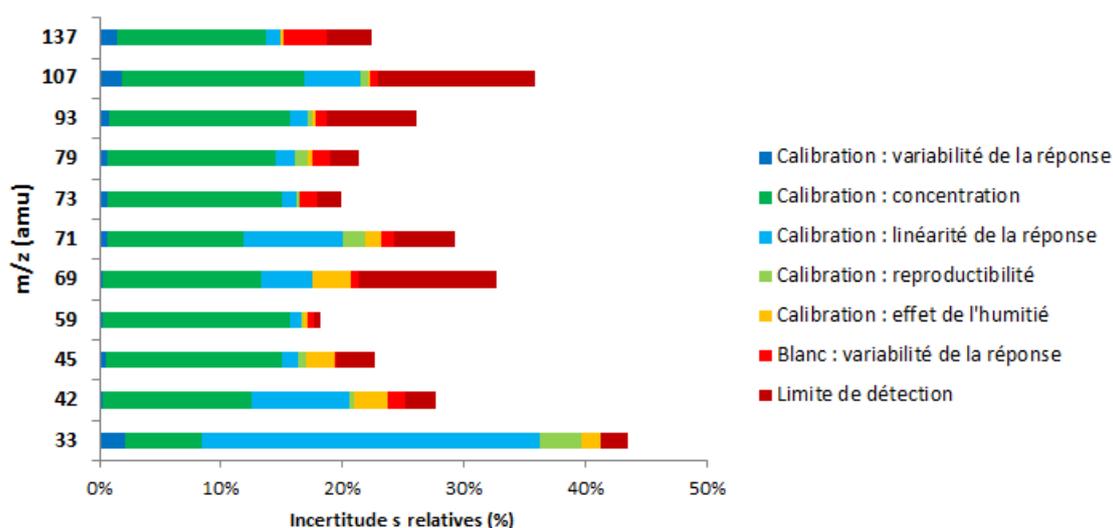


Figure II.15 : Histogramme de la répartition des incertitudes relatives (en %) associées aux différentes composantes des incertitudes élargies des concentrations moyennes des COV mesurées par PTR-MS. L'ensemble de ces paramètres sont détaillés en annexe D.

(6) Traitement de données appliqué aux masses non calibrées :

Les espèces qui n'ont pas été calibrées ont été quantifiées suivant la méthode définie par Taipale et al., 2008. Les réponses du PTR-MS (exprimées en CPS) associées à ces masses sont directement converties en concentrations (ppb) par l'établissement d'une courbe de transmission (de Gouw and Warneke, 2007; Taipale et al., 2008). Cette dernière correspond au tracé des coefficients relatifs de transmission des espèces calibrées selon leur masse. La courbe de transmission a été obtenue par l'utilisation du logiciel PTR-MS Viewer (Version 3.1.0.28, Ionicon Analytik) et de résultats de calibration. Des coefficients de sensibilité des espèces non calibrées sont déduits par interpolation des coefficients relatifs de transmission des masses calibrées de la courbe de transmission. La méthode de quantification des masses non calibrées est détaillée en annexe E. Ces masses ont été utilisées comme paramètres indépendants dans la caractérisation des sources de COV observés lors de la campagne intensive présentées dans la section 3 du chapitre III.

2.3 Mesures indirectes de COV

La mesure en mode off-line d'une soixantaine de COV (alcane, terpènes, composés aromatiques et COVO) repose sur des prélèvements actifs sur un support adsorbant. Le choix du type d'adsorbants doit permettre un échantillonnage optimal des espèces ciblées. Les composés mesurés via cette méthode de mesure comportaient des propriétés physico-chimiques différentes c'est pourquoi l'utilisation de deux types de support adsorbant a été nécessaire. Les cartouches imprégnées de DNPH ont été utilisées pour le prélèvement d'espèces carbonylées et les cartouches multi-adsorbants pour celui des autres COV ciblés. Nous nous attendions à observer des niveaux relativement bas de certains des COV ciblés par cette technique de mesure en ce site de fond c'est pourquoi l'air a été collecté sur une durée de 3 h pour chaque échantillon pour atteindre des niveaux détectables tout en ayant des volumes inférieurs au volume de perçage des supports adsorbants (Detournay et al., 2011). En raison de 8 prélèvements par support d'adsorbants réalisés quotidiennement lors de la campagne intensive, ce sont finalement plus de 400 échantillons d'air qui ont été récoltés en ce mois de campagne et analysés en laboratoire dans les 4 mois qui ont suivi la campagne terrain. Les techniques d'analyse, i. e. la Chromatographie Liquide à Haute-Performance munie d'un détecteur UV (HPLC-UV) pour les cartouches DNPH et la GC-FID pour les cartouches multi-adsorbants, ont permis d'aboutir à une identification et une quantification idéales des composés présents dans les échantillons d'air collectés.

2.3.1 Méthode de prélèvement sur le terrain

L'Across est un préleveur automatique développé et commercialisé par TERA Environnement (France). Il assure la pré-concentration de COV sur les différents supports d'adsorbants. Il comprend deux paires de rampes disposant chacune de 6 voies de prélèvement (cf. figure II.16). Chacune de ces voies dispose de son propre régulateur de débit massique (RDM) afin de prélever des volumes d'air à un débit spécifique, constant et indépendant. En revanche, les RDM ne fonctionnent pas dans les mêmes gammes de débit : les débits possibles des voies des rampes A et B peuvent aller jusqu'à $215 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, adaptés au prélèvement de COV sur cartouche DNPH, alors que celles des rampes C et D fonctionnent pour des débits allant jusqu'à $1500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, adaptés au prélèvement de COV sur cartouche multi-adsorbants. Les lignes de prélèvement sont indépendantes pour éviter toute perturbation, d'autant plus que la consigne en débit des rampes A et B diffère de celle des rampes C et D.

L'Across peut être programmé afin d'automatiser les prélèvements. Pour chacune des rampes, l'opérateur peut fixer le débit, le nombre d'échantillons, le temps d'échantillonnage, le temps entre deux échantillonnages, le nombre de mesures de débits effectuées à chaque cycle et le mode de lancement de la programmation (date et heure). En indiquant la température à laquelle les calculs

doivent être effectués, le logiciel affiche, à la fin de séquence d'échantillonnage, dans un rapport les débits et le volume de prélèvement de chacune des voies de la séquence sélectionnée (i. e. rampe).

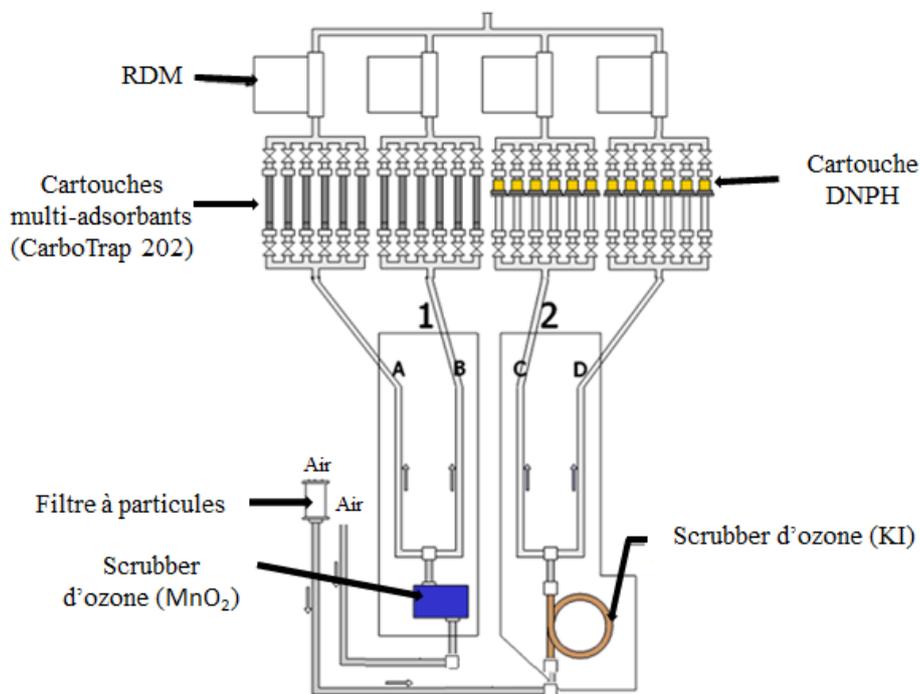
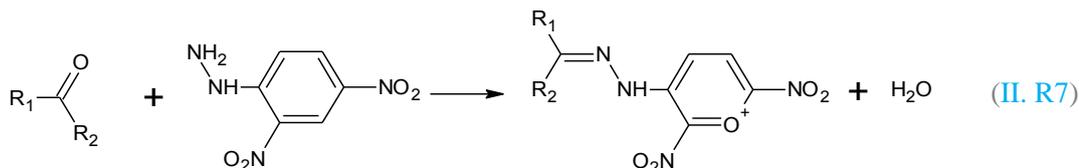


Figure II.16 : Schématisation fluide de l'échantillonneur Across

Deux séries de 8 cartouches étaient placées chaque jour de campagne à créneaux fixes. Afin d'éviter de prélever de l'air ayant stagné dans les lignes de prélèvement (de 5 mètres) et pour laisser le temps à l'échantillonneur de se stabiliser, une purge de 10 minutes a été effectuée quotidiennement de façon systématique avant la collecte de tout échantillon. Les débits de prélèvement ont été vérifiés 3 fois, en début, en milieu et en fin de campagne intensive, pour vérifier qu'aucune obstruction des lignes n'ait lieu (e. g. liée aux dépôts de détérioration des cartouches DNPH).

(1) Prélèvement sur cartouches DNPH

Le prélèvement et le piégeage des composés carbonylés de 1 à 7 atomes de carbone ont été effectués au moyen de cartouches de type Sep-PAK commercialisées par la société WATERS (France). Ces cartouches contiennent des billes de silica-gel, de 55 à 105 μm de diamètre, apolaires du fait que des groupements C_{18} y sont greffés. Les cartouches sont également imprégnées de 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) assurant la dérivation des composés carbonylés et menant à la formation de molécules de dinitro-2,4-phénylhydrazones (équation II. R7) relativement à chacune des espèces carbonylées considérées.



Le prélèvement est réalisé sur une durée de 3 heures, à un débit de consigne de $1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ correspondant à un échantillonnage de 270 L d'air. Par ailleurs, un filtre à particules de $2 \mu\text{m}$ a été placé en tête de ligne pour éviter que les particules causent d'éventuelles perturbations. L'ozone peut interférer sur le prélèvement des composés carbonylés (Kleindienst et al., 1998). Afin de limiter cet impact, un scrubber d'ozone à iodure de potassium (KI), connu pour interférer faiblement avec les composés carbonylés (Helmig, 1997), a été installé en tête de ligne de prélèvement (figure II.15). Le débit moyen enregistré sur l'ensemble des cartouches DNPH au cours de la campagne a été de $1096 \pm 221 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

(2) Prélèvement sur cartouches multi-adsorbants

Le prélèvement d'aldéhydes de 6 à 11 atomes de carbone, des monoterpènes et des alcanes de 6 à 16 atomes de carbone a été réalisé selon la méthodologie développée dans les travaux de Detournay et al., 2011 reposant sur l'utilisation de tubes CarboTrap 202. Ces travaux ont permis d'identifier que la combinaison des adsorbants Carbopack B et C, composant les tubes CarboTrap 202 (i. e. les cartouches multi-adsorbants), était la plus adaptée pour le piégeage des COV allant de 5 à 16 atomes de carbone. Le prélèvement est réalisé sur 3 heures, à un débit de consigne de $0,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ correspondant à un échantillonnage de 36 L d'air. Pour éviter l'influence de l'ozone dans les lignes de prélèvement et sur les adsorbants, un scrubber MnO_2 (dioxyde de manganèse) a été placé en tête de ligne. En effet, il est nécessaire d'ajouter ce scrubber d'ozone du fait que Detournay et al., 2011 ont observé une perte de 90 à 95 % sur le prélèvement des aldéhydes et des terpènes ciblés (observation considérant le prélèvement d'un mélange étalon à 50 % d'humidité relative sans scrubber et en présence de 180 ppb d'ozone). Le débit moyen enregistré sur l'ensemble des cartouches au cours de la campagne a été de $211 \pm 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

En outre, les cartouches ont été conditionnées, pour désorber tout éventuel COV piégé dans les adsorbants lors d'une utilisation antérieure, en étant placées par série de 6 cartouches dans un four RTA (Régénérateur d'Adsorbant Thermique - TERA-Environnement) réglé à 350°C pendant au moins 24 h. De l'air zéro a balayé les tubes à un débit d'au moins $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ dépendant de la perte de charge spécifique à chaque cartouche à conditionner. Afin de vérifier la qualité de conditionnement des cartouches avant leur utilisation lors de la campagne intensive, des cartouches ont été vérifiées par analyse sur un GC-FID.

2.3.2 Mesure des COV C6-C16 par GC-FID

Les prélèvements de COV par cartouches multi-adsorbants ont été analysés par une chaîne analytique qui comportait un thermo-désorbeur, i.e. un ATD (TurboMatrix 650 « *Automatic Thermal Desorption* », Perkin-Elmer, Etats-Unis) et un GC-FID (Clarus 680, Perkin-Elmer).

(1) Transfert des COV du tube vers le piège par thermo-désorption

La thermo-désorption des COV piégés dans une cartouche est assurée par l'ATD afin de transférer les composés de la cartouche d'échantillonnage sur le piège du thermo-désorbeur. Après une purge d'1 min, une première étape consiste à désorber thermiquement les composés de la cartouche, i. e. en la chauffant à 350 °C, pour les transférer sur le piège « froid » maintenu à 10 °C où ils sont reconcentrés. Les composés désorbés sont emportés vers le piège, composé de Carboxen B, par le gaz vecteur (hélium) à un débit de 50 mL.min⁻¹. La quantité d'adsorbant dans le tube d'échantillonnage étant plus importante que dans le piège, l'inertie thermique est plus élevée. En conséquence, cette étape de désorption dure 15 min pour s'assurer d'un transfert optimal des composés. Une fois ce temps écoulé, le transfert des composés du piège à la colonne chromatographique a lieu en chauffant rapidement le piège (désorption dite « flash ») suivant un gradient de 40 °C.min⁻¹ jusqu'à atteindre 350 °C. Afin d'obtenir une séparation chromatographique de qualité, seule une partie des COV présents sur le piège est amené par le flux d'hélium à la colonne du GC via une ligne de transfert chauffée à 210 °C par l'application d'un ratio de split (1/5) en sortie de piège.

(2) Séparation et quantification par GC-FID

Le principe de cette technique de mesure de COV a été présenté en [section 2.1.1](#) de [ce chapitre](#). Par conséquent, seules les conditions opératoires du GC-FID sont discutées dans cette section. Placée dans un four, la colonne capillaire (CP-Sil-5CB) est soumise à une programmation de température afin d'optimiser la séparation des composés. Celui-ci démarre avec un palier de 35 °C, maintenu pendant 13 min, puis la température augmente suivant un gradient de 1 °C.min⁻¹ jusqu'à atteindre 135 °C. Puis, un nouveau gradient de température de 5 °C.min⁻¹ est appliqué jusqu'à 250 °C maintenu pendant 5 min. Les COV sont analysés par le FID pendant 141 min. Un cycle d'analyse dure au total 160 minutes.

(3) Analyse qualitative

Les composés ont été identifiés un par un du fait qu'il n'existait pas d'analyse qualitative effectuée au préalable sur la chaîne analytique utilisée. La température d'ébullition des composés hydrocarbonés a été utilisée comme paramètre d'identification, du fait que leur temps de rétention sur la colonne chromatographique apolaire est étroitement lié à cette température. Plus la température

d'ébullition du composé est faible, moins il sera retenu par la colonne, plus son temps de rétention sera faible. En outre, des cartouches multi-adsorbants dopées avec des solutions liquides de concentration connue de chacun des COV à qualifier ont été analysées pour obtenir les temps de rétention des COV d'intérêt (tableau II.7). Ces solutions ont été réalisées par gravimétrie. Chacune des solutions liquides des COV à identifier ont été diluées dans du méthanol. Ces solutions ont ensuite été vaporisées et transférées vers un tube adsorbant, en procédant à la vaporisation à une température de 200 °C et à un débit d'hélium d'au moins 15 mL.min⁻¹ (correspondant à une pression d'injecteur fixée à 6 bar), via une ligne de transfert chauffée à 200 °C. Les composés sont ainsi vaporisés en mode flash et sont transférés via cette ligne de transfert en silice désactivée jusqu'à la cartouche placée en mode adsorption en sortie d'une colonne. Ces cartouches ont été analysées dans les mêmes conditions que celles définies pour les échantillons d'air ambiant prélevés sur le terrain.

Le détecteur FID étant connu pour la stabilité de son signal dans le temps, l'identification des pics observés sur chaque chromatogramme s'est appuyée sur une comparaison régulière de leur temps de rétention avec ceux d'un chromatogramme de référence obtenu lors de l'analyse de solutions étalons d'espèces à renseigner.

(4) Analyse quantitative

Les masses (en ng) d'une espèce ciblée, qui ont été collectées sur les cartouches, s'obtiennent en convertissant les aires de pic détectées par le FID par le coefficient de réponse et en soustrayant les éventuelles valeurs détectées lors de l'analyse des mesures de blanc. Ces masses sont ensuite converties en concentrations en appliquant les volumes d'air prélevé lors de l'échantillonnage des cartouches. La quantification d'un COV identifié revient donc à appliquer la relation suivante :

$$[COV_i] = \frac{A_{i \text{ air ambiant}} - A_{i \text{ blanc}}}{k_i \times V_{\text{prélèvement}}} \frac{24}{M_i} \quad (\text{II. R8})$$

Avec $[COV_i]$ (ppb), la concentration en un composé piégé dans la cartouche, $A_{i \text{ air ambiant}}$ et $A_{i \text{ blanc}}$ (UA), les aires du pic du composé détecté dans les prélèvements et dans les mesures de blanc, k_i (UA.ng⁻¹), le coefficient de réponse du FID pour le composé considéré, $V_{\text{prélèvement}}$ (L), le volume d'air prélevé lors de l'échantillonnage de la cartouche et M_i (g.mol⁻¹), la masse molaire du COV quantifié.

Les coefficients de réponse des COV ciblés (tableau II.7) ont été déterminés au moyen de l'analyse d'une gamme d'étalons correspondant aux teneurs pouvant être attendues. L'utilisation d'un coefficient de réponse unique d'un composé, et ce pendant les 4 mois d'analyse des prélèvements, nécessite un contrôle permanent de la stabilité de la réponse du GC-FID. Ainsi, pour chaque composé ciblé, une carte de contrôle a été établie à partir des analyses des mesures d'étalon effectuées régulièrement (i.e. toutes les 20 mesures d'air ambiant) suivant la même méthodologie que celle de la

section 2.1.4 de ce chapitre. Dans la globalité, les coefficients de réponse du GC-FID ont été stables puisque les écarts calculés entre le coefficient de réponse initialement obtenu et ceux obtenus lors des différents contrôles n'excédaient pas $\pm 20\%$ comme l'illustre la figure II.17.

Tableau II.7 : Performances analytiques de la GC-FID utilisée pour les mesures indirectes de COV.

	Espèce	Temps de rétention (min)	Coefficient de réponse (UA/ng)	Teneurs dans les blancs (ppt)*	Limite de détection (ppt)*
Alcanes	Pentane	7,03	2886	5	2
	2-MethylPentane	10,55	4625	3	1
	Hexane	13,07	5582	2	1
	i-Octane	23,67	6085	1	1
	Heptane	25,37	6035	1	1
	Octane	41,55	5334	2	1
	Nonane	58,98	5394	2	1
	Décane	75,85	5157	1	1
	Undécane	91,75	5257	1	1
	Dodecane	106,66	5945	1	1
	Tridécane	118,42	5260	1	1
	Tétradécane	124,08	4138	1	<1
	Pentadécane	127,97	3980	1	<1
	Hexadécane	131,31	2945	1	<1
Aromatiques	Benzène	18,37	6710	18	1
	Toluène	33,60	7885	5	2
	Ethylbenzène	49,65	6101	2	1
	m-Xylène	51,15	6670	3	<1
	p-Xylène	51,34	6319	1	<1
	Styrène	54,16	6286	2	1
	o-Xylène	54,99	6640	1	1
	135-TMB	68,35	5832	1	1
	124-TMB	72,39	6251	1	1
123-TMB	76,55	5537	3	<1	
COVB	α -Pinène	64,12	3876	3	1
	Camphène	66,27	5832	1	1
	β -Pinène	70,80	1898	7	3
	Myrcène	72,70	3666	3	2
	3-Carène	76,20	6601	1	1
	α -Terpinène	77,20	6529	1	<1
	Limonène	79,26	6197	2	1
	γ -Terpinène	83,79	6529	1	<1
Nopinone	94,53	7283	<1	<1	
Aldéhydes	Hexanal	38,30	2138	6	3
	Heptanal	55,21	1590	9	4
	Benzaldéhyde	63,43	4217	3	2
	Octanal	72,55	3044	7	2
	Nonanal	88,97	1671	12	4
	Décanal	104,36	3704	7	2
	Undécanal	117,35	1618	4	2

* pour un volume de prélèvement de 36 L

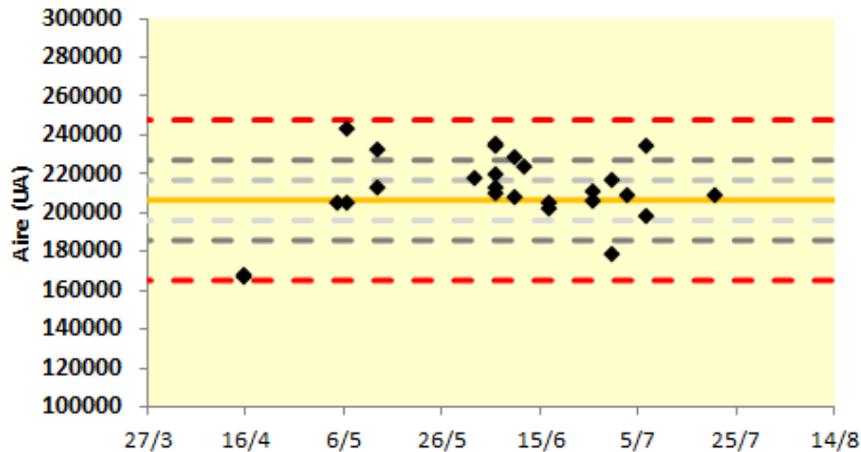


Figure II.17 : Carte de contrôle des aires du toluène lors de la mesure d'un étalon.

L'aire de référence est représentée par une ligne orange. Plusieurs intervalles sont également représentés sur ces cartes (en pointillé) : un écart de $\pm 5\%$ (en gris clair), un écart de $\pm 10\%$ (en gris foncé) et $\pm 20\%$ (en rouge) par rapport à l'aire de référence considérée.

(4) Limites de détection

Les limites de détection sont déterminées selon la distinction entre le signal et le bruit de fond considérant la relation :

$$LD_{COV_i} = 3 \frac{H_{BDF}}{H_{pic\ détecté}} \times \frac{A_{pic\ détecté}}{k_i \times V_{prélèvement}} \frac{24}{M_i} \quad (\text{II. R9})$$

Où LD_{COV_i} (ppb), est la limite de détection du FID pour le composé i , H_{BDF} ($UA \cdot s^{-1}$), est la hauteur du bruit de fond et $A_{pic\ détecté}$ (UA) et $H_{pic\ détecté}$ ($UA \cdot s^{-1}$), sont respectivement l'aire et la hauteur du plus petit pic détectable par cette méthode de mesure pour le composé i . Le [tableau II.7](#) indique les différentes limites de détection (en ppt) mesurées par le GC-FID. Ce système analytique a présenté des limites de détection toutes inférieures à 5 ppt.

2.3.3 Mesure des composés carbonylés par HPLC-UV

Les composés carbonylés piégés sur les cartouches DNPH ont été désorbés chimiquement puis séparés par HPLC et identifiés grâce à un détecteur UV. Les cartouches ont été analysées dans les 2 mois suivant leur prélèvement.

(1) Désorption chimique

La désorption chimique des composés piégés sur cartouche DNPH consiste en une élution des molécules de DNPH ayant réagi avec les espèces carbonylées en hydrazones par injection manuelle dans la cartouche de 3 mL d'acétonitrile à $1,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. L'éluât ainsi obtenu est pesé afin de mesurer avec précision le volume d'acétonitrile injecté. Un aliquote de $20 \mu\text{L}$ de l'éluât est injecté dans la chaîne analytique après avoir été filtré.

(2) Séparation et détection par HPLC-UV

L'HPLC est une technique séparative analytique reposant sur le partage des composés entre deux phases selon leur polarité : la phase mobile liquide et la phase stationnaire. Le chromatographe fonctionne en phase inverse ce qui revient à dire que la phase stationnaire est apolaire et la phase mobile est au contraire polaire.

La phase mobile assure la migration des composés dans la colonne jusqu'au détecteur UV. Il est souvent nécessaire de faire des mélanges de différents solvants pour obtenir la polarité souhaitée. En effet, dans notre cas, la phase est ternaire, i. e. constituée d'un mélange de 3 solvants qui sont, du plus polaire au moins polaire, l'eau, l'acétonitrile et le tétrahydrofurane (THF). Le chromatographe est muni de plusieurs voies permettant de faire varier les proportions des solvants en cours d'analyse. La composition de la phase mobile au cours d'un cycle d'analyse est illustrée en [figure II.18](#). Le mélange choisi rend la phase mobile de plus en plus apolaire et est optimisé pour la séparation des composés carbonylés ciblés. La phase mobile circule à un débit fixé à $1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et à une température de $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

La phase stationnaire retient les composés selon leur polarité. Composée de microparticules sphériques de silice de 3 à $40 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre, la phase stationnaire recouvre la colonne chromatographique (Restek ultra C_{18} 250 x 4,6 mm). Elle est rendue apolaire par la présence de chaînes alkyles linéaires de 18 atomes de carbone greffées aux particules. Les composés apolaires seront donc plus longtemps retenus par la colonne que les composés polaires, qui présenteront par conséquent des temps de rétention plus longs.

Elués les uns après les autres, les composés sont détectés en sortie de colonne par un détecteur UV à la longueur d'onde de 365 nm. Cette dernière est optimale pour la quantification des composés sous leur forme de dérivés phenylhydrazones du fait qu'ils absorbent le rayonnement UV. La concentration en ces dérivés est proportionnelle à la quantité de rayonnement absorbée d'après la loi de Beer-Lambert.

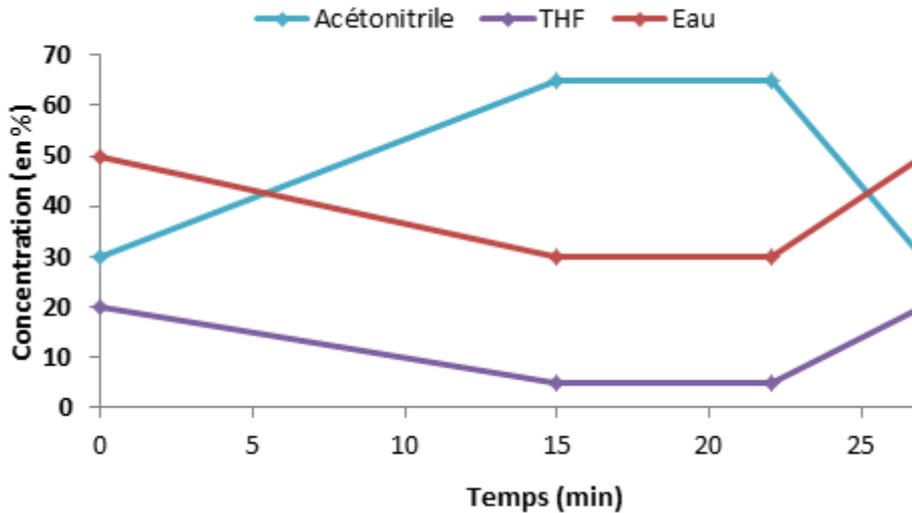


Figure II.18 : Composition de la phase mobile au cours d'un cycle d'analyse HPLC

(3) Analyses qualitative et quantitative

Une solution étalon SUPELCO commercialisée par Sigma Aldrich est utilisée afin d'identifier les composés carbonylés ciblés. Cette solution contient une dizaine de dérivés phénylhydrazones de composés carbonylés dont la concentration est connue et certifiée. L'identification d'un composé s'effectue par la connaissance de son temps de rétention obtenu sur un chromatogramme de référence.

Quant à la quantification, un coefficient de réponse, spécifique au moyen de mesure et au composé, permet de convertir une aire de pic en masse collectée sur la cartouche. Les coefficients de réponse des composés sont rassemblés dans le [tableau II.8](#) et ont été obtenus par l'analyse de plusieurs solutions étalons à différents degrés de dilution couvrant une gamme de concentrations susceptibles d'être rencontrées sur le terrain. Dès lors, la masse totale (en μg) d'un composé piégé sur un cartouche DNPH, quel que soit son mode d'utilisation, est déterminée selon l'[équation II.R10](#).

$$m_i = \frac{A_i}{k_i} \times \frac{1000 \times m_{\text{éluat}}}{\mu_{\text{éluat}}} \quad (\text{II. R10})$$

Avec A_i air ambient (UA), l'aire du pic du composé i présent dans l'éluât de la cartouche, $k_{\text{COV}_i}(\text{UA} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{L})$, le coefficient de réponse du détecteur UV pour ce composé, $m_{\text{éluat}}(\text{g})$, la masse pesée de l'éluât et $\mu_{\text{éluat}}(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$, la masse volumique de l'éluât approximée à celle de l'acétonitrile ($786 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Pour s'assurer de la stabilité des coefficients de réponse au cours des deux mois d'analyse, une solution Supelco a été analysée systématiquement au début de chaque journée d'analyse d'une série de cartouches. Une carte de contrôle a été établie pour chaque composé dont celle du formaldéhyde est présentée en [figure II.19](#). Les coefficients de réponse montrent une bonne stabilité au cours du temps. Toutefois, les coefficients de réponse du formaldéhyde sont plus élevés en fin d'analyse (12-15 mai

2015). Nous pensons que de l'acétonitrile a pu s'évaporer par le septum percé du vial de la solution Supelco expliquant une élévation des coefficients du fait des teneurs plus concentrées.

Tableau II.8 : Performances analytiques de l'HPLC-UV utilisé pour les mesures indirectes de COV.

Espèce	Coefficient de réponse (UA/ng)	Teneurs dans les blancs (ppt)*	Limites de détection (ppt)*
Formaldéhyde	461592	67	27
Acétaldéhyde	364318	70	14
Acétone	279547	31	14
Acroléine	349110	2	14
Propanal	285371	13	14
MVK	256470	1	9
Buténal	267364	Non détecté	9
MEK	197248	9	11
Méthacroléine	304986	Non détecté	9
i,n-Butanal	234557	2	14
Benzaldéhyde	181772	5	8
Glyoxal	271433	27	10
i-Pentanal	198012	2	12
n-Pentanal+o-Tolualdéhyde	183604	Non détecté	12
m,p-Tolualdéhyde	155584	Non détecté	8
Méthylglyoxal	193345	3	11
2,5-Diméthylbenzaldéhyde	145194	Non détecté	6
n-Hexanal	165198	3	8

* pour un volume de prélèvement de 270 L

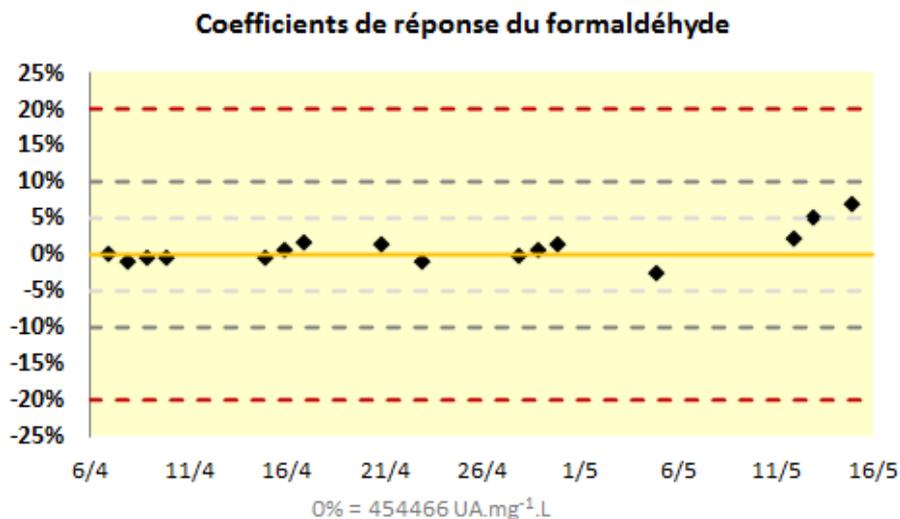


Figure II.19 : Carte de contrôle des aires du formaldéhyde lors de la mesure d'une solution Supelco. Le coefficient de réponse de référence est représenté par une ligne orange. Plusieurs intervalles sont également représentés sur ces cartes (en pointillé) : un écart de $\pm 5\%$ (en gris clair), un écart de $\pm 10\%$ (en gris foncé) et $\pm 20\%$ (en rouge) par rapport au coefficient de référence considéré.

En outre, les cartouches DNPH ont pu être contaminées jusqu'à qu'elles aient été analysées (transport, stockage, manipulation ...) c'est pourquoi nous avons effectué des mesures de blanc. Selon [Detournay, 2007](#), les cartouches de type Sep-PAK disposent des niveaux de contamination initiaux les plus bas. Cependant, ces niveaux de blanc peuvent varier d'un lot de fabrication à l'autre. Ainsi, 8 cartouches non prélevées du lot n°003334246 D, correspondant au lot utilisé pendant la campagne, ont été désorbées entre le 17 Février et le 26 Février 2015. Les cartouches vierges ont été analysées sur plusieurs jours, afin de vérifier qu'aucune contamination n'est eu lieu au cours du stockage des cartouches (concentrations indiquées dans le [tableau II.8](#)). Certaines des espèces ciblées ont présenté des teneurs dans les mesure de blanc allant jusqu'à 70 ppt (l'acétaldéhyde).

(4) Limites de détection

La limite de détection d'une composé i a été obtenue par l'analyse d'une ampoule Supelco étalon diluée jusqu'à atteindre des niveaux proches des limites de détection (rapport 1000) selon la relation suivante :

$$LD_{COV_i} = 3 \times \frac{H_{BDF}}{H_{COV}} \times [COV_i]_{\text{étalon dilué}} \quad (\text{II. R11})$$

Avec LD_{COV_i} (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), la limite de détection d'un composé i , H_{BDF} (mm), la hauteur du bruit de fond, H_{COV} (mm), la hauteur du pic du composé et $[COV]_{\text{étalon dilué}}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), la concentration en composé carbonyle présent dans l'étalon. Les limites de détection obtenues ([tableau II.8](#)) sont comprises entre 6 à 27 ppt dont les extrêmes correspondent à la limite de détection respective du 2,5-diméthylbenzaldéhyde et celle du formaldéhyde.

2.4 Intercomparaisons des méthodes de mesure

Afin de vérifier la cohérence entre les divers appareils de mesure déployés au cours de la campagne intensive, il est tout d'abord nécessaire d'intercomparer les concentrations de composés dits de recouvrement, du fait qu'ils ont été mesurés par plusieurs instruments analytiques. Cette étape préliminaire est un moyen de validation des mesures effectuées assurant par la suite une analyse fiable du jeu de données collecté.

2.4.1 Intercomparaisons des méthodes on-line (GC-FID et PTR-MS)

Les concentrations en benzène et en toluène ont été suivies au cours du mois de Mars 2015 à la fois par le GC-FID AirmoVOC et le PTR-MS, ce qui a permis de vérifier la cohérence entre ces deux appareils de mesure on-line. Les résultats d'intercomparaison des concentrations en ces espèces de recouvrement sont présentés en [figure II.20](#). Ces composés ont montré de bons coefficients de

détermination ($r^2 = 0,57$ and $0,62$ pour le benzène et le toluène, respectivement, considérant un nombre d'échantillons collectés d'air ambiant de $n = 1172$) mais aussi des pentes relativement proches de 1 ($0,93$ et $0,87$ pour le benzène et le toluène, respectivement) et des ordonnées à l'origine acceptables (33 ppt et 37 ppt pour le benzène et le toluène, respectivement) par rapport aux concentrations moyennes observées en Mars 2015 (concentration moyenne mesurée par GC-FID : 110 ppt et 49 ppt pour le benzène et le toluène, respectivement).

En outre, les mesures de benzène et de toluène obtenues par le GC-FID AirmoVOC ont été considérées lors de l'analyse du jeu de données de la campagne intensive présentée dans le **chapitre III**, malgré la meilleure résolution temporelle des mesures PTR-MS, par soucis de cohérence d'obtention des mesures entre les deux campagnes terrain. Cependant, bien que le GC-FID permette de mesurer l'isoprène au même titre que le PTR-MS, les concentrations en isoprène dans le jeu de données de la campagne intensive sont issues des mesures PTR-MS, du fait qu'il a présenté une meilleure sensibilité à ce composé en cette période de l'année.

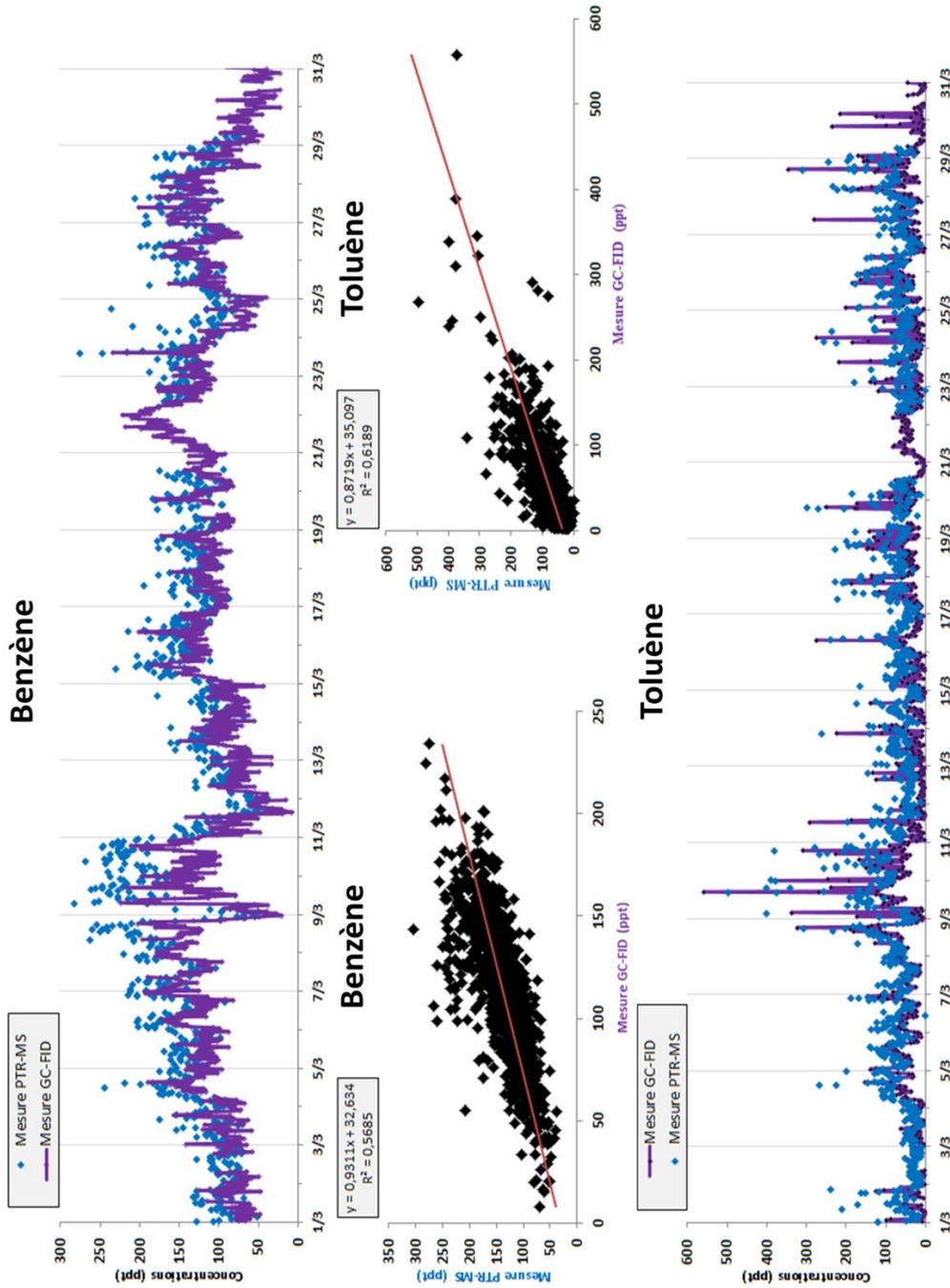


Figure II.20 : Intercomparaison des mesures GC-FID et PTR-MS du benzène et du toluène par comparaison des variations temporelles de leurs concentrations (en ppt) et par corrélation des concentrations.

Pour déterminer les régressions linéaires, les concentrations issues de mesures PTR-MS (en bleu) ont été moyennées sur 30 min pour concorder avec la résolution temporelle du GC-FID AirmoVOC (en violet)

2.4.2 Intercomparaisons des méthodes on-line et off-line

L' α -pinène et le β -pinène sont deux composés mesurés à la fois par méthodes on-line (GC-FID) et off-line (piégeage sur cartouches multi-adsorbants analysées à posteriori par GC-FID) ce qui permet d'intercomparer ces deux techniques de mesure. Par ailleurs, 3 COVO, l'acétaldéhyde, l'acétone et la MEK, sont également mesurés à la fois par le PTR-MS et par méthode off-line (cartouches DNPH analysées à posteriori par HPLC-UV).

Le temps d'échantillonnage est de 30 minutes pour le GC-FID en mode on-line, de 10 min pour le PTR-MS et de 3 heures pour les cartouches. En conséquence, les concentrations issues des mesures on-line ont été moyennées sur 3 h. De plus, les cartouches ont dû être transportées et stockées avant d'être analysées dans les 2 à 4 mois qui ont suivi leur prélèvement sur le terrain, ce qui doit être pris en compte dans les résultats d'intercomparaison présentés en [figures II.21 et II.22](#). En effet, cela a pu conduire à une sur-/sous-estimation des concentrations suivant l'évolution des échantillons d'air prélevés au cours du temps (e. g. contamination/dégradation des prélèvements). A titre d'exemple, une diminution de la masse de limonène de l'ordre de 20 % a été constatée par [Ait-Helal, 2013](#) après 3 mois de conservation de cartouches multi-adsorbants, dopées avec une solution étalon de 20 ng, par rapport à la même masse de limonène piégée sur des tubes analysés directement après leur dopage.

En [figure II.21](#), l' α -pinène a montré un meilleur coefficient de détermination que le β -pinène ($r^2 = 0,69$ et $0,47$ pour l' α -pinène et le β -pinène, respectivement, considérant un nombre d'échantillons collectés d'air ambiant de $n = 204$) ainsi qu'une pente plus proche de 1 (1,08 pour l' α -pinène et 0,67 pour le β -pinène). Par conséquent, les mesures d' α -pinène et de β -pinène obtenues par l'analyseur AirmoVOC ont été considérées lors de l'analyse du jeu de données de la campagne intensive présentée dans les [chapitres III et IV](#), du fait de la résolution temporelle et des performances analytiques, notamment pour le β -pinène, des mesures on-line. En outre, les concentrations de la somme de sept monoterpènes collectés par les cartouches multi-adsorbants ont également été comparées aux concentrations en monoterpènes non-spéciés détectés à m/z 137 par le PTR-MS en [figure II.21](#). Dans l'ensemble, la même dynamique d'évolution temporelle est respectée par les deux appareils de mesure et une gamme consistante de teneurs en monoterpènes a été obtenue ($r^2 = 0,73$ – pente = 0,79). Cette comparaison permet de s'assurer d'une bonne représentativité des concentrations des sept monoterpènes qui seront utilisées pour analyser la spéciation des monoterpènes observée en Mars 2015 à la station CAO ([chapitre IV - section 2.3.1](#)).

En [figure II.22](#), les COVO ont également montré de bons coefficients de détermination ($r^2 = 0,81$, $0,90$ et $0,84$ pour l'acétaldéhyde, l'acétone et la MEK, respectivement) mais aussi des pentes proches de 1 (1,16, 0,87 and 1,04 pour l'acétaldéhyde, l'acétone et la MEK, respectivement) et des ordonnées à l'origine relativement faibles (77 ppt pour l'acétaldéhyde, 86 ppt pour l'acétone et 9 ppt pour la MEK) par rapport aux concentrations moyennes (461 ppt, 1146 ppt et 225 ppt pour

l'acétaldéhyde, l'acétone et la MEK, respectivement). En outre, les concentrations en ces COVO prises en compte dans le jeu de données de la campagne intensive proviennent des mesures PTR-MS, compte tenu de sa meilleure résolution temporelle par rapport à celle de la technique off-line.

Il est à noter qu'aucun scrubber d'ozone n'a été appliqué aux instruments de mesures on-line. Un scrubber d'ozone permet d'éviter toute réaction d'ozonolyse des composés détectés. En revanche, différents scrubbers d'ozone ont été installés en tête de ligne des prélèvements sur cartouches (cf. [figure II.6](#)) selon les recommandations de [Detournay et al., 2011](#). La cohérence entre les mesures on-line et off-line, en termes de gamme de concentrations et de variation, permet également d'assurer une interférence limitée liée à la réaction de COV avec l'ozone des résultats provenant des mesures on-line au cours de la campagne d'observation.

En guise de conclusion à l'ensemble de ces résultats d'intercomparaison, le bon recouvrement des différentes techniques de mesure de COV, à la fois on-line et off-line, mais aussi les contrôles de stabilité de la réponse des instruments réalisés fréquemment et la méthode de détermination des incertitudes associées aux mesures collectées permet de s'assurer d'obtenir finalement une bonne robustesse des jeux de données collectés lors des deux campagnes terrain.

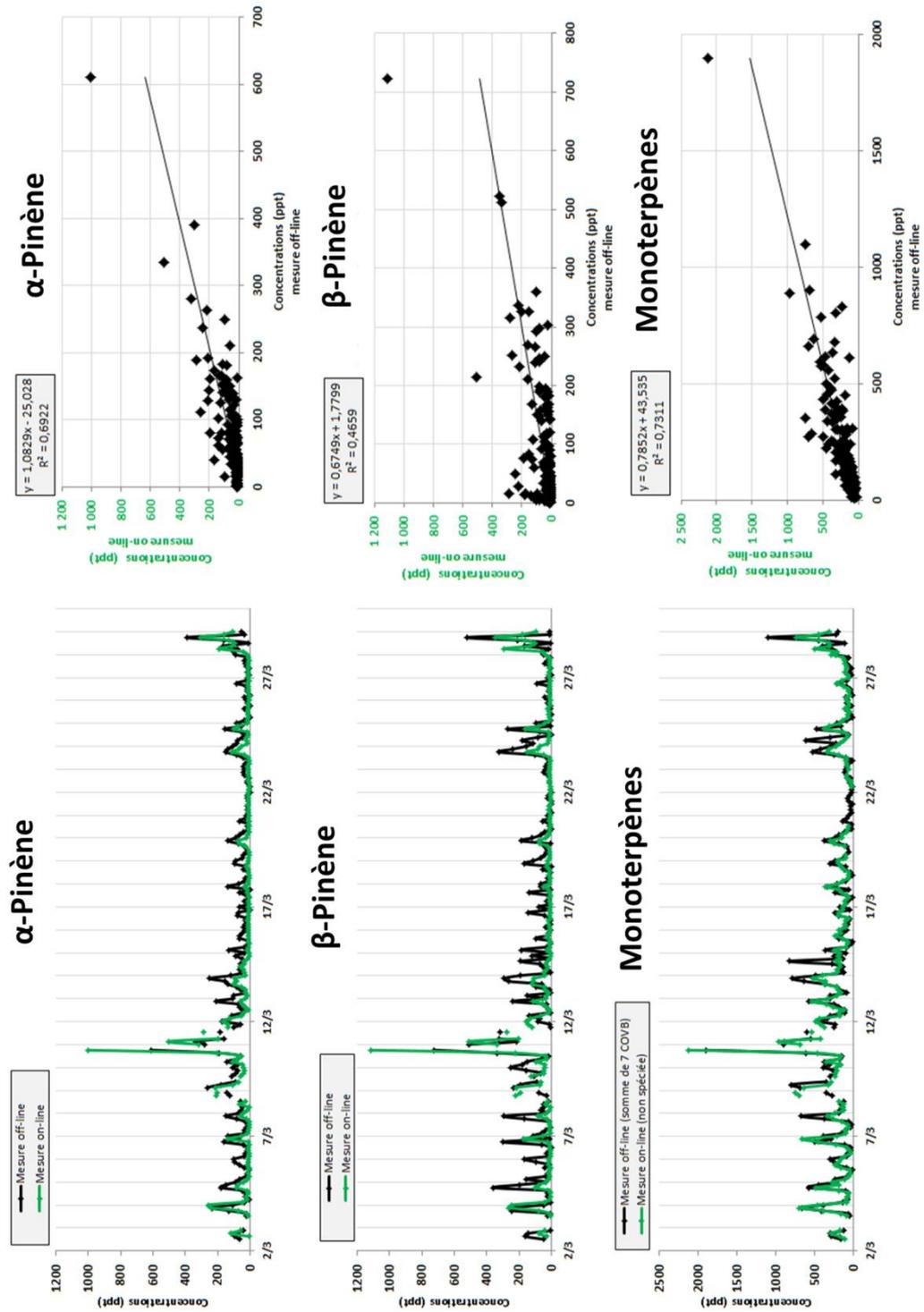


Figure II.21 : Intercomparaison des mesures on-line et off-line d’α-pinène, de β-pinène et de la somme de monoterpènes par comparaison des variations temporelles de leurs concentrations (en ppt) et par corrélation des concentrations.

Pour déterminer les régressions linéaires, les concentrations issues de mesures on-line (i. e. GC-FID pour α-pinène et β-pinène et PTR-MS pour la somme des monoterpènes) (en vert) ont été moyennées sur 3h afin de concorder avec la résolution temporelle des mesures off-line (en noir).

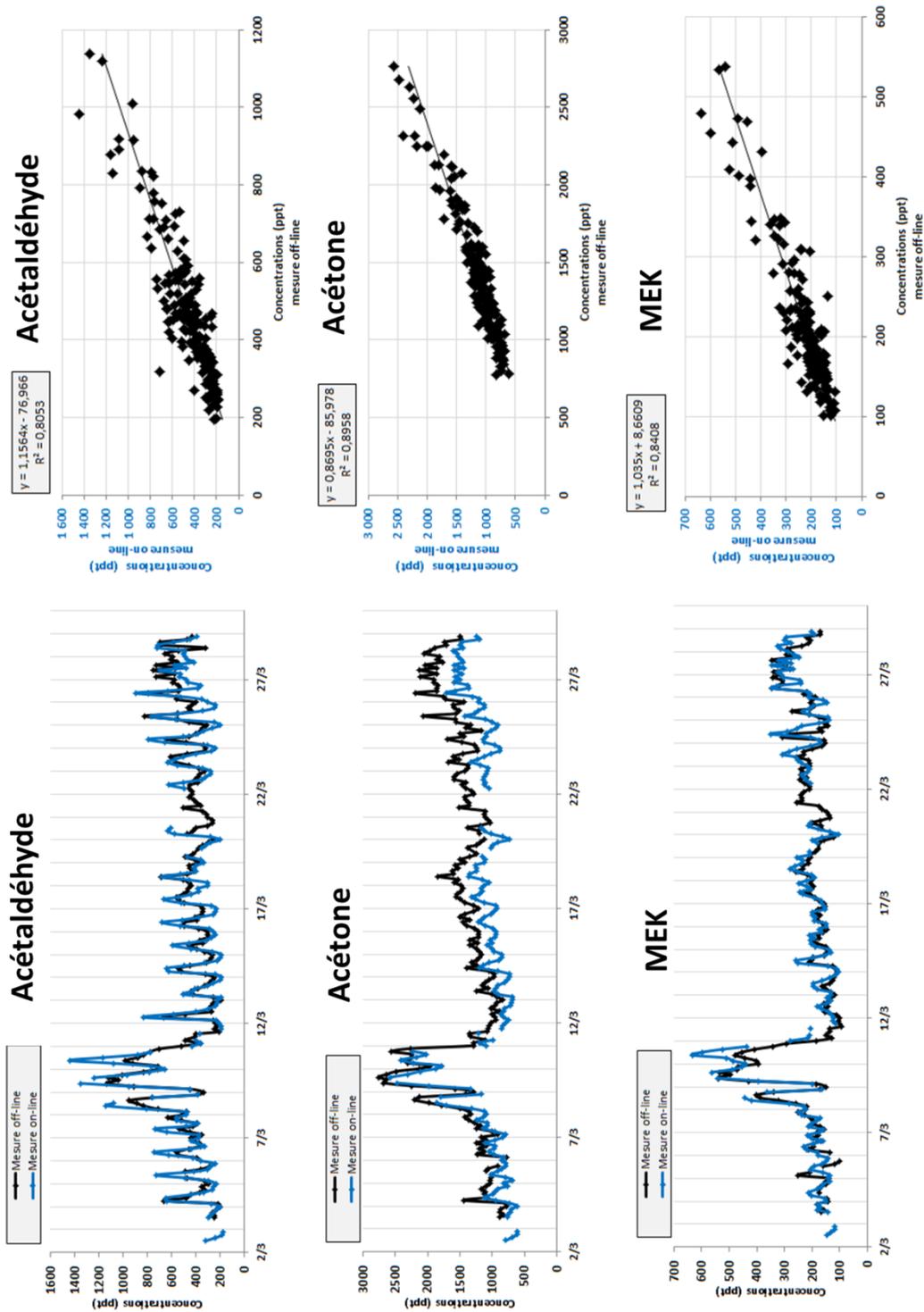


Figure II.22 : Intercomparaison des mesures on-line et off-line d'acétaldéhyde, d'acétone et de MEK par comparaison des variations temporelles de leurs concentrations (en ppt) et par corrélation des concentrations.

Pour déterminer les régressions linéaires, les concentrations issues de mesures on-line (i. e. PTR-MS) (en bleu) ont été moyennées sur 3h afin de concorder avec la résolution temporelle des mesures off-line (en noir).

3. Etude du devenir des COV : mise en lien avec les mesures d'aérosols

La mesure de COV n'est pas suffisante pour répondre aux différents objectifs de ces travaux de thèse. La caractérisation de ces composés s'appuie effectivement sur un certain nombre d'autres polluants, parmi lesquels la matière particulaire.

Les mesures de matière organique particulaire couplées à celles de composés organiques en phase gazeuse apparaissent indispensables pour l'étude de leur lien (partie 3 du chapitre III). Depuis le début de l'année 2015, l'équipe du CyI fournit des observations en temps réel des principaux composants clés des particules ultrafines non réfractaires (i. e. NR-PM₁) mesurées au moyen d'un Q-ACSM (« *Quadrupole Aerosol Chemical Speciation Monitor* » - Aerodyne Research Inc., Billerica, Massachusetts, Etats-Unis). L'implication des COV dans les processus de formation de nouvelles particules sera également étudiée (section 2 du chapitre IV). La détection des événements de formation de nouvelles particules, ainsi que leur caractérisation, ont nécessité le déploiement d'un ensemble d'instruments au cours de la campagne intensive de 2015 géré par l'équipe du LaMP (Laboratoire de Météorologie Physique). Etant donné que nous n'avons pas pris part au suivi et aux traitements de données de ces instruments, seul leur principe de mesure est présenté au cours de cette section.

3.1 Caractérisation chimique des particules ultrafines en temps réel

L'ACSM permet d'analyser la composition chimique des PM₁ non-réfractaires, i. e. les composants qui ont une température de volatilisation inférieure à 600°C : sulfate (SO₄²⁻), nitrate (NO₃⁻), chlorure (Cl⁻), ammonium (NH₄⁺) et le carbone organique (Docherty et al., 2015). L'ACSM a été développé sur la base d'un AMS (« *Aerosol Mass Spectrometer* », Aerodyne Research Inc.) afin de permettre de le faire fonctionner en continu sur de longues périodes, le rendant ainsi idéal pour les réseaux d'observation. Ainsi, l'ACSM est plus compact et moins coûteux que l'AMS, au détriment d'une sensibilité et d'une résolution temporelle plus faible.

Suivant le schéma de fonctionnement de l'ACSM présenté en figure II.23, nous pouvons voir qu'il est constitué de quatre parties principales. Tout d'abord, une lentille aérodynamique focalise le flux de particules ce qui permet de collecter l'intégralité des particules entre 150 et 450 nm et une part (> 50%) de celles dans la gamme de 75-650 nm (Liu et al., 2007). L'air ambiant est prélevé à travers un orifice critique de 100 µm induisant un débit de 85 mL.min⁻¹ au niveau de l'injection. Ensuite, les particules sont dirigées vers un système de vaporisation/ionisation. Dans la chambre à vide de l'ACSM, les particules viennent s'impacter à 70 eV sur un cylindre en tungstène chauffé à 600 °C. Les particules non-réfractaires sont alors immédiatement vaporisées puis protonisées et fragmentées du fait de l'impact électronique. Les fragments ainsi obtenus sont ensuite séparés par un quadripôle

(RGA, « *Residual Gas Analyzer* », Pfeiffer Vacuum Prisma Plus) en fonction de leur ratio masse/charge (m/z). Finalement, la détection s'effectue par la mesure de signal électrique de groupements de fragments arrivant sur le détecteur permettant de constituer des spectres de masse de m/z allant de 10 à 150 amu. En outre, la chambre de détection dispose d'une source interne de calibration, consistant à une source diffusive de naphthalène (figure II.23). Le pic parent de naphthalène (m/z 128) ainsi que ses fragments (m/z 102, 76, 62 et 51) fournissent une référence interne pour la calibration du rapport m/z et la détermination de l'efficacité de transmission des ions (RIT, « *Relative Ion Transmission* ») dans le quadripôle.

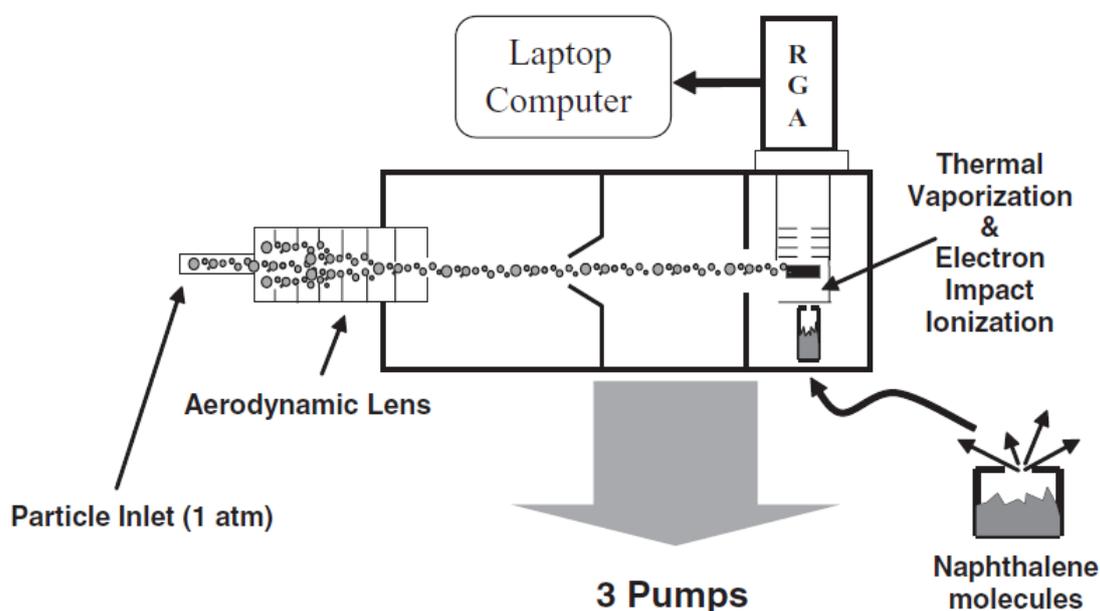


Figure II.23 : Schéma de l'ASCM (Ng et al., 2011)

A ce stade, aucune spéciation chimique n'est possible, car le quadripôle ne sépare pas les fragments suivant leur nature. Il est alors nécessaire d'avoir recours à une table de fragmentation pour remonter aux signaux relatifs aux espèces chimiques (Allan et al., 2004). Le tableau II.9 présente, pour chaque espèce chimique, les fragments majeurs détectés par l'ASCM. La figure II.24 illustre visuellement l'attribution des m/z balayés par l'ASCM à chaque composante de la matière particulaire. La méthode de quantification de ces espèces en concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) est décrite par Ng et al., 2011 et les performances analytiques de cet instrument sont discutées par Petit et al., 2015.

Tableau II.9 : Fragments majeurs de l'eau et des composants de la matière particulaire (Allan et al., 2004)

Groupe d'espèces	Formule	Fragments majeurs	m/z (amu)
Eau	H ₂ O	H ₂ O ⁺ , HO ⁺ , O ⁺	18, 17, 16
Ammonium	NH ₄ ⁺	NH ₂ ⁺ , NH ⁺	16, 15
Nitrate	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁺ , NO ⁺	46, 30
Sulfate	SO ₄ ²⁻	SO ₂ ⁺ , SO ⁺	64, 48
Matière organique (oxygénée)	C _n H _m O _y	CO ₂ ⁺ , C ₂ H ₃ O ⁺	44, 43
Matière organique (hydrogénée)	C _n H _m	C _n H _m ⁺	41, 43, 55, 57

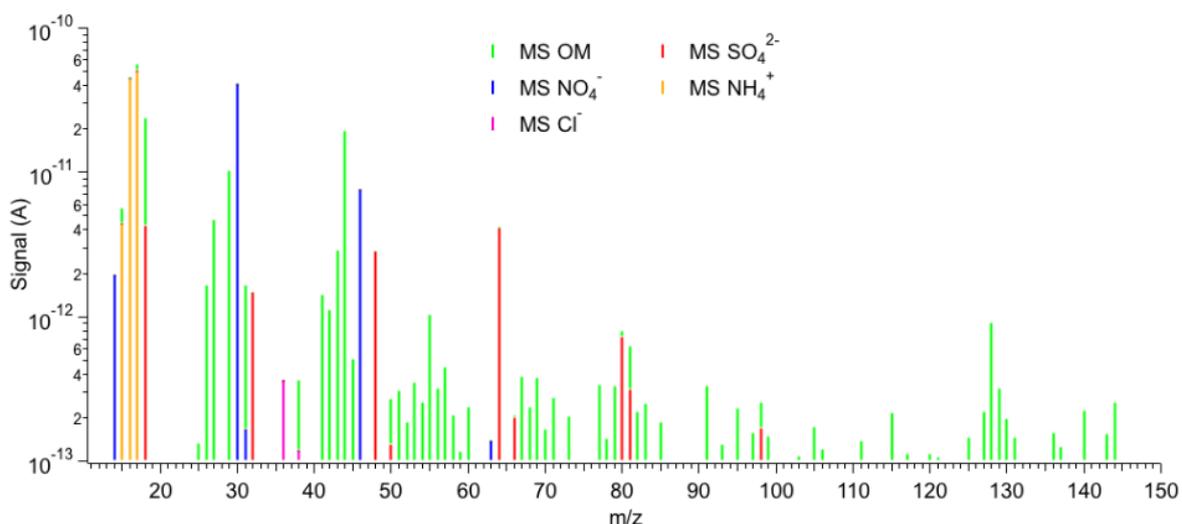


Figure II.24 : Représentation des fragments de masse détectés par l'ACSM et leur répartition suivant les espèces chimiques (Petit, 2014)

3.2 Mesure de la distribution granulométrique des particules

3.2.1 Méthode de mesure « électrostatique »

L'analyse de la distribution granulométrique (i. e. évolution temporelle de la concentration en fonction du diamètre) des particules est essentielle pour pouvoir identifier la formation de nouvelles particules atmosphériques (Dal Maso et al., 2005; Kulmala et al., 2004). Deux instruments basés sur cette méthode de mesure électrostatique ont été déployés lors de la campagne intensive : un DMPS (DMPS TSI 3080 – « *a custom-made Differential Mobility Particle Sizers* » - Villani et al., 2008) et un NAIS (« *Neutra Air Ion Spectrometer* »). La méthode de mesure électrostatique permet une sélection des particules à partir de leur mobilité électrique grâce à l'utilisation d'un DMA (« *Differential Mobility Analyzer* ») cylindrique.

(1) Principe de sélection de particules d'un DMA :

Un DMA cylindrique est constitué de deux cylindres concentriques entre lesquels est établi un champ électrique radial (schéma en [figure II.25](#)). Les particules chargées sont dirigées vers le DMA au moyen d'un gaz vecteur et elles vont s'y déplacer du fait de la tension appliquée par l'électrode centrale. La sélection et le comptage de ces particules se déterminent alors en fonction de la distance x_{dep} qu'elles vont parcourir dans le DMA qui dépend à la fois du débit d'air introduit (Q), de la géométrie du DMA (i. e. r_{int} et r_{ext} , les rayons intérieur et extérieur des cylindres, respectivement), à la tension U appliquée et à la mobilité des particules (Z), elle-même dépendante de la taille (d_p) et de la charge ($n.e$) des particules ([équation II.12](#)). Plus la particule dispose d'une mobilité ionique dans le DMA importante, plus elle parcourra une distance importante.

$$Z = \frac{n.e. \times C_c}{3\pi \times \eta \times d_p} = \frac{Q \times \ln\left(\frac{r_{ext}}{r_{int}}\right)}{2\pi \times U \times x_{dep}} \quad (\text{II. R12})$$

Où C_c est le facteur de Cunningham et η est la viscosité dynamique de l'air.

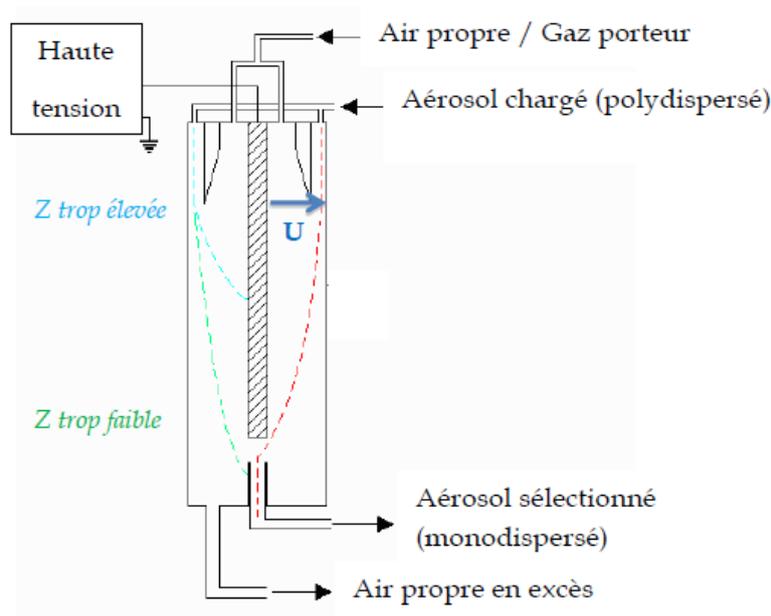


Figure II.25 : Schéma de fonctionnement d'un DMA cylindrique

(2) Distribution des particules chargées (NAIS)

La distribution des particules suivant leur mobilité ionique a été suivie au cours de la campagne intensive au moyen d'un NAIS. Cet instrument a été développé sur la base d'un AIS (« *Air Ion Spectrometer* », Aired Ltd, Estonie - [Mirme et al., 2007](#); [Mirme and Mirme, 2013](#)). L'AIS permet de mesurer les distributions en taille des particules chargées de diamètre inférieure à 3 nm alors que le

NAIS prend également en considération les particules neutres (Manninen et al., 2011). Comme l'indique son schéma de fonctionnement (figure II.26), le NAIS est composé en trois parties :

- Une source ionisante : les particules sont chargées positivement et négativement grâce à un courant d'ions produit par la décharge d'un chargeur corona.
- Deux DMA cylindriques, indépendants et disposés en parallèle, permettent de classifier simultanément les particules positives dans le premier DMA et celles négatives dans le second, suivant leur mobilité ionique. Quatre tensions différentes, maintenues constantes lors d'un cycle de mesure, sont appliquées le long du cylindre intérieur de chaque DMA. Leur cylindre extérieur est divisé en 21 canaux de mesure afin de permettre l'échantillonnage simultané de plusieurs mobilités électriques.
- Grâce à un champ électrique radial, les particules présentes dans l'un des cylindres intérieurs sont conduites vers l'un de ces canaux de mesure où un électromètre mesure le courant induit par les ions.

L'intervalle de mobilités électriques échantillonnées dans le NAIS s'étend de 3,2 à 0,0013 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, correspondant à des diamètres de Milikan entre 0,8 nm et 42 nm.

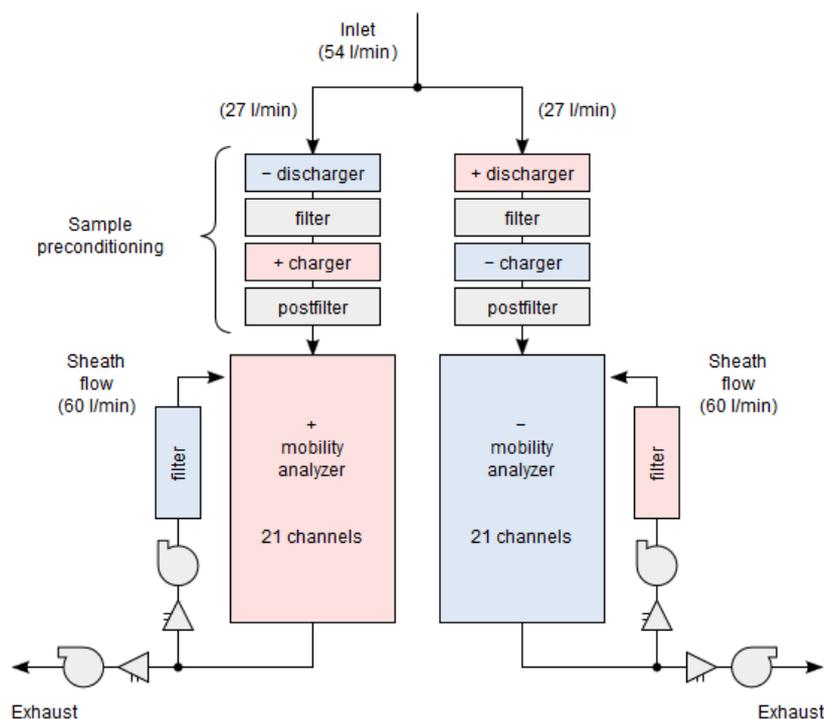


Figure II.26 : Schéma de fonctionnement d'un NAIS (Mirme and Mirme, 2013)

(3) Distribution des particules en équilibre de charge (DMPS)

La distribution granulométrique des particules de diamètre compris entre 20 et 200 nm, du 8 au 11 Mars, et entre 10 et 250 nm, du 12 au 27 Mars, a été mesurée en continu à une résolution

temporelle de 460 s au moyen d'un DMPS. Similairement au NAIS, le DMPS est constitué de trois parties :

- Les particules sont conduites vers un chargeur bipolaire où les particules chargées naturellement vont capter des charges venant contrebalancer leur charge naturelle. Les particules sont amenées de cette manière à l'équilibre de charge.
- Ensuite, un DMA permet de les classifier suivant leur mobilité ionique. Dans le cas du DMPS, la tension appliquée est la même tout le long du DMA contrairement au NAIS. Par conséquent, la tension appliquée varie en fonction du temps pour permettre l'échantillonnage successif de différentes mobilités électriques.
- Un compteur électronique (CPC : « *Condensation Particle Counter* », TSI modèle 3010) permet de quantifier le courant induit par les particules. Afin qu'elles soient détectables, les particules sont grossies en taille dans une atmosphère saturée en butanol.

3.2.2 Mesure par condensation de la distribution en taille des particules (PSM)

Les concentrations totales en nombre de particules de diamètre supérieur à 1 nm ont été mesurées avec un PSM (« *Particle-Size Magnifier* », Airmodus A09, [Vanhanen et al., 2011](#)). Pour y parvenir, le PSM utilise la méthode de mesure par condensation qui consiste en un grossissement des particules par condensation d'une vapeur à leur surface. Pour activer les particules à échantillonner, le diéthylène glycol (DEG) est utilisé comme fluide de travail, du fait de sa tension de surface élevée et de sa faible pression de vapeur saturante, à un débit fixé à 1 litre standard par minute. Le principe de mesure du PSM (illustré en [figure II.27](#)) repose sur l'acheminement d'un flux d'air échantillonné dans un saturateur où il va être amené à être mélangé rapidement avec la vapeur condensable (le DEG). Le flux résultant est ensuite amené dans une chambre permettant la croissance de l'aérosol puis les particules sont finalement amenées au CPS assurant leur comptage.

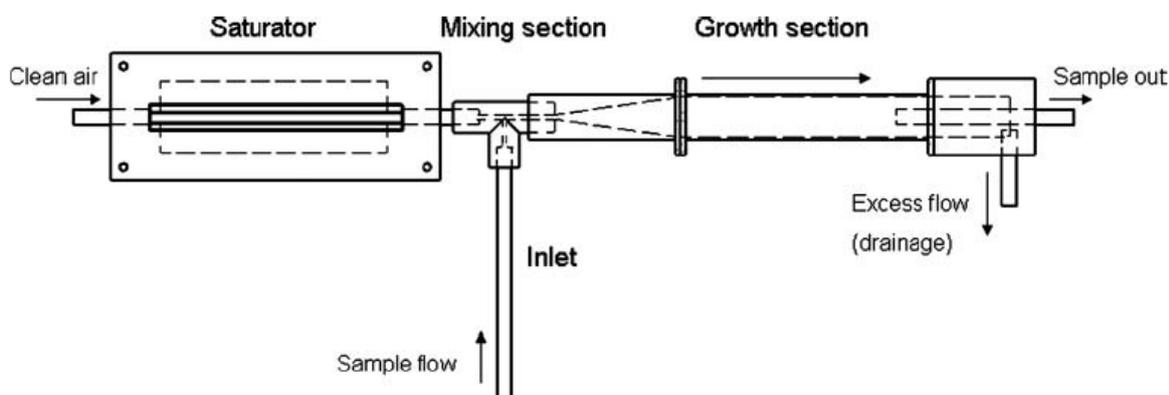


Figure II.27 : Schéma de fonctionnement d'un PSM ([Vanhanen et al., 2011](#))

4. Conclusions du chapitre II

La stratégie expérimentale développée pour répondre aux objectifs de ce travail de thèse conjugue mesures sur le terrain (par le déploiement de chaînes analytiques mobiles) et analyses en laboratoire (par le prélèvement d'échantillons d'air sur le terrain et leurs analyses en différé au laboratoire) de composés organiques gazeux et de la matière particulaire. En outre, deux stratégies de mesures de COV ont été envisagées reposant sur au total cinq techniques de mesure différentes. Concernant mon implication personnelle dans ces mesures de COV, j'ai pris part à l'ensemble des étapes nécessaires à la constitution des deux bases de données, allant du déploiement des instruments sur le terrain et la participation aux campagnes de mesure jusqu'à l'analyse, la validation et la valorisation des données. La première année de thèse a été en conséquence essentiellement consacrée à l'organisation, la préparation, la réalisation et le suivi des mesures de COV conduites à la station CAO.

(1) Mise en place des campagnes de mesure :

Dans le cadre de la campagne d'observation, nous avons envisagé la mesure des COV primaires par des analyseurs GC-FID pendant au moins un an afin de récolter une base de données conséquente pour évaluer les variations des teneurs de COV à différentes échelles de temps. La campagne d'observation a été enclenchée lors des premiers mois de thèse, i. e. en Janvier 2015. J'ai participé à une première mission qui a permis d'installer deux GC-FID, les analyseurs ChromaTrap et AirmoVOC, assurant la mesure toutes les 30 minutes de la concentration d'une vingtaine de COV, à savoir des hydrocarbures de 2 à 8 atomes de carbone et des composés biogéniques de 5 à 10 atomes de carbone. Puis, j'ai effectué leur suivi quotidien à distance via le logiciel TeamViewer afin de vérifier le bon fonctionnement des analyseurs, mais aussi de transférer les chromatogrammes, de détecter rapidement les anomalies (paramètres visibles sur l'interface ou indications sauvegardées dans l'historique des erreurs), de stopper ou de relancer une mesure, de synchroniser les GC-FID, et de déclencher une intervention in-situ si nécessaire suite à l'occurrence d'un dysfonctionnement (tels qu'une panne due à une coupure de courant ou un problème d'alimentation en air ou en hydrogène). De plus, il était un outil essentiel pour accompagner l'intervenant local du CyI au cours de son intervention sur les analyseurs. En effet, il m'offrait la possibilité de visualiser des chromatogrammes en cours d'analyse ce qui me permettait de valider en temps réel les cycles de mesure d'étalon et ceux de mesure d'air zéro. Les taux de fonctionnement et le nombre de chromatogrammes obtenus sont illustrées en [figure II.28](#). Ainsi, une base de données conséquente de 30 000 observations a été collectée lors de la campagne d'observation permettant de couvrir au moins 297 jours sur un total de 424 jours et offrant des conditions idéales notamment pour caractériser la variation saisonnière des concentrations en COV (présentée et discutée dans le [chapitre V](#)).

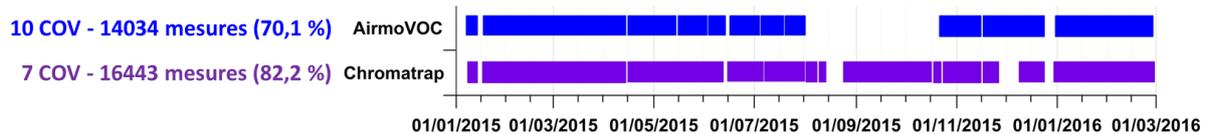


Figure II.28 : Recouvrement temporel des mesures de COV lors de la campagne d'observation. Pour chaque GC-FID déployé, le nombre de COV détecté et le nombre de données récoltées lors de la campagne terrain sont indiqués. Les taux de fonctionnement ont été calculés en considérant 424 jours.

Dans le cadre de la campagne intensive de Mars 2015, le déploiement d'instruments analytiques complémentaires aux GC-FID a permis de mesurer plus de 60 COV afin d'étudier plus en détails les processus photochimiques, la nature et l'intensité des sources influençant le site et leur contribution à la formation d'aérosols. La campagne intensive a eu lieu deux mois après le lancement de celle d'observation, i. e. en Mars 2015. J'ai assuré la mesure de COV effectuée via un PTR-MS qui a été déployé dans le but en autres de mesurer des composés oxygénés légers et des COVB de 5 à 10 atomes de carbone. En complément, j'ai réalisé l'ensemble des prélèvements des échantillons d'air ambiant sur cartouches d'adsorbant. Ces échantillons ont été prélevés sur le terrain toutes les 3 heures et collectés à la fois sur cartouches multi-adsorbants et sur cartouches DNPH. Les mesures off-line nécessitaient une présence quotidienne sur le site afin d'intervenir sur l'échantillonneur lors du changement des tubes et des cartouches et du lancement de la nouvelle séquence de prélèvement. En raison de 8 prélèvements par support d'adsorbants réalisés quotidiennement, ce sont finalement plus de 400 échantillons d'air qui ont été récoltés et que j'ai analysé en laboratoire dans les 4 mois qui ont suivi la campagne intensive. Les techniques d'analyse (HPLC-UV et GC-FID) ont permis d'aboutir à une identification et une quantification idéales des composés présents dans les échantillons d'air collectés. La base de données collectées lors de cette campagne comprend environ 7000 observations (figure II.29) et les mesures off-line ont été utilisées pour étudier plus en détails les sources à l'origine des concentrations en COV observées à Chypre (chapitre III) et leur devenir (chapitres III et IV).

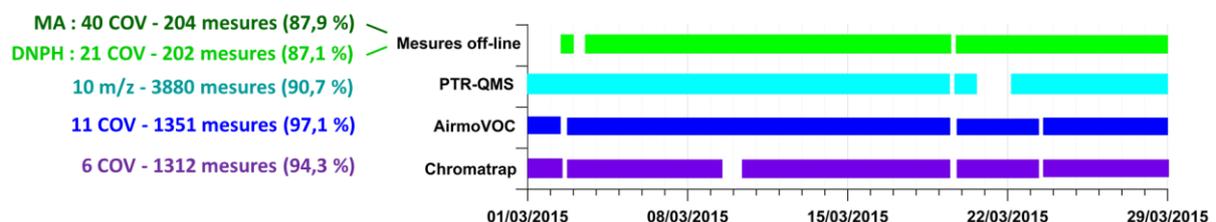


Figure II.29 : Recouvrement temporel des mesures on-line et off-line (MA : cartouches multi-adsorbants et DNPH : cartouches DNPH) de COV lors de la campagne intensive. Pour chaque GC-FID déployé, le nombre de COV détecté et le nombre de données récoltées lors de la campagne terrain sont indiqués. Les taux de fonctionnement ont été calculés en considérant 29 jours.

(2) Aspect analytique et constitution des bases de données :

Une première étape de traitement de données des chromatogrammes (obtenus par les GC-FID ou l'HPLC-UV) a consisté à identifier les composés détectés dans les échantillons d'air analysés par l'utilisation des temps de rétention relatifs d'un chromatogramme de référence issus de la mesure d'étalon. Ensuite, j'ai intégré manuellement l'ensemble des chromatogrammes obtenus au cours des deux campagnes de terrain, ce qui représente plus de 30000 chromatogrammes pour la campagne d'observation pour 17 COV identifiés et 406 chromatogrammes issus des analyses des cartouches d'adsorbant pour une soixantaine de COV identifiés. Quant au PTR-MS, j'ai eu recours à une table d'identification pour associer des signaux relatifs aux COV d'intérêt. Les concentrations en une espèce, mesurées par l'un des 5 analyseurs, s'obtiennent en convertissant la réponse de l'analyseur, pour l'espèce, au moyen d'un coefficient de réponse, propre à l'analyseur et à l'espèce, et en soustrayant les éventuelles teneurs détectées lors de l'analyse des mesures de blanc. J'ai obtenu les coefficients de réponse des composés par l'analyse de mesures de standards.

Pour chacune des techniques de mesure, un programme d'assurance qualité appuie la validation des bases de données. Nous avons vérifié que les méthodes étaient répétables au moyen de cartes de contrôle permettant de visualiser l'évolution dans le temps des coefficients de réponse, et que les limites de détection étaient suffisamment faibles pour la mesure de niveaux de concentrations en COV dans l'air ambiant. Pour assurer une analyse objective des résultats, j'ai réalisé une détermination des incertitudes pour chacune des méthodes de mesure on-line. Les incertitudes associées aux mesures off-line ont été quantifiées dans le cadre des travaux de thèse d'[Ait-Helal, 2013](#). Pour s'assurer de la cohérence entre l'ensemble des techniques de mesure déployées, j'ai effectué des intercomparaisons des concentrations des espèces de recouvrement. En général, les mesures de ces espèces de recouvrement ont montré de très bonnes cohérences quelle que soit la technique de mesure considérée (dynamique et gamme de concentrations). Finalement, cette démarche analytique nous a assurée d'obtenir une bonne robustesse des jeux de données collectés lors des deux campagnes terrain dont les résultats scientifiques sont décrits dans les **3 chapitres suivants**.

CHAPITRE III :

Caractérisation des déterminants de la variabilité des COV observés à Chypre

Ce chapitre vise à présenter les outils à notre disposition pour caractériser les déterminants de la concentration en polluants organiques gazeux en région méditerranéenne orientale et leur application aux observations de la campagne intensive menée en Mars 2015 à la station CAO.

L'identification des sources de COV repose sur l'application d'un modèle mathématique sources-récepteur du type PMF (« *Positive Matrix Factorization* ») ([partie 1](#)). Ce modèle permet d'établir des relations entre les concentrations mesurées sur un site récepteur et les profils d'émissions des sources, en se focalisant sur le comportement des espèces. Pour évaluer l'origine géographique des COV, différentes approches méthodologiques ont également été envisagées ([partie 2](#)). Elles visent à fournir une représentation spatiale des sources de COV afin d'identifier des zones potentielles d'émissions de COV à la fois locales et plus lointaines (i. e. régionales).

La [partie 3](#) vise à présenter l'étude des déterminants (sources et origines) qui régissent la variabilité des concentrations en COV observées en Mars 2015 au site récepteur représentatif de la pollution impactant la région méditerranéenne orientale. Cette analyse s'appuie sur des données météorologiques (température, ...) ou encore des teneurs à la fois de composés gazeux (CO, NO_x) et particulaires (OM, BC). Nous initions en [section 3.4.2](#) la discussion sur l'implication des COV dans les processus de formation des aérosols secondaires qui est complétée dans le [chapitre IV](#). La valorisation des résultats présentés dans cette partie a conduit à la publication d'un article scientifique ([Debevec et al., 2017](#)) dans le journal « *Atmospheric Chemistry and Physics* » (ACP) en Septembre 2017. Nous avons fait le choix de conserver cette étude telle qu'elle a été publiée c'est pourquoi elle figure en anglais. Le supplément d'information a été en majeure partie introduit dans le corps du texte pour une meilleure lisibilité de cette étude. Les numérotations des figures, à la fois de l'article et du supplément d'information associé, et des sections ont été modifiées par soucis d'harmonisation.

Sommaire du Chapitre III :

1. Identification des sources de COV par application d'un modèle sources-récepteur	131
1.1 Principe d'un modèle source récepteur.....	131
1.2 Application d'un modèle sources-récepteur (PMF) à des observations de COV sur un site récepteur de fond	132
1.2.1 Choix du modèle sources-récepteur	132
1.2.2 Résolution du principe fondamental par le modèle PMF v.5.0.....	135
1.2.3 Préparation des données d'entrée.....	135
1.2.4 Choix de la solution optimale	137
1.2.5 Robustesse de la solution optimale	139
2. Etude de l'origine géographique des sources de COV	140
2.1 Rose de vent.....	141
2.2 Orientation des sources de COV suivant les analyses CPF.....	141
2.3 Origines régionales des masses d'air.....	143
2.4 Zones régionales potentielles d'émissions de sources de COV suivant les analyses CF	145
3. Origin and variability in volatile organic compounds observed at an Eastern Mediterranean background site (Cyprus)	147
3.1 Introduction.....	148
3.2 Material and Methods	149
3.2.1 Sampling site.....	149
3.2.2 Experimental Set-up.....	149
3.2.3 Identification and contribution of major sources of VOCs	152
3.2.4 Geographical origins of VOCs.....	154
3.3 Results	154
3.3.1 Air mass origin and meteorological conditions	154
3.3.2 Atmospheric background conditions.....	156
3.3.3 VOCs mixing ratios	159
3.3.4 VOCs variabilities.....	162
3.3.5 Source apportionment of VOCs	165
3.4 Discussions.....	178
3.4.1 Comparisons with VOCs measurements conducted in Mediterranean	178
3.4.2 Exploring the potential of VOCs in secondary organic aerosols formation.....	180
4. Conclusions du chapitre III.....	189

1. Identification des sources de COV par application d'un modèle sources-récepteur

Nous avons vu au cours du [chapitre I](#) que de nombreux paramètres d'influence, intervenant à différentes échelles de temps et d'espace, ont un impact notable sur les concentrations en COV et leur composition en un lieu à un instant donné. Afin de mieux comprendre le comportement des COV d'intérêt ([section 1.2](#) du [chapitre II](#)), il semble tout d'abord nécessaire de relier les concentrations observées sur le site récepteur aux sources de COV qui les ont engendrées.

1.1 Principe d'un modèle sources-récepteur

L'approche sources-récepteur est une méthode statistique d'identification et de quantification de l'importance relative de sources majeures de polluants atmosphériques. Elle se focalise principalement sur le comportement des polluants (i. e. leur mesure) en un site dit récepteur, contrairement aux modèles de chimie-transport qui se concentrent plutôt sur les processus de transport, de dilution et de transformations entre la source et le site récepteur considéré ([Hopke, 2003](#)). Un site est dit récepteur du fait qu'il reçoit différentes masses d'air chargées en polluants émis par diverses sources proches ou plus ou moins éloignées. Les modèles sources-récepteur sont rétrospectifs dans le sens où ils modélisent une situation passée.

Le principe fondamental d'un modèle sources-récepteur repose sur celui de la conservation supposée de la masse et des espèces entre les sources de polluants et leur observation au site récepteur. L'analyse du bilan de matière peut être utilisée pour identifier « p » sources de polluants dans l'atmosphère et déterminer leurs contributions à la masse totale de COV mesurée au site récepteur. Pour que le modèle soit appliqué dans des conditions optimales, il est nécessaire de disposer d'une base de données importante comprenant « m » observations (i. e., mesures d'échantillons d'air prélevés) de « n » espèces chimiques. Le principe peut se résumer de la manière suivante :

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{jk} \times f_{ki} + e_{ij} = c_{ij} + e_{ij} \quad (\text{III.R1})$$

Où x_{ij} (exprimé en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) est la concentration mesurée en une espèce i dans un échantillon j , g_{jk} ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) est la contribution de la source k pour l'échantillon d'air j , f_{ki} est la fraction massique de l'espèce i pour la source k , p est le nombre de facteurs (attribués à des signatures de sources) et e_{ij} ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) est la valeur résiduelle, soit la différence entre la concentration mesurée (x_{ij}) et celle reconstruite/expliquée par le modèle ($c_{ij} - \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

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

- les résultats modélisés doivent être des plus fidèles aux mesures renseignées ($e_{ij} \rightarrow 0$) ;
- les compositions des sources prédites ne peuvent être négatives ($f_{ki} \geq 0$) ;
- les contributions des sources prédites ne peuvent être négatives ($g_{ki} \geq 0$) ;
- la somme des contributions de chaque source doit être inférieure ou égale à la masse totale mesurée.

1.2 Application d'un modèle sources-récepteur (PMF) à des concentrations en COV sur un site récepteur de fond

1.2.1 Choix du modèle sources-récepteur

Visant tous à résoudre l'équation III.R1, un large choix de modèles sources-récepteur est appliqué usuellement à des mesures de COV (figure III.1). L'une des principales différences entre ces modèles est le degré de connaissance requis sur les sources avant l'application de tout modèle statistique d'identification des sources.

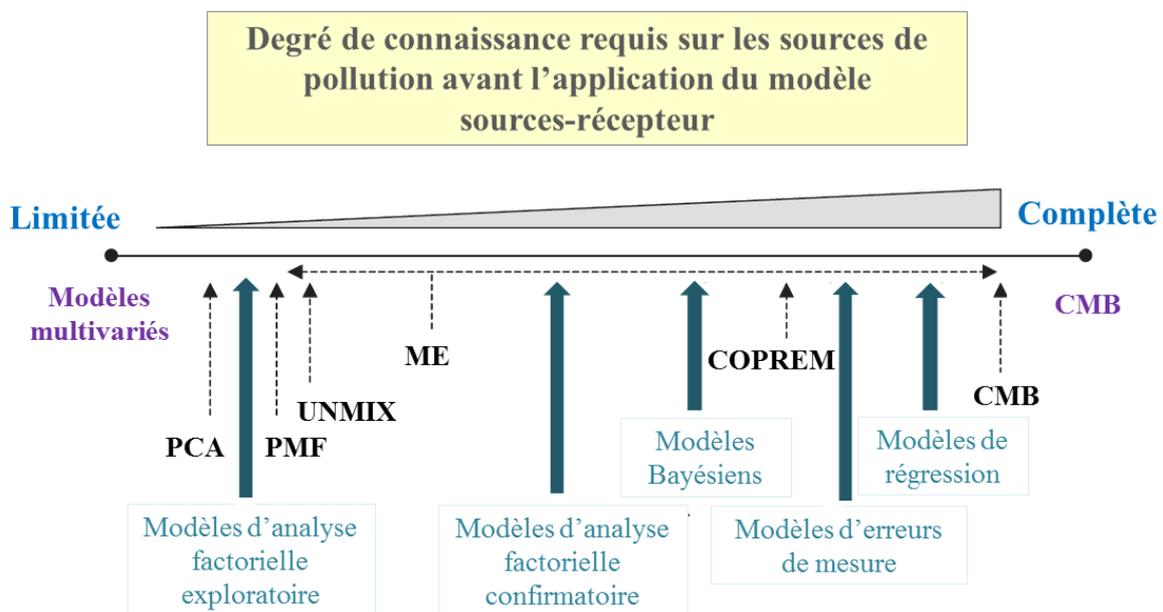


Figure III.1 : Les différents modèles sources-récepteur applicables en fonction de la connaissance préalable des sources d'émissions (adapté de Viana et al., 2008a). Les approches des modèles sont présentés par des flèches bleues et les modèles statistiques sont indiqués par des flèches en pointillée.

Certains de ces modèles nécessitent une bonne connaissance au préalable des profils d'émissions des sources (f_{ki} représentant la répartition de la part de chaque espèce au sein de chaque facteur). La seule inconnue restant à déterminer s'avère donc être de caractériser les contributions de chaque source (g_{jk}). Le modèle CMB (« *Chemical Mass Balance* ») utilise le principe de la variance effective par les moindres carrés. Ce modèle a été utilisé à plusieurs reprises pour l'étude d'observations de COV en des zones urbaines ou influencées (e. g. [Badol et al., 2008](#); [Hellén et al., 2003](#); [Latella et al., 2005](#); [Na and Pyo Kim, 2007](#); [Song et al., 2008](#)). Dans notre cas d'étude de mesures de COV sur un site de fond, nous n'avons aucune connaissance a priori des sources c'est pourquoi ce modèle n'a pu être envisagé. De plus, ce modèle suppose une stabilité des profils d'émissions des sources, i. e. que la composition d'une source ne varie pas entre son lieu d'émission et son observation au site récepteur, et il n'est donc pas adapté à l'étude de sources de polluants d'origines secondaires (e. g. les COVO - [Viana et al., 2008a](#)).

Parmi les modèles qui ne nécessitent aucune connaissance des sources d'émissions des polluants (les modèles multivariés – [figure III.1](#)), le modèle PCA (« *Principal Component Analysis* » – [Blifford and Meeker, 1967](#)) a été largement utilisé comme une méthode d'analyse factorielle statistique capable de dégager les principaux profils de sources. Son approche repose sur le regroupement des composés qui tendent à être statistiquement associés du fait qu'ils sont corrélés entre eux. Le modèle PCA a été utilisé dans un bon nombre d'études portant sur des mesures de COV (e. g. [Edwards et al., 2001](#); [Guo et al., 2007](#); [Wang et al., 2000](#)). Ce modèle présente la particularité qu'aucune contrainte de non-négativité n'est appliquée à la fois aux profils de sources et à leurs contributions ce qui peut induire des résultats dénués de sens physique ([Viana et al., 2008b](#)). Il ne permet pas de distinguer ni des sources covariantes géographiquement et temporellement, ni des sources présentant des profils relativement similaires et il ne paraît donc pas adapté à une application à des mesures réalisées sur un site récepteur de fond influencé par des masses d'air d'origines variées.

Pour surmonter les limites du modèle ACP, l'approche UNMIX a été développée ([Henry, 1997, 2003](#)) et a été utilisée dans un bon nombre de travaux portant sur les COV (e. g. [Hellén et al., 2003](#); [Patokoski et al., 2013](#); [Stojić et al., 2015](#)). Il nécessite que l'utilisateur indique au préalable le nombre de facteurs souhaités et un traceur spécifique à chacune des sources ciblées. Le modèle UNMIX est agrémenté d'une méthode de transformation qui permet d'imposer des contraintes physiques à la solution proposée par le modèle telles que la non-négativité des profils de sources et de leurs contributions. Néanmoins, Il n'est pas possible de pondérer les données d'entrée, en qualifiant les mesures de chacune des espèces ciblées par leurs incertitudes associées ([Norris et al., 2014](#)). En conséquence, ce modèle présente l'inconvénient d'être sensible aux observations de valeurs extrêmes, pouvant alors orienter les résultats de l'analyse en faveur de ces observations malgré qu'elles soient peu représentatives, et il a tendance à ignorer les observations de faibles concentrations. Le modèle

UNMIX peut également s'avérer sensible à une espèce présentant une variabilité marquée et aura tendance à lui attribuer une source mono-espèce (Miller et al., 2002).

Des études comparatives ont montré que le modèle PMF (« *Positive Matrix Factorization* » - (Paatero, 1997; Paatero and Tapper, 1994), est le plus à même d'identifier finement les sources et leurs contributions (Jorquera and Rappenglück, 2004). Le modèle PMF a été usuellement appliqué à des mesures de COV réalisées en des zones urbaines (e. g. Baudic et al., 2016; Brown et al., 2007; Gaimoz et al., 2011; Latella et al., 2005; Salameh et al., 2016; Yuan et al., 2012) et plus récemment aussi en des zones rurales ou à des sites d'observation de pollution de fond (Lanz et al., 2008; Leuchner et al., 2015; Michoud et al., 2017; Sauvage et al., 2009; Vlasenko et al., 2009). Il fut même appliqué à des bases de données intégrant des mesures de COVO (Baudic et al., 2016; Bon et al., 2011; Gaimoz et al., 2011; Michoud et al., 2017; Shim et al., 2007; Vlasenko et al., 2009; Yuan et al., 2012). En alternative à l'analyse factorielle, le modèle PMF est une technique de régression multivariée respectant le principe de non-négativité des profils de source et de leurs contributions. Il se révèle être moins sensible aux valeurs atypiques, parfois observés sur un site de fond, du fait qu'il tient compte de la qualité des données d'entrée au moyen de leur pondération possible par les incertitudes de mesures.

Dans le cadre de ces travaux, les profils de source et leurs contributions aux mesures de COV observées à la station CAO ont été recherchés par l'application du modèle PMF v.5.0 développé par l'agence EPA (« *United States Environmental Protection Agency* ») (résultats présentés dans la partie 3.3 de ce chapitre) et selon les recommandations du guide d'utilisation de Norris et al., 2014.

Néanmoins, les modèles de type sources-récepteur supposent que les polluants ne subissent aucune réaction chimique durant leur transport de la source au site d'observation. Le principe de conservation des masses peut ne pas être vérifié compte tenu de la réactivité propre aux COV mesurés, d'autant plus à un site de fond (section 1.3 du chapitre I). Yuan et al., 2012 ont montré que la photochimie joue un rôle essentiel lors de l'interprétation des résultats PMF. Si la photochimie prend plus d'importance dans l'interprétation des résultats PMF que les différences de profils d'émissions des sources, le modèle PMF peut finir par proposer une solution distribuant les polluants au sein des facteurs selon leur temps de résidence dans l'atmosphère au lieu de les distinguer selon la spécificité de chacun des profils de source. Par conséquent, chaque facteur ne peut être attribué exclusivement à une catégorie de source, notamment en sites de fond. Même si certains des facteurs peuvent être directement liés aux profils d'émissions, ils doivent être plutôt interprétés en tant que profils vieilliss de plusieurs sources appartenant à des catégories similaires de sources (Sauvage et al., 2009). Finalement, l'application de la PMF permet d'identifier des facteurs covariants de COV qui sont représentatifs à la fois de sources primaires locales ou éloignées mais aussi des processus d'oxydation des COV induits lors de leur transport jusqu'au site d'observation où elles ont été observées (Michoud et al., 2017).

1.2.2 Résolution du principe fondamental par le modèle PMF v.5.0

Les données d'entrée relatives aux COV peuvent être regroupées pour former une matrice X de n espèces par m observations. Celle-ci peut être décomposée en un produit vectoriel de deux matrices, la matrice G des contributions des p sources ($p \times m$) et la matrice F des profils chimiques des sources ($p \times n$) et de la matrice résiduelle E (la partie non expliquée par le modèle - $m \times n$). Le modèle PMF peut être alors écrit sous la forme matricielle suivante :

$$X = GF + E \quad (\text{III.R2})$$

En raison du grand nombre d'inconnues qu'il contient, le système d'équations présenté ci-dessus possède une infinité de solutions. Par conséquent, le modèle PMF vise à minimiser les éléments constitutifs de la matrice résiduelle E selon la fonction $Q(E)$ (équation III.R3) en explorant de manière exhaustive cette infinité de solutions. La solution (F, G) est obtenue itérativement en utilisant la méthode des moindres carrés contrainte et en deux temps. Tout d'abord, la fonction $Q(E)$ est minimisée à G fixée et F déterminée par les moindres carrés, puis, $Q(E)$ est à nouveau minimisée à G déterminée par les moindres carrés suivant la matrice F obtenue à l'étape précédente, et ainsi de suite. Le processus itératif s'arrête lorsque $Q(E)$ a convergé vers une valeur optimale (i. e. minimale).

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right)^2 \quad (\text{III.R3})$$

Avec s_{ij} (en $\mu\text{g m}^{-3}$), l'incertitude élargie associée à la concentration en une espèce i mesurée dans un échantillon d'air j (constituant de la matrice S). Différentes fonctions Q peuvent être définies par le modèle PMF ou être calculées par l'opérateur : Q_{vraie} prenant en compte toutes les données, Q_{robuste} calculée en excluant les valeurs jugées aberrantes (i. e. les données présentant des résidus normés (e_{ij}/s_{ij}) supérieures à ± 4) et $Q_{\text{théorique}}$ définie selon l'équation III.R4 (Paatero et al., 2002) :

$$Q_{\text{théorique}} = n \times m - p (n + m) \quad (\text{III.R4})$$

1.2.3 Préparation des données d'entrée

Le modèle PMF v.5.0 requiert donc deux fichiers d'entrée (les matrices X et S). Dans le cas de l'étude des mesures de la campagne intensive, la matrice des observations X comprend 1179 mesures directes de COV d'intérêt réalisées entre le 1^{er} et le 29 Mars 2015 à la station CAO. Le jeu de données comportait une vingtaine de COV (ou de groupes de COV) repartis en 9 familles de composés : des alcanes (éthane, propane, i-butane, n-butane, i-pentane, n-pentane et 2-methylpentane), un alcène (éthylène), un alcyne (acétylène), un diène (m/z 69 : isoprène), des terpènes (pinènes : somme de α -pinène et β -pinène), des composés aromatiques (benzène, toluène, m/z 107 : somme de éthylbenzène et de m,p,o-xylènes), un alcool (m/z 33 : méthanol), des composés carbonylés (m/z 45 : acétaldéhyde, m/z 59 : acétone, m/z 71 : MVK+MACR et m/z 73 : MEK) et un composé nitrile (m/z 42 : acétonitrile).

En outre, la matrice des incertitudes S comportait les incertitudes élargies qui ont été déterminées selon les méthodes présentées en sections 2.1.4 et 2.2.4 du chapitre II.

L'analyse d'un jeu de données par le modèle statistique PMF requiert une préparation minutieuse des données d'entrée. Les données manquantes et les concentrations inférieures à la limite de détection ont été substituées selon l'équation III.R5, du fait qu'aucune donnée manquante n'est tolérée par le modèle PMF (Hopke, 2000) :

$$x_{ij} = \begin{cases} x_{ij}, & \text{si } x_{ij} \geq DL_i \\ \frac{DL_i}{2}, & \text{si } x_{ij} < DL_i \\ \bar{x}_i, & \text{si } x_{ij} \text{ manquant} \\ \sum_{i=1}^n x_{ij}, & \text{pour } x_{TVOC,j} \end{cases} \quad (\text{III.R5})$$

Avec DL_i et \bar{x}_i , respectivement la limite de détection et la concentration moyenne géométrique de l'espèce i considérée. TVOC a été définie dans le modèle PMF v. 5.0 en tant que variable totale (Norris et al., 2014) et correspond à la somme des n espèces composant le jeu de données initial. Dans le cas des mesures en mode on-line des COV réalisées lors de la campagne intensive, la proportion de données remplacées a été estimée entre moins d'1 % (notamment pour les composés avec des niveaux de fond élevés) et jusqu'à 20 %, exceptés pour les pinènes et le 2-methylpentane (26 et 48 %, respectivement) du fait de leurs concentrations fréquemment inférieures à leur limite de détection respective. Pour éviter que les facteurs identifiés par le modèle soient sensibles aux valeurs remplacées, elles ont été surévaluées en augmentant les incertitudes (Polissar et al., 1998; Reff et al., 2007) selon l'équation III.R6 :

$$s_{ij} = \begin{cases} 2 \times u(x_{ij}) + \frac{DL_i}{3}, & \text{si } x_{ij} \geq DL_i \\ 5 \times \frac{DL_i}{6}, & \text{si } x_{ij} < DL_i \\ 4 \times \bar{x}_i, & \text{si } x_{ij} \text{ manquant} \\ \sqrt{\sum_{i=1}^n s_{ij}^2}, & \text{pour } s_{TVOC,j} \end{cases} \quad (\text{III.R6})$$

Avec $u(x_{ij})$ l'incertitude totale associée à la concentration en une espèce i dans un échantillon d'air j . L'incertitude associée aux concentrations en TVOC est celle combinant les incertitudes de chacune des espèces ciblées (cf. annexe C – équation C.R7).

Les incertitudes d'une espèce peuvent être également réévaluées en fonction de la qualité générale des données d'un composé jugée selon sa valeur de rapport S/N (« signal-to-noise » - Paatero and Hopke, 2003). Dans la version 5.0 du modèle PMF de l'EPA, les ratios S/N s'obtiennent de la manière suivante (Norris et al., 2014) :

$$\left(\frac{S}{N}\right)_i = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m d_{ij} \quad \text{avec } d_{ij} = \begin{cases} \left(\frac{x_{ij} - s_{ij}}{s_{ij}}\right), & \text{si } x_{ij} > s_{ij} \\ 0, & \text{si } x_{ij} < s_{ij} \end{cases} \quad (\text{III.R7})$$

Où d_{ij} est la différence relative entre la concentration en une espèce i dans un échantillon j et son incertitude. Seules les concentrations qui excèdent leurs incertitudes associées contribuent au calcul de la valeur du ratio S/N . Selon les recommandations de [Norris et al., 2014](#), un S/N de 1 correspond à une espèce avec des observations en moyenne deux fois supérieures aux incertitudes et indique donc que les données de cette espèce sont de bonne qualité. Dans le cas de ces travaux de thèse, la qualité du jeu de données a été évaluée de la manière suivante:

$$\begin{cases} \left(\frac{S}{N}\right)_i \geq 1.2, & \text{qualité catégorisée "forte" (i.e. variable inchangée)} \\ 1 < \left(\frac{S}{N}\right)_i < 1.2, & \text{qualité "faible" (variable surévaluée)} \\ \left(\frac{S}{N}\right)_i \leq 1, & \text{qualité "mauvaise" (variable exclue)} \end{cases} \quad (\text{III.R8})$$

Dans le but de minimiser le poids d'espèces présentant des concentrations de mauvaise qualité, le PMF autorise de déclarer des espèces de qualité « faible » ([Paatero and Hopke, 2003](#)) et il est préconiser de tripler leurs incertitudes, initialement définies selon l'équation III.R7. Dans le cas du PMF appliqué au jeu de données collectées lors de la campagne intensive, deux espèces ont été surévaluées (2-méthylpentane et m107) compte tenu de leurs incertitudes. En outre, il peut même être choisi d'exclure des espèces ayant des S/N trop faibles (i. e. $S/N \leq 1$ selon l'équation III.R7), ce qui explique pourquoi le propène ne figure pas dans le jeu de données de la campagne intensive utilisé dans l'analyse factorielle.

1.2.4 Choix de la solution optimale

Par principe, le modèle PMF ne nécessite pas, pour être appliqué, de connaissances a priori sur le nombre et la nature des sources qui impactent le site récepteur. Le nombre optimal de facteurs interprétables (p) est laissé à la libre appréciation de l'utilisateur et repose ainsi sur une certaine part de subjectivité. Dans un premier temps, le choix de la solution retenue parmi des solutions PMF de 2 à 10 facteurs s'appuie sur l'analyse de paramètres exploratoires qui sont les suivants :

- Les variations respectives de Q_{vraie} et de $Q_{\text{théorique}}$ en fonction du nombre de facteurs. Plus le nombre de facteurs est important, plus Q_{vraie} diminue et tend à être inférieure à $Q_{\text{théorique}}$. Dès lors que Q_{vraie} devient inférieure à $Q_{\text{théorique}}$ pour une solution composée de p facteurs, l'utilisateur oriente son choix vers une solution de $p-1$ à $p+1$ facteurs.
- Les variations de IM et de IS (« *Maximum Individual Column Mean* » et « *Maximum Individual Column Standard Deviation* », respectivement - définies en équations III.R9 et

III.R10) en fonction du nombre de facteurs. Similairement aux variations des fonctions Q, une rupture de pente significative d'IM et/ou d'IS entre des solutions de p-1 et de p facteurs oriente l'utilisateur sur son choix optimal de facteurs.

- La variation du ratio moyen des contributions totales modélisées et des concentrations totales mesurées de la masse totale de COV observée sur le site récepteur ($r^2(\text{TVOC})$) en fonction du nombre de facteurs. Plus le nombre de facteurs est important, plus $r^2(\text{TVOC})$ tend à être élevé. Une augmentation significative de $r^2(\text{TVOC})$ entre deux solutions constituées de p-1 et de p facteurs est un élément à prendre en considération lors du choix du nombre optimal de facteurs.
- La solution optimale doit également montrer une distribution des valeurs de résidus symétrique et une majeure partie des résidus doit être comprise entre ± 2 et être supérieure à 0,3.

$$IM = \max \left(\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right) \text{ parmi } i = [1, \dots, n] \quad (\text{III.R9})$$

$$IS = \max \left(\sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m \left[\frac{e_{ij}}{s_{ij}} - \left(\frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right) \right]^2} \right) \text{ parmi } i = [1, \dots, n] \quad (\text{III.R10})$$

Une fois que l'utilisateur oriente son choix vers une solution constituée de p facteurs, la représentativité des facteurs des solutions de p-1 à p+1 facteurs est tout de même étudiée, de manière à regarder le regroupement ou la déclinaison des facteurs des trois solutions. Plus le nombre de facteurs est élevé, plus la solution est statistiquement stable (i. e. Q_{vraie} faible) mais moins les facteurs ont de sens au niveau de leur représentation chimique. Pour finalement sélectionner une solution optimale (F,G), l'utilisateur s'intéresse alors aux corrélations entre les facteurs, au ratio moyen entre les contributions totales modélisées et les concentrations totales mesurées, à la part expliquée des espèces d'intérêt par le modèle, aux pentes et aux ordonnées à l'origine issues des comparaisons des contributions modélisées et des concentrations des espèces d'intérêt, aux profils des facteurs et aux espèces expliquant la variabilité des facteurs. L'application de cette méthode a ainsi permis de sélectionner une solution PMF optimale constituée de 6 facteurs qui sont représentatifs des sources influençant les concentrations en COV observées lors de la campagne intensive (détails de la recherche de la solution présentés en [annexe F](#)).

En outre, la solution sélectionnée (F,G) de l'équation matricielle III.R2 n'est pas unique, car chacune des matrices peuvent être soumises à des rotations. Elles aboutissent à des nouvelles solutions transformées (\tilde{F}, \tilde{G}) de même Q_{vraie} que celle associée à la solution (F, G). Afin de contrôler l'ambiguïté rotationnelle des matrices, le paramètre F_{peak} (Paatero et al., 2002; 2005) peut être utilisé au cours de la recherche de solution optimale par analyses PMF (selon le principe présenté en

[annexe G](#)). Ce paramètre permet d'imposer une contrainte de non-négativité tout en réduisant la liberté de rotation des matrices et d'identifier ainsi la rotation optimale des matrices constituant la solution idéale. L'impact de F_{peak} sur la solution PMF jugée optimale est étudié au regard des variations de $Q(E)$ et de $r^2(\text{TVOC})$ que ce paramètre engendre. L'opérateur regarde également l'impact de ce paramètre notamment sur les corrélations des facteurs de la solution PMF mais aussi sur leurs contributions et sur leur profil respectif. Dans l'étude portant sur les résultats de la campagne intensive, un F_{peak} optimal de 0,8 a été retenu (détails de la recherche de la solution présentés en [annexe F](#)).

1.2.5 Robustesse de la solution optimale

Les incertitudes liées aux sorties du modèle PMF peuvent également être évaluées en utilisant des techniques d'estimation d'erreurs, tels que le DISP (« *dQ-controlled Displacement of factor elements* ») ou le BS (« *bootstrapping* »). Ces techniques permettent de qualifier la stabilité et la précision de la solution PMF sélectionnée (Norris et al., 2014; Paatero et al., 2014; Brown et al., 2015).

Le DISP évalue l'ambiguïté rotationnelle de la solution PMF, en explorant les intervalles (minimum et maximum) des valeurs des profils de source. Durant l'étape DISP, les valeurs des profils sont réajustées et une nouvelle valeur $Q(E)$ est calculée. Cette dernière est comparée à celle de la solution initiale non ajustée. La solution est dite suffisamment robuste pour considérer les sorties de PMF comme valides dès lors qu'aucun écart significatif de Q n'a été constaté lors du DISP, ce qui fut le cas de la solution PMF sélectionnée pour caractériser les observations de la campagne intensive.

Le BS est une méthode d'interférence statistique permettant de vérifier que la solution PMF est peu sensible à une part des observations, pouvant alors orienter les résultats de l'analyse en faveur de ces observations (détaillée dans Norris et al., 2014). Le BS vise à sélectionner de manière aléatoire des blocs de données successives. En fonction du nombre total d'observations, la taille des blocs est définie selon la méthodologie de Politis and White, 2004. Les données initiales ainsi ré-échantillonnées permettent de créer une réplique du jeu de données introduit dans le modèle PMF et d'évaluer la variabilité de quantités d'intérêts. Le BS permet ainsi d'évaluer la reproductibilité d'une solution PMF. Dans le cas de la solution PMF jugée optimale pour l'étude des résultats de la campagne intensive, lors de l'étape de BS, une centaine d'itérations a été effectuée de manière aléatoire en considérant une taille de bloc de 97 échantillons et un coefficient de Pearson minimum de 0,6. Cette technique d'estimation des erreurs a montré que tous les facteurs étaient bien modélisés sur au moins 85 % des simulations ; ce qui indique que les incertitudes associées au BS peuvent être interprétées et que le nombre optimale de facteurs semble être approprié.

2. Etude de l'origine géographique des sources de COV

Maintenant que nous sommes en mesure d'identifier les sources (en termes de composition et de contributions) expliquant les concentrations observées en COV sur un site récepteur, il est alors nécessaire de localiser leurs zones potentielles d'émissions pour compléter la caractérisation de la variabilité des concentrations en COV.

Les variations des concentrations en COV sont liées à des tendances à long terme ou à des variations saisonnières des émissions et des processus de transformation des polluants. A plus court terme, i. e. à l'échelle de la journée ou de quelques heures, les variations de concentrations peuvent dépendre du trajet parcouru par une masse d'air ayant été transportée au site de prélèvement. Les roses de vents constituent une première approche permettant d'identifier les secteurs de provenance des masses d'air (section 2.1). En complément, une fonction de probabilité conditionnelle (CPF : « *Conditional Probability Function* ») d'une source permet d'identifier les secteurs de provenance de masses d'air observés lorsque une source de COV montrait des contributions élevées (section 2.2).

Cependant, le vent mesuré à un site récepteur n'est pas forcément représentatif de l'origine de la masse d'air du fait qu'elle a pu emprunter des trajets très changeant. L'utilisation des rétro-trajectoires des masses d'air couplée à un évènement de pollution observé sur le site récepteur permet l'identification des régions potentiellement à l'origine des fortes concentrations en COV observées sur ce site. Une rétro-trajectoire d'une masse d'air est composée d'une succession de points dans un espace à quatre dimensions (latitude, longitude, altitude et temps) correspondant aux positions successives de la masse d'air sur plusieurs jours, selon le pas de temps considéré, avant qu'elle ait été observée au site récepteur. Une analyse statistique des rétro-trajectoires permet de les regrouper selon leur comportement (régions parcourues, trajectoires courtes/longues ...) (section 2.3). Cette approche permet de réduire les erreurs d'interprétation suite aux incertitudes associées aux chemins parcourus sur plusieurs jours par ces trajectoires. En effet, l'analyse statistique d'un grand nombre de trajectoires de masses d'air assure une bonne représentation des mouvements atmosphériques à grande échelle.

L'utilisation des rétro-trajectoires des masses d'air couplée aux contributions des sources de COV s'avère également très utile pour identifier leurs zones potentielles d'émissions. Un modèle sources-récepteur orienté permet d'identifier ces zones géographiques, relativement éloignées du site d'observation, qui ont été probablement en majeure partie à l'origine des sources influençant les concentrations mesurées sur ce site, en identifiant des zones de petites dimensions (de l'ordre de la dizaine de km) définies par les cellules d'un maillage. Le modèle sources-récepteur orienté retenu dans le cadre de ces travaux de thèse est le modèle CF (« *Concentration Fields* » - section 2.4), du fait que le temps passé par les masses d'air dans l'unité de maille est pris en considération pour pondérer les résultats.

2.1 Rose de vents

Une rose de vents permet de classer un ensemble de directions de vent par secteurs de vent et par classes de vitesses de vent (exemples d'application en [section 3.3.1](#) de [ce chapitre](#)). Pour chaque secteur de vent et classe de vitesses de vent, une probabilité d'occurrence est associée. L'analyse d'une rose de vents permet d'identifier les régimes des vents majoritairement observés au cours d'une campagne de mesure et permet d'appuyer notamment l'interprétation des variabilités journalières de COV ou de leurs sources.

2.2 Orientation des sources de COV suivant les analyses CPF

La fonction de probabilité conditionnelle (CPF) a été utilisée en couplant les contributions des sources de COV aux données de directions de vent. Cette approche a permis d'estimer la probabilité que la contribution d'une source dépasse une valeur-seuil définie et suivant un secteur de vent donné ([Ashbaugh et al., 1985](#)). In fine, cette fonction permet d'identifier les orientations géographiques majeures des sources de COV. La CPF se définit selon la relation suivante :

$$CPF = \frac{m_{\Delta\theta}}{n_{\Delta\theta}} \quad (\text{III.R11})$$

Où $m_{\Delta\theta}$ est le nombre d'observations pour un secteur de vent donné ($\Delta\theta$) dont les contributions d'une source excèdent le seuil critique fixé et $n_{\Delta\theta}$ est le nombre total d'observations pour le secteur considéré.

Les directions de vent ont été réparties en 8 secteurs de 45° chacun. Les observations présentant des vitesses de vent inférieures à 1 m.s⁻¹ ont été écartées de l'analyse, ce qui représente environ 8 % des observations de la campagne intensive. Afin de minimiser les effets de dilution, chaque contribution relative (i. e. la contribution d'une source dans un échantillon d'air divisée par la concentration totale en TVOC mesurée pour cet échantillon) a été comparée à une valeur-seuil, étant le 75^{ème} percentile des contributions relatives de la source considérée (selon les recommandations de [Kim et al., 2003](#)). En outre, la fonction CPF n'a de sens que si la masse d'air observée sur le site récepteur a parcouru un trajet peu changeant (i. e. relativement droit). Compte tenu que les observations ont été réalisées sur un site récepteur de pollution de fond, les résultats issus des analyses CPF permettent seulement d'identifier l'orientation locale potentielle des sources de COV ([Zhou et al., 2004](#); [Xie and Berkowitz, 2006](#)).

Les résultats d'une analyse CPF se présentent sous la forme d'une rose de vents, comme illustrée en [figure III.2](#). Cette dernière permet d'identifier une origine locale potentielle de la source anthropique de COV observée en Mars 2015, dans la direction de la capitale chypriote Nicosie (Kyrenia étant écarté du fait de la chaîne de montagnes impactant la circulation des masses d'air – [section 1](#) du [chapitre II](#)).



Figure III.2 : Résultats de l'analyse CPF des contributions relatives d'une source anthropique ayant influencé les concentrations en COV lors de la campagne intensive de Mars 2015. Le site récepteur est représenté par une étoile noire et les agglomérations chypriotes majeures par des losanges jaunes.

L'influence locale des sources de pollution, impactant les concentrations en COV observées lors des deux campagnes de mesure, a été appuyée par un inventaire d'émissions totales de COV défini pour Chypre par [Tsilingiridis et al., 2010](#). Ces derniers allouent spatialement des sources majeures d'émissions de COV (e. g. zones urbaines et industrielles, trafic routier, ...) définies pour l'année 2002. Des émissions importantes de COV d'origines anthropiques peuvent être éventuellement transportées à la station CAO notamment lorsque les vents proviennent des secteurs nord-est à sud ([figure III.3](#)). Il est à noter que cet inventaire d'émissions a été pondéré par la prise en considération d'un inventaire des sources d'émissions de divers polluants impactant Chypre pour l'année 2014 ([DLI, 2016](#)).

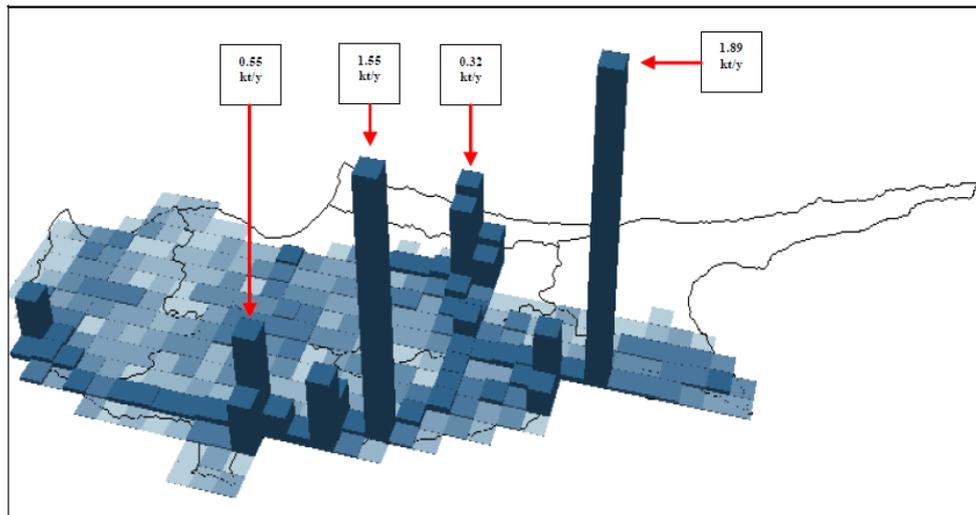


Figure III.3 : Inventaire des émissions de COV totaux de Chypre compilé pour l'année 2002 (Tsilingiridis et al., 2010).

Les plus fortes émissions de COV observées sont indiquées en kilos tonnes par an.

2.3 Origines régionales des masses d'air

Pour compléter les informations apportées par les mesures de directions et de vitesses des vents, les rétro-trajectoires des masses d'air observées à la station CAO ont été également modélisées à l'aide du modèle lagrangien FLEXPART (« FLEXible PARTicle dispersion model », Stohl et al., 2005) par l'équipe du CyI. FLEXPART est un modèle de dispersion atmosphérique de particules qui retrace les trajectoires d'un grand nombre de particules traceurs par modélisation en temps inversé (i. e. en remontant le temps) et en utilisant les vents moyens interpolés des champs météorologiques analysés. Chaque simulation inverse consiste en des dizaines de milliers de particules libérées à un instant t à la position du récepteur toutes les heures. Les particules relâchées sont suivies sur 5 jours en temps inversé dans un maillage de mailles carrées de $0,0005^\circ$. La trajectoire parcourue par une masse d'air est représentée par la densité de trajectoires d'un nuage de particules (i. e., les rétro-panaches) à proximité de la surface, i. e. à 100 m au-dessus de la surface.

La méthode dite du « *clustering* » peut être appliquée à un ensemble de rétro-trajectoires/ rétro-panaches afin de relier des mesures individuelles à un certain nombre de types de transport de masses d'air et, in fine, à des régions potentielles d'émissions. Dans le cadre de l'étude des déterminants de la variabilité des concentrations en COV observées à la station CAO, la méthode de clustering a consisté à classer les origines des masses d'air suivant 8 régions (clusters 0 à 7 présentés sur la figure III.4) selon l'utilisation d'un algorithme de clustering (de type k-mean) développé par l'équipe du CyI et appuyé par des interprétations visuelles. La classification de l'origine d'une masse d'air selon une région s'appuie sur les trajectoires et les durées de résidence de nuages de particules constituant la masse d'air à proximité de la surface. Nous avons fait le choix de classer les trajectoires de masses d'air suivant leur région de provenance, du fait que nous nous sommes intéressés à l'apport

de pollutions d'origines régionales (provenant des 3 continents entourant le bassin Méditerranéen) aux concentrations en COV observées à la station CAO (leur apport est discuté en [partie 3.4.2 de ce chapitre](#)). A noter que les masses d'air d'origine locale ne sont observées que les 23 et le 24 Mars 2015 et ont été plutôt considérées en tant qu'état transitoire entre des masses d'air originaires du nord-ouest de l'Asie et de celles originaires de l'ouest de la Turquie.

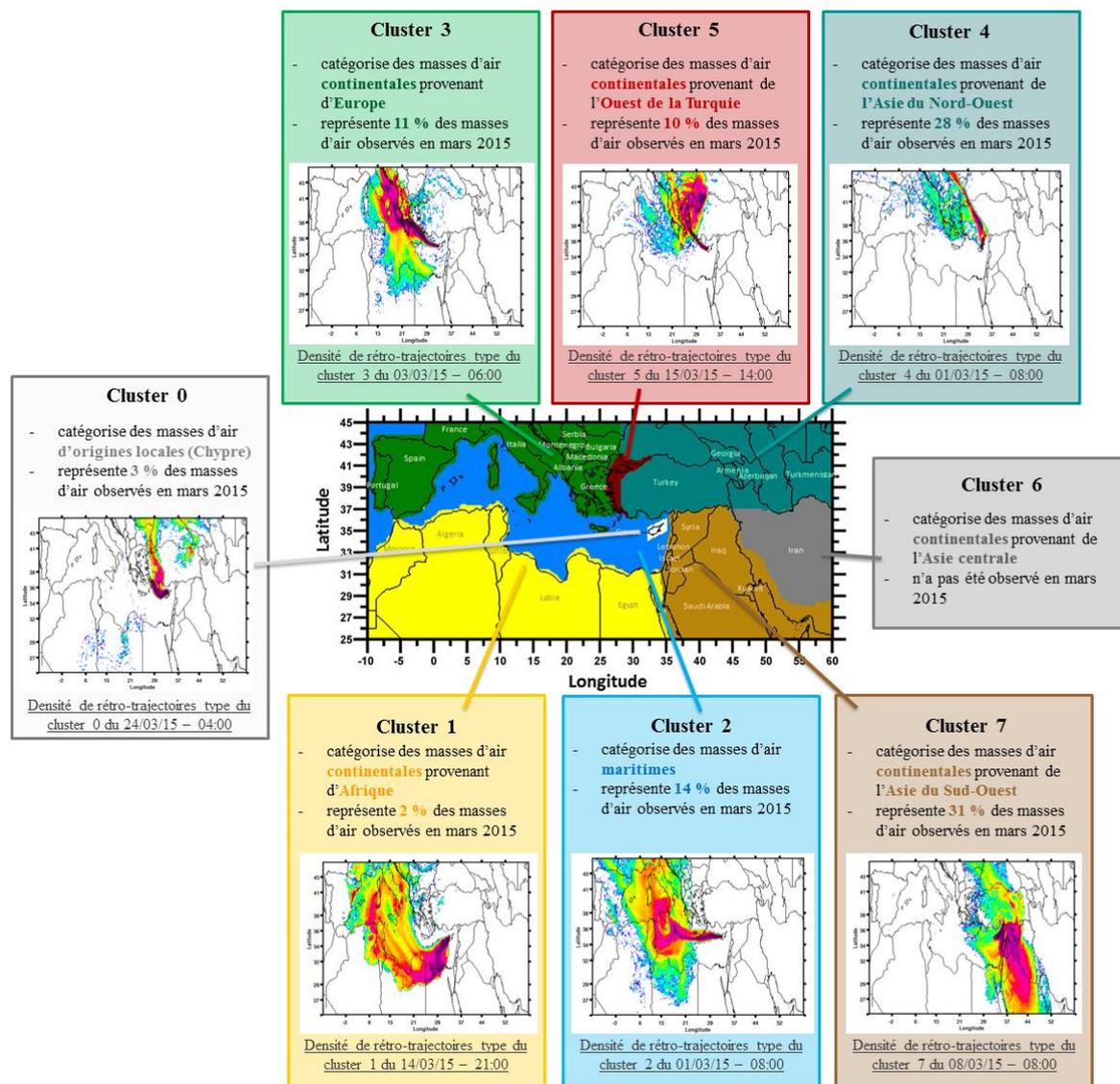


Figure III.4: Classification des rétro-panaches de masses d'air obtenus avec le modèle FLEXPART et observés à la station CAO en Mars 2015.

Les masses d'air ont été classées suivant leurs origines géographiques majeures, i. e. suivant leurs temps de résidence dans chacune de ces régions (= clusters). Les clusters 0 à 7 sont soit d'origine régionale (provenant de l'Europe, de l'Asie et de l'Afrique), soit d'origine locale lorsque les trajectoires de masses d'air sont relativement courtes, ou soit d'origine marine lorsque les masses d'air ont été peu en contact avec des zones continentales avant d'être transportées au site récepteur.

Un exemple de rétro-panache illustre la trajectoire typiquement associée aux masses d'air constituant chacun de ces clusters. Pour chaque cluster, le pourcentage de masses d'air de ce type observées en Mars 2015 à la station est également indiqué.

2.4 Zones régionales potentielles d'émissions de sources de COV suivant les analyses CF

Compte tenu des éléments de comparaison des différents modèles sources-récepteur orientés présentés dans la thèse de [Sauvage, 2008](#), nous avons décidé d'appliquer l'approche CF, développée par [Seibert et al., 1994](#), aux contributions de sources de COV. Cette méthode consiste à redistribuer les contributions d'une source de COV le long de la trajectoire d'une masse d'air se terminant au site récepteur. A chaque cellule ij du domaine maillé est attribuée une contribution moyenne d'une source de COV (\overline{C}_{ij}) exprimée dans une échelle logarithmique et calculée à partir des contributions observées au site récepteur (C_L) quand les masses d'air l'atteignent. La contribution \overline{C}_{ij} est également pondérée par le temps passé par cette masse d'air dans l'unité de maille considérée (estimé par n_{ij-L} : le nombre de points de la trajectoire d'une masse d'air L inclus dans la maille) et s'obtient finalement selon l'équation III.R12 :

$$\log(\overline{C}_{ij}) = \frac{\sum_{L=1}^M \log(C_L) \times n_{ij-L}}{\sum_{L=1}^M n_{ij-L}} = \frac{1}{n_{ij}} \sum_{L=1}^M \log(C_L) \times n_{ij-L} \quad (\text{III.R12})$$

Avec L , l'indice d'une rétro-trajectoire et n_{ij} le nombre de points ayant traversé la cellule ij du nombre total de retro-trajectoires de masses d'air (M). L'application de l'équation III.R12 est illustrée en [figure III.5](#)

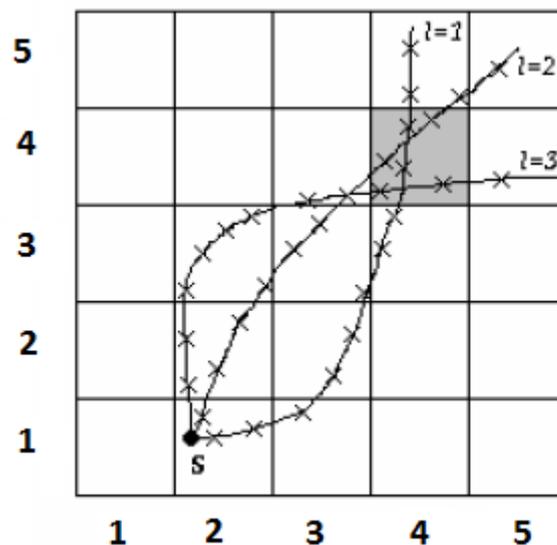


Figure III.5: Exemple de calcul des concentrations suivant l'approche CF.

Les rétro-trajectoires d'indice $L=1, 2$ et 3 finissant au site récepteur S sont respectivement associées à des concentrations mesurées au site C_1, C_2 et C_3 . La concentration attribuée à la maille $(4,4)$ s'obtient de la manière suivante :

$$\log(\overline{C}_{4,4}) = \frac{2 \times \log(C_1) + 2 \times \log(C_2) + 2 \times \log(C_3)}{6}$$

Les analyses CF des contributions des sources influençant les concentrations en COV observées à Chypre ont été réalisées avec l'outil Zefir (version 3.02; [Petit et al., 2017](#)). Cet outil requiert des

rétro-trajectoires simulées par le modèle lagrangien HYSPLIT (« *Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory model* » - Draxler and Hess, 1997; Stein et al., 2015). La version bureau de ce modèle (version 4.4 révisée en Février 2016) a donc été utilisée pour simuler les rétro-trajectoires de masses d'air de 5 jours, se terminant aux coordonnées de la station CAO et à une altitude de 800 m a.s.l. Le pas de temps entre deux rétro-trajectoires était fixé à 1 heure.

Le dépôt humide a été pris en compte et estimé en assumant que toute précipitation de plus de 0,1 mm dans une cellule nettoiera la masse d'air (Bressi et al., 2014). Par conséquent, une valeur de $\log(C_L)$ de 0 sera attribuée à toutes les cellules traversées par les rétro-trajectoires des masses d'air concernées avant l'occurrence de cette précipitation (i. e. cela revient à considérer des rétro-trajectoires de moins de 5 jours dans notre cas d'étude). Elle sera également interrompue si la masse d'air a atteint au cours de son trajet la troposphère libre (i. e. lorsque une masse d'air s'élève à une altitude de plus de 1500 m a.s.l) du fait qu'elle est affectée par d'importants phénomènes de dilution (Michoud et al., 2017).

En outre, afin d'obtenir une bonne représentativité des analyses CF, une fonction de pondération de la densité de trajectoires ($\log(n_{ij} + 1)$) a été implémentée dans l'outil Zefir. Cette fonction permet de limiter l'impact de toute concentration attribuée à une cellule obtenue à partir d'un nombre de points de trajectoires (n_{ij}) relativement faible et donc associée à une importante incertitude. La fonction de pondération de $\log(n_{ij} + 1)$ considérée dans cet étude a été déterminée empiriquement et est définie de la manière suivante (Bressi et al., 2014; Waked et al., 2014) :

$$W = \begin{cases} 1.00, & \text{pour } n_{ij} \geq 0.85 \max(\log(n_{ij} + 1)) \\ 0.725, & \text{pour } 0.85 \max(\log(n_{ij} + 1)) > n_{ij} \geq 0.6 \max(\log(n_{ij} + 1)) \\ 0.475, & \text{pour } 0.6 \max(\log(n_{ij} + 1)) > n_{ij} \geq 0.35 \max(\log(n_{ij} + 1)) \\ 0.175, & \text{pour } 0.35 \max(\log(n_{ij} + 1)) > n_{ij} \end{cases} \quad (\text{III.R13})$$

Où $\max(\log(n_{ij} + 1)) = 3,67$ soit $\max(n_{ij}+1) = 4657$ points de trajectoires, dans le cas des analyses CF utilisées pour caractériser les concentrations en COV observées en Mars 2015.

Pour finir, les résultats des analyses CF sont donnés sous la forme de cartes, selon un domaine spatiale s'étendant de la coordonnée (17.5° E; 30° N) à celle (40° E; 41° N) suivant un maillage de 0.1° par 0.1°. Les contributions des sources ont été attribuées aux cellules traversées par les rétro-trajectoires des masses d'air observées lors des campagnes de mesure, permettant ainsi de mettre en évidence des zones potentielles d'émissions. Afin de prendre en compte les incertitudes associées à ces trajectoires des masses d'air, les contributions attribuées aux cellules ont été lissées, selon les recommandations de Charron et al., 2000, et suivant un facteur de lissage (i. e. une intensité du filtre gaussien) fixé à 5.

3. Origin and variability in volatile organic compounds observed at an Eastern Mediterranean background site (Cyprus)

Cécile Debevec.^{1,2}, Stéphane Sauvage¹, Valérie Gros.², Jean Sciare^{3,2}, Michael Pikridas³, Iasonas Stavroulas³, Thérèse Salameh¹, Thierry Leonardis¹, Vincent Gaudion¹, Laurence Depelchin¹, Isabelle Fronval¹, Roland Sarda-Esteve², Dominique Baisnée², Bernard Bonsang², Chrysanthos Savvides⁴, Mihalis Vrekoussis^{3,5,6}, Nadine Locoge¹.

¹Département SAGE, IMT Lille Douai, Univ. Lille, Lille, 59000, France

² Equipe CAE, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), Unité Mixte CEA-CNRS-UVSQ, Gif sur Yvette, 91190, France

³ Energy, Environment and Water Research Centre, the Cyprus Institute (CyI), Nicosia, 2121, Cyprus

⁴ Department of Labour Inspection (DLI), Ministry of Labour, Welfare and Social Insurance, Nicosia, 1493, Cyprus

⁵ Institute of Environmental Physics (IUP), University of Bremen, Bremen, 28359, Germany

⁶ Center of Marine Environmental Sciences (MARUM), University of Bremen, Bremen, 28359, Germany

Abstract:

More than 7000 atmospheric measurements of over 60 C₂–C₁₆ volatile organic compounds (VOCs) were conducted at a background site in Cyprus during a 1-month intensive field campaign held in March 2015. This exhaustive dataset consisted of primary anthropogenic and biogenic VOCs, including a wide range of source-specific tracers, and oxygenated VOCs (with various origins) that were measured online by flame ionization detection–gas chromatography and proton transfer mass spectrometry. Online submicron aerosol chemical composition was performed in parallel using an aerosol mass spectrometer. This study presents the high temporal variability in VOCs and their associated sources. A preliminary analysis of their time series was performed on the basis of independent tracers (NO, CO, black carbon), meteorological data and the clustering of air mass trajectories. Biogenic compounds were mainly attributed to a local origin and showed compound-specific diurnal cycles such as a daily maximum for isoprene and a nighttime maximum for monoterpenes. Anthropogenic VOCs as well as oxygenated VOCs displayed higher mixing ratios under the influence of continental air masses (i.e., western Asia), indicating that long-range transport significantly contributed to the VOC levels in the area. Source apportionment was then conducted on a database of 20 VOCs (or grouped VOCs) using a source receptor model. The positive matrix factorization and concentration field analyses were hence conducted to identify and characterize covariation factors of VOCs that were representative of primary emissions as well as chemical transformation processes. A six-factor PMF solution was selected, namely two primary biogenic factors (relative contribution of 43 % to the total mass of VOCs) for different types of emitting vegetation; three anthropogenic factors (short-lived combustion source, evaporative sources, industrial and evaporative sources; 21 % all together), identified as being either of local origin or from more distant emission zones (i.e., the south coast of Turkey); and a last factor (36 %) associated with

regional background pollution (air masses transported both from the Western and Eastern Mediterranean regions). One of the two biogenic and the regional background factors were found to be the largest contributors to the VOC concentrations observed at our sampling site. Finally, a combined analysis of VOC PMF factors with source-apportioned organic aerosols (OA) helped to better distinguish between anthropogenic and biogenic influences on the aerosol and gas phase compositions. The highest OA concentrations were observed when the site was influenced by air masses rich in semi-volatile OA (less oxidized aerosols) originating from the southwest of Asia, in contrast with OA factor contributions associated with the remaining source regions. A reinforcement of secondary OA formation also occurred due to the intense oxidation of biogenic precursors.

3.1 Introduction

In the context presented in [chapter I](#), the aim of this work is to provide a better characterization of the sources and fate of VOCs impacting the Eastern Mediterranean region, focusing on a comprehensive high time resolution detailed chemical composition measured at a representative receptor site. To reach this objective, on-line measurements of a large number of VOCs, including alkanes, alkenes, alkyne, aromatics compounds and OVOCs, have been performed at the Cyprus Atmospheric Observatory (CAO, <http://www.cyi.ac.cy/index.php/cao.html>), a receptor site located in Cyprus, in March 2015 within the framework of ChArMEx and ENVI-Med CyAr programs. The period under investigation offered contrasted conditions in terms of air mass transport (geographical origin, fast/slow transport) and weather (temperature, humidity, precipitations...). CAO offers ideal experimental conditions to monitor long-range transported clean/polluted air masses from the 3 surrounding continents. It is ideally located, close to the coast and far from major Cypriot anthropogenic areas. The site is also surrounded by widespread vegetation with intense local biogenic emissions making possible the investigation of biogenic and anthropogenic interactions on the air mass composition. In the framework of the ChArMEx program, the Western Mediterranean region was already characterized during an intensive field campaign conducted in a French rural site (Cape Corsica) in summer 2013 ([Kalogridis, 2014](#); [Michoud et al., 2017](#)). Our study will therefore offer a unique opportunity to characterize VOCs in the Eastern Mediterranean.

First, the sampling site along with the analytical techniques is briefly described in [section 3.2](#), since they are presented in [chapter II](#) and the computational tools for identifying and characterizing the major sources of VOCs are presented in [sections 1 and 2](#) of [chapter III](#) as an introduction of this study. In [section 3.3](#), we investigate VOC levels and their temporal variations in comparison with air quality indicators, meteorological parameters and air mass origins. An accurate identification of PMF factors is proposed in [section 3.3.5](#). Then, in [section 3.4.1](#), we compare VOC concentrations measured during

this intensive field campaign with previous measurements performed at another background site of Cyprus and factor contributions to source apportionment of VOCs measured at a French remote site in Corsica. Finally, the PMF VOC factors are used in [section 3.4.2](#) to assess the origin (anthropogenic/biogenic) of NR-PM₁ measured in parallel.

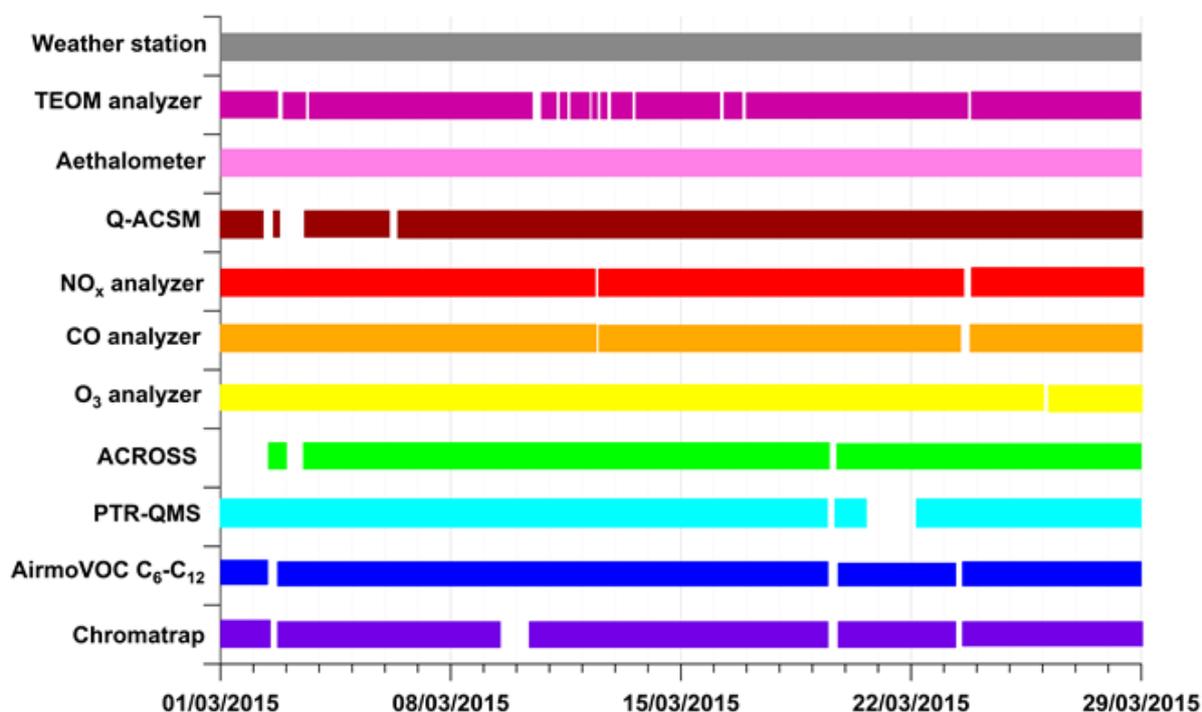
3.2 Material and Methods

3.2.1 Sampling site

Within the framework of two French research programs, ChArMEx and ENVI-Med CyAr, an intensive field campaign was performed at a background site of Cyprus (CAO, 33.05° E - 35.03° N, 532 m above sea level, a.s.l. - [Sciare, 2016](#)) from 1 to 29 March 2015. The station CAO is described in [section 1.2](#) of [chapter II](#).

3.2.2 Experimental Set-up

[Figure III.6](#) details the temporal coverage of each instrument deployed during the intensive field campaign presented in this section.



[Figure III.6](#): Instrument status indicating the period when each gas, aerosol and meteorological instrument was operating

3.2.2.1 VOCs measurements

NMHCs and OVOCs were measured using complementary online techniques. The inlets were approximately 3 m a.g.l. (above ground level). Table III.1 summarizes the characteristics of the methods performed during the campaign and provides a list of the monitored VOCs. Two portable automated GC-FID (Chromatotec, Saint-Antoine, France) were used for online ambient air measurements of C₂ to C₁₀ anthropogenic VOCs and C₁₀ BVOCs. An online high-sensitivity PTR-QMS (Ionicon Analytik GmbH, Innsbruck, Austria) was used for real-time VOC measurements (e.g. methanol, acetone, isoprene and monoterpenes). More details of these analyzers and their analytical performance (including regular quality checks and uncertainty determination approach) are provided in sections 2.1 and 2.2 of chapter II.

Table III.1: Details of techniques and measurements of VOCs from 1 March 2015 to 29 March 2015.

Instrument	GC-FID ChromaTrap	GC-FID AirmoVOC	PTR-QMS Scan mode (33 amu – 137 amu)
Time Resolution (min)	30	30	10
Number of samples	1282	1321	3879
Temporal coverage (%)	94	97	93
Detection limit (µg. m ⁻³)	0.02 - 0.19	0.03 - 0.09	0.01 - 0.08
Uncertainties $\frac{U(X)}{X}$ mean [min, max] (%)	39 [14, 73]	36 [18, 53]	22 [18, 44]
Species	9 C ₂ - C ₅ ^a VOCs	9 C ₆ - C ₁₀ ^b VOCs	11 mass ^c
Reference	(Gros et al., 2011)	(Xiang et al., 2012)	(Blake et al., 2009; de Gouw and Warneke, 2007; Taipale et al., 2008)

^a ethane, ethylene, propene, propane, i-butane, n-butane, acetylene, i-pentane and n-pentane

^b 2-methylpentane, benzene, toluene, ethylbenzene, m,p-xylenes, o-xylene, α-pinene and β-pinene

^c m33 (methanol), m42 (acetonitrile), m45 (acetaldehyde), m59 (acetone), m69 (isoprene), m71 (MVK+MACR and eventually isoprene hydroxy hydroperoxide (ISOPPOOH)), m73 (MEK), m79 (benzene), m93 (toluene), m107 (xylenes + C₈-species) and m137 (monoterpenes)

More than 400 off-line 3 h integrated air samples were collected by active sampling on sorbent cartridges (multi-sorbent and DNPH cartridges). Thirty-nine C₅-C₁₆ anthropogenic VOCs (including alkanes, alkenes, and aromatics) and seven BVOCs, as well as six C₆-C₁₁ n-aldehydes were collected by multi-sorbent cartridges and ten C₁-C₈ carbonyl compounds (e.g. acetone and acetaldehyde) were sampled in parallel on the DNPH cartridges. Samples were after analyzed by GC-FID (for multi-sorbent cartridges) and by HPLC-UV (for DNPH cartridges) (described in section 2.3 of chapter II). Here, VOCs measured off-line were used as independent parameters to consolidate the robustness of online measurements by intercomparison of VOCs measured by different techniques.

Species measured by different on-line or off-line techniques were chosen to cross-check the quality of the results during the campaign. Intercomparisons are presented in [section 2.4](#) of [chapter II](#). As a result, the recovery of the different techniques, regular quality checks and an uncertainty determination approach have allowed us to provide a good robustness of the dataset.

3.2.2.2 Ancillary gas measurements

A large set of real-time atmospheric measurements was carried out by the DLI at the CAO, in order to characterize trace gases (NO, NO₂, O₃, CO and SO₂). They are described in more details by [Kleanthous et al., 2014](#)). The time resolution was 5 min for each analyzer, but the presented results were provided only at hourly averages.

3.2.2.3 Aerosol measurements

The chemical composition of NR-PM₁ has been continuously monitored using a Q-ACSM (Aerodyne Research Inc., Billerica, Massachusetts, USA), which has been described in detail by [Ng et al., 2011](#). This recent instrument shares the same general structure with the AMS but has been specifically developed for long-term monitoring. The Q-ACSM instrument operated non-stop with 30 min time resolution during the whole duration of the campaign totalizing 1292 valid data points (corresponding to a time recovery of 95 %). The ACSM dataset was validated against PM₁ chemical composition results provided by integrated daily resolution measurements. Instrument settings, field operation, calibration and data processing are the same as those reported in [Petit et al., 2015](#).

Black Carbon (BC) was calculated using the 880 nm channel of a seven-wavelength (370, 470, 520, 590, 660, 880 and 950 nm) Aethalometer (AE31 model; Magee Scientific Corporation, Berkeley, CA, USA) with a time resolution of 5 min. Assuming a difference in the absorption Ångström exponent between fossil fuel and biomass-burning-derived-aerosol, the BC origin was distinguished ([Sandradewi et al., 2008](#)).

Real time measurements of particle mass concentrations (PM_{2.5} and PM₁₀) were obtained using a tapered element oscillating microbalance (TEOM 1405-DF; Thermo Scientific, Waltham, Massachusetts, USA) ([Clements et al., 2016](#); [Patashnick and Rupprecht, 1991](#)). The time resolution of the TEOM analyzer was 15 min but the presented results were provided only at hourly averages.

3.2.2.4 Meteorological measurement and air-mass origins classification

Meteorological parameters (temperature, pressure, relative humidity, wind speed, wind direction and solar radiation) were measured every 5 min with a Campbell Scientific Europe (Antony, France) weather station during the whole campaign.

Classification of air mass origins has been based on the analysis of the retrorplumes computed by the FLEXPART Lagrangian model (Stohl et al., 2005) using CAO as the receptor site. The FLEXPART model calculates trajectories of user-defined ensembles of particles released from three-dimensional boxes. The classification was based on hourly resolution model simulations going back in time 5 days and taking into account only the lowest 100 m a.g.l. (footprint plots), even though 3 km was modeled. The classification of these backward retrorplumes involved eight source regions, similar to Kleanthous et al., 2014, identified by a custom-made algorithm combined with visual inspection. The source region map is provided in figure III.7 based on the residence time of particles over each source region.

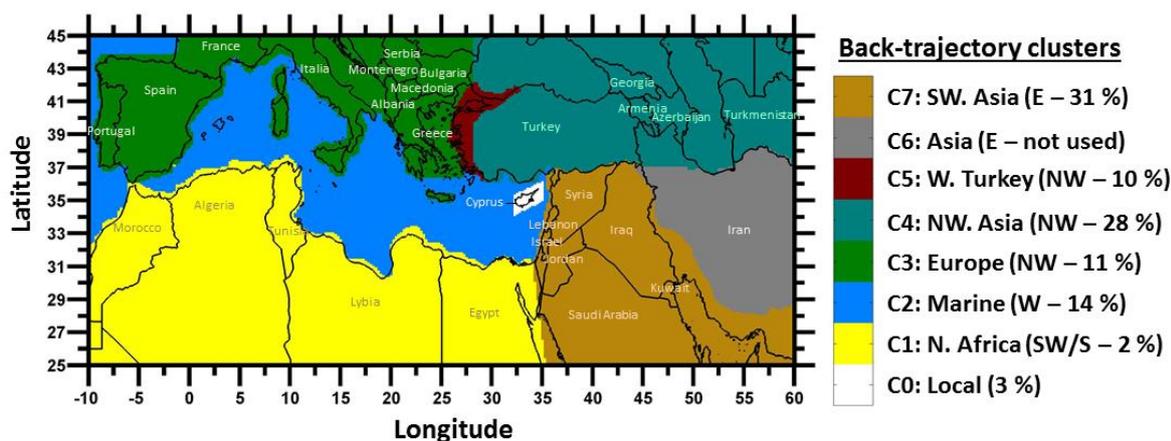


Figure III.7: Classification of air masses which impacted the site during the intensive field campaign of March 2015 and their relative contribution.

A fraction of 2 % (not shown here) is attributed to air masses of mixed origins.

3.2.3 Identification and contribution of major sources of VOCs

PMF is a multivariate factor analysis tool for identifying and characterizing the p independent sources of n compounds sampled m times at a receptor site (in details in section 1.2.1 of this chapter). In this present study, EPA PMF 5.0 using a multilinear engine ME-2 (Paatero, 1999) and additional guidance on the use of PMF (Norris et al., 2014) were used to analyze the VOC concentrations observed at CAO.

Only online measurements from 1 to 29 March 2015 are taken into account in this factorial analysis. The dataset contains a selection of 20 hydrocarbon species and masses divided into nine

compounds families: alkanes (ethane, propane, i-butane, n-butane, i-pentane, n-pentane, 2-methylpentane), alkene (ethylene), alkyne (acetylene), diene (isoprene), terpenes (pinenes - sum of α -pinene and β -pinene), aromatics (benzene, toluene, m/z 107), alcohol (methanol), carbonyl compounds (acetaldehyde, acetone, MVK+MACR and MEK) and nitrile (acetonitrile). We chose m/z 107 results, measured by PTR-MS, instead of C₈ aromatics results, measured by GC-FID, due to their respective uncertainties. Note that same PMF solutions were found if we considered m/z 137 instead of the sum of pinenes. The final chemical database consisted of 1179 atmospheric data points with 30 min-time resolution and covering 87 % of the sampling period. PTR-MS observations have been averaged to correspond to the GC-FID time resolution. Input information, data processing, the analysis of the quality of the VOC dataset and the selection of the optimal PMF solution are summarized in [table III.2](#) and are interpreted according to the methodology given in [section 1.2](#) of [this chapter](#).

The ratio Q(robust)/Q(true) reached a value around 1.0 indicating that the modeled results were not biased by peak events. The PMF model results explained on average 98 % of the total concentration of the 20 VOCs. Individually, almost all the chemical species also displayed both good determination coefficients and slopes (close to 1) between predicted and observed concentrations, with the exception of species declared as weak and propane, acetylene, toluene and acetonitrile. Therefore, the limitations of the PMF model to simulate these species should be kept in mind when interpreting the PMF results.

Table III.2: Input information and mathematical diagnostic for the results of PMF analysis.

Input information		
Samples	n	1179
Temporal coverage		87%
Species	m	20
Factors	p	6
Runs		100
Nb. Species indicated as weak		2
F_{peak}		0.8
Model quality		
Q robust	Q(r)	14130.3
Q true	Q(t)	14397.5
Q(t)/Q expected		1.03
Maximum individual standard deviation	IM	0.20
Maximum individual column mean	IS	1.45
Mean ratio (modelled vs. measured)	Slope(TVOC)	1.00
TVOC _{modelled} vs. TVOC _{measured}	r(TVOC)	0.98
Nb. of species with $r^2 > 0.6$		14
Nb. of species with $1 > \text{slope} > 0.6$		14

3.2.4 Geographical origins of VOCs

The local pattern of VOCs sources were identified considering the geographical locations associated with VOC sources can be approached using CPF (Ashbaugh et al., 1985) as performed in several studies (Gaimoz et al., 2011; Kim et al., 2003, 2005; Xiang et al., 2012; Xie and Berkowitz, 2007, 2006). Details of this method are provided in section 2.2 of this chapter.

Since wind measured at a receptor site is not necessarily representative of the initial origin of the air mass, source contributions were then coupled with back trajectories to investigate potential long-distance pollutions advected to the sampling site. In this study, we have used the CF approach developed by Seibert et al., 1994 which is described in section 2.4 of this chapter.

3.3 Results

3.3.1 Air mass origin and meteorological conditions

In March 2015, weather conditions were characterized by varying hourly temperatures, ranging from 8 to 24 °C with an average of 13 ± 3 °C. The most favorable conditions for high biogenic VOC emissions (high temperatures, clear skies and low winds) were observed from 8 to 10 March and from 25 to 27 March. Some rough-weather days, characterized by lower temperatures, heavy rain and strong winds, also occurred (11-14, 20-22 and 28 March) and rainy periods may contribute to a larger development of vegetation. Throughout the campaign, the wind speed showed a large degree of variability, reaching up to 13 m.s⁻¹ (20-22 March) and favoring the dispersion of pollutants. In the days with low winds favoring stable conditions, wind speed was below 2 m.s⁻¹. Due to the two mountains ranges, winds was blowing mainly from western directions with a wind speed up to 13 m.s⁻¹ (only observed in this wind sector) (figure III.8).

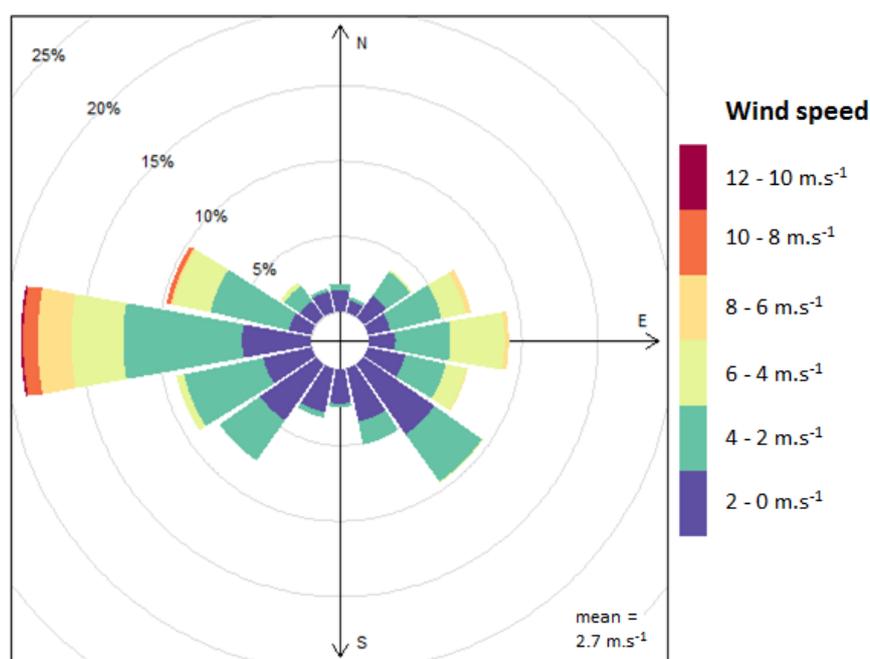


Figure III.8: Wind rose of March 2015. Contribution expressed in percent corresponds to the frequency of counts by wind sector.

Figure III.7 shows the respective contribution of air mass origins observed during the campaign. The CAO station was mostly influenced by continental air masses originating from southwest Asia (cluster 7 - 31 %), northwest Asia (cluster 4 - 28 %), the west of Turkey (cluster 5 - 10 %) and Europe (cluster 3 - 11 %) but also by marine air masses (cluster 2 - 14 %). Note that air masses categorized as “local” (cluster 0) occurred only on 23 and 24 March and may rather be considered as a transitory state between periods of air masses originating from northwest Asia and the west of Turkey. It is worth noting that March 2015 was characterized by an unusually high contribution of southwest Asian air masses and a low contribution of European air masses unlike the period 1997-2012 presented in Kleanthous et al., 2014. In this study, “local origins” will refer to contributions from Cyprus and “regional origins” to air masses originating from the Mediterranean region. However, long-range transport contributions cannot be easily separated from local contributions. Indeed, winds blowing from east and southeast directions could lead to local influence from Larnaca and its surroundings and were observed when air masses originating from Europe, northwest Asia and southwest Asia (figure III.9). Likewise, a second local anthropogenic influence may come from the Nicosia region corresponding to situations where the winds were observed in the northeast direction and to air masses originating from northwest Asia and southwest Asia.

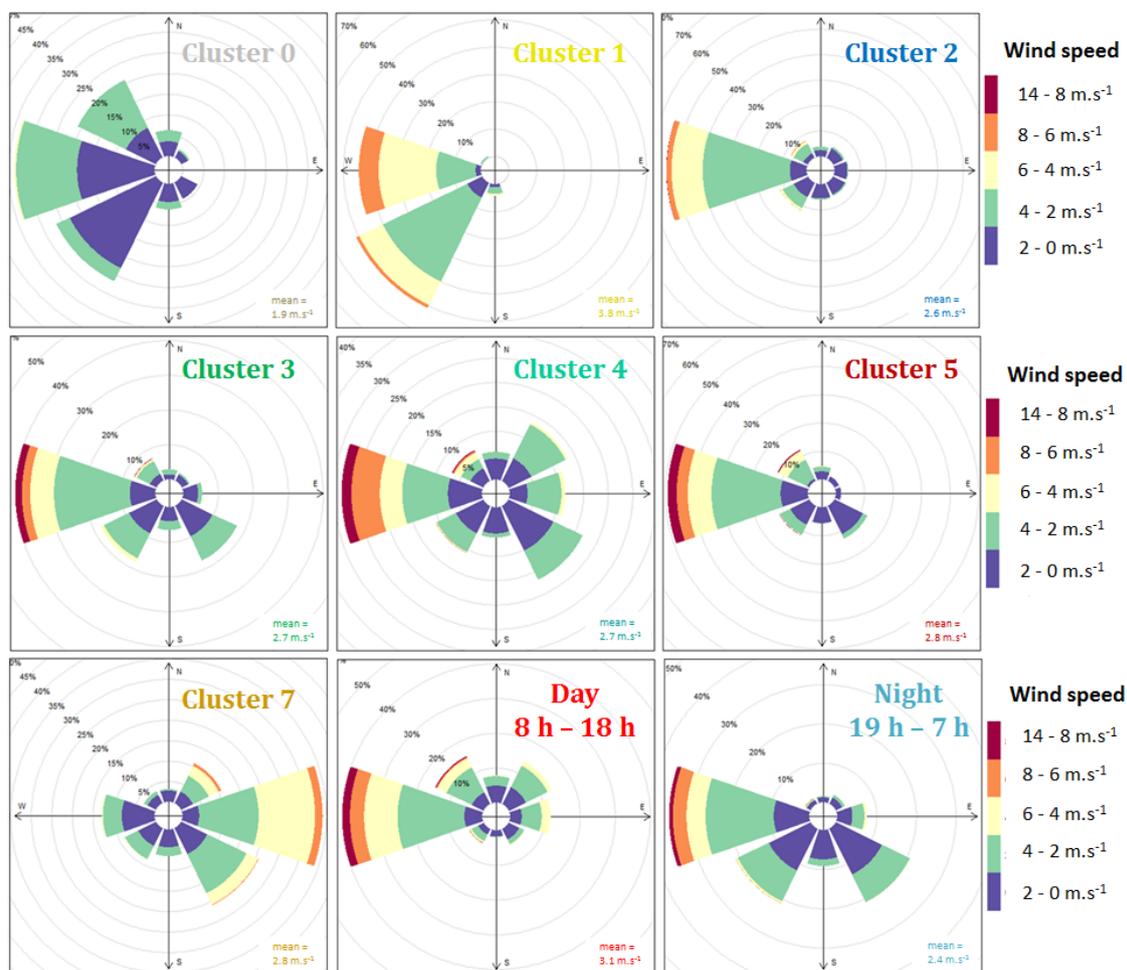


Figure III.9: Wind roses in function of air mass origins and time periods. Contribution expressed in percent corresponds to the frequency of occurrence in a wind direction. Day and night wind roses don't include data associated to C7. Time is given as local time. C0 – Local; C1 – N. Africa; C2 – marine air masses; C3 – Europe; C4 – NW. Asia; C5 – W. of Turkey; C7 – SW. Asia.

3.3.2 Atmospheric background conditions

Time series of gases (NO, NO₂, CO and O₃) and aerosol tracers (PM_{2.5}, PM₁₀ and BC split in BC_{ff} and BC_{wb} originating from fossil fuels and wood burning, respectively) are shown in [figures III.10 and III.11](#).

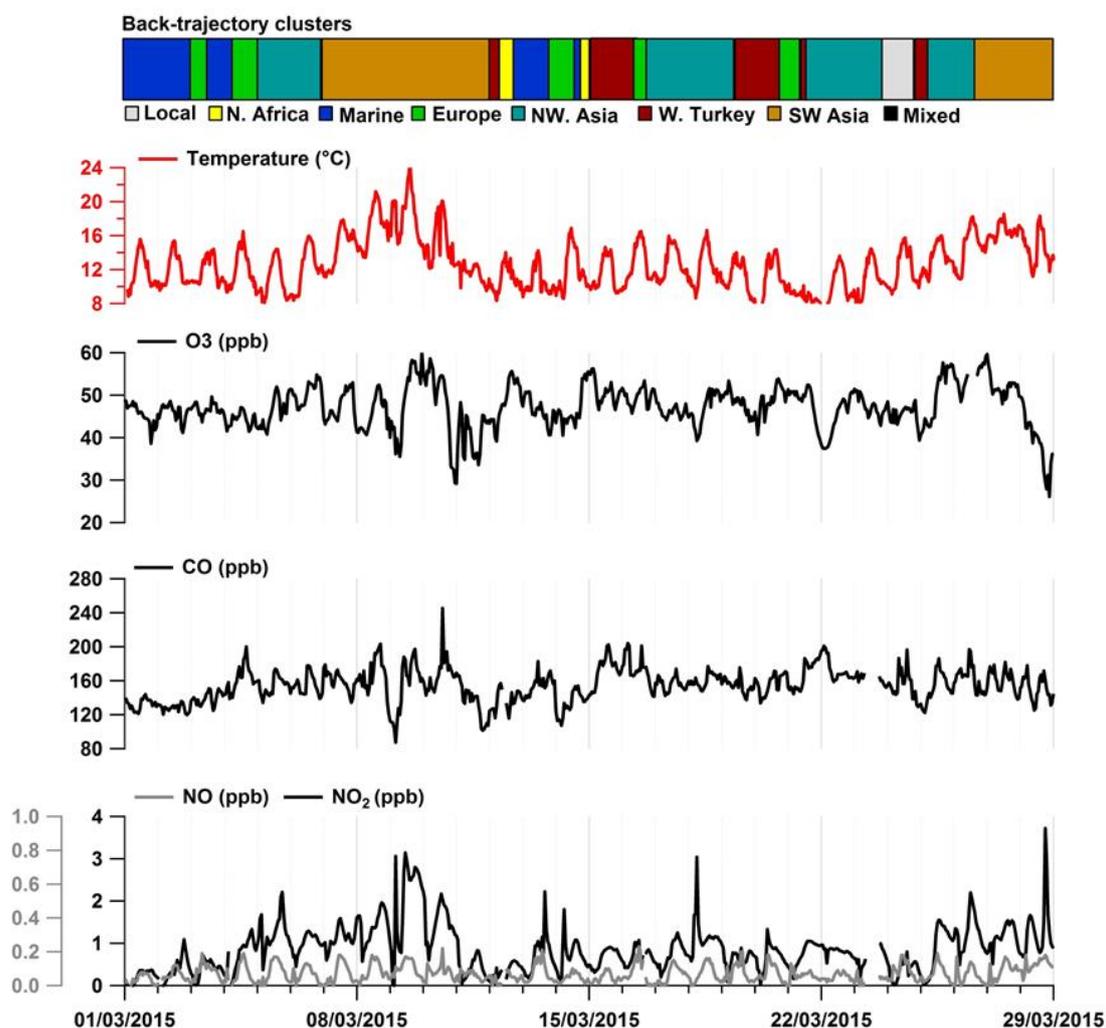


Figure III.10: Time series of gas tracers (Ozone, CO, NO and NO₂ – black and grey colors) in relation to air mass origins and temperature.

NO levels remained low (below 0.3 ppb) during the whole campaign indicating a weak influence from directly surrounding sources. Likewise, the average NO₂ concentration was 0.9 ppb and peaks of concentration higher than 3 ppb were only encountered three times during the intensive field campaign (9, 18 and 28 March). CO concentrations were in the range of 80-230 ppb with highest levels encountered on 10 March when the station received continental air masses originating from southwest Asia. Levels of O₃ varied from 25 to 60 ppb with the highest levels encountered on 9-10 and 25-27 March. These periods correspond to the warmest days but also to air masses originating from northwest and southwest Asia, especially from the south of Turkey, an area characterized by intense anthropogenic emissions of ozone precursors (see [section 3.3.5.2](#) of [this chapter](#)).

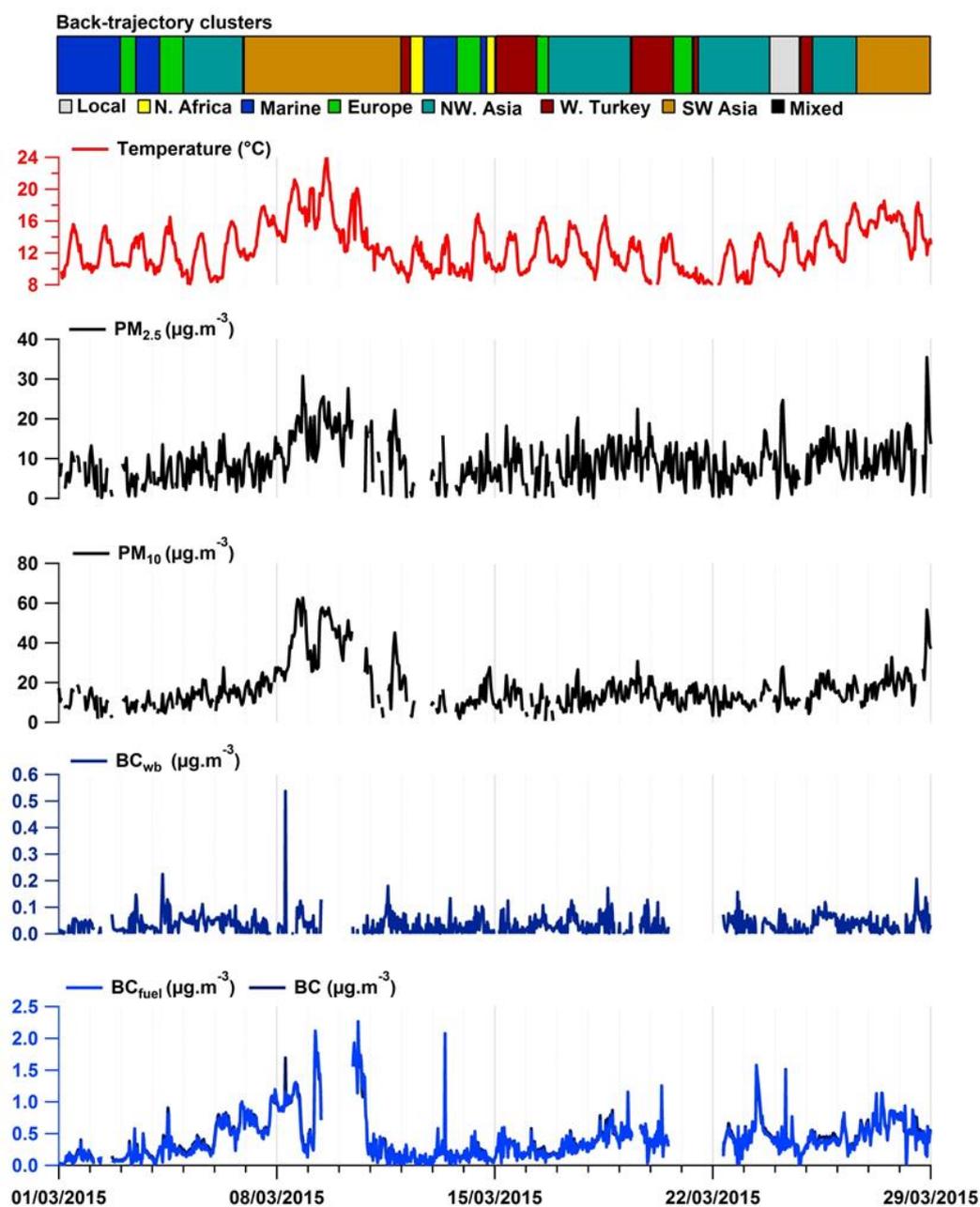


Figure III.11: Time series of aerosol tracers ($PM_{2.5}$, PM_{10} , BC, BC fuel and BC wood burning – blue and black colors) in relation to air mass origins and temperature.

BC_{ff} was largely dominating (95 % of BC), which suggested that BC was almost exclusively emitted from fossil fuel combustion. BC_{wb} levels remained low during the whole campaign ($< 0.2 \mu g.m^{-3}$) indicating no significant wood burning event during the campaign. BC 30 min average levels increased (up to $2.2 \mu g.m^{-3}$) when the station was under the influence of continental air masses (northwest Asia and the west of Turkey) corresponding to the warmest days of the period. Higher concentrations of $PM_{2.5}$ and PM_{10} were noticed when the station received air masses

originating from the southwest (concentrations up to $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively). Among other influences, $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} concentrations were below $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively.

3.3.3 VOCs mixing ratios

Twenty four different VOCs were measured online during the campaign. These compounds were classified as belonging to three major families: biogenic, anthropogenic and oxygenated VOCs (3, 15 and 6 measured VOCs, respectively). Biogenic compounds included only isoprene and monoterpenes, while anthropogenic compounds only included primary hydrocarbons (alkanes, alkenes, alkynes and aromatic compounds) almost exclusively emitted from human activities. As OVOCs come from biogenic and anthropogenic (primary and secondary) sources, they have been presented separately. Statistical analysis, uncertainties and detection limits of the VOC measurements are presented in [table III.3](#).

Anthropogenic VOCs were the most abundant (49 % of the total concentration of the measured VOCs) and were mainly composed of $\text{C}_1\text{-C}_5$ compounds (76 % of the anthropogenic VOCs) but also of aromatics compounds (8 %). Biogenic compounds were mainly composed of monoterpenes (84 % of the total concentration of BVOCs) and had a small contribution to the total VOCs on average (about 5 %). With an average contribution of 46 % of the measured VOCs, OVOCs were mainly composed of methanol and acetone (47 % and 33 % of the total concentration of OVOCs, respectively).

Table III.3: Statistics ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), detection limits (DL - $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and relative uncertainties $u(X)/X$ (Unc. - %) of selected VOC concentrations measured at the site.

	Species	Min	25 %	50 %	Mean	75 %	Max	σ	DL	Unc.
ALKANES	Ethane	1.41	2.62	2.92	3.05	3.38	6.80	0.66	0.13	6
	Propane	0.10	1.89	2.04	2.20	2.39	6.24	0.62	0.19	14
	i-Butane	0.03	0.16	0.27	0.32	0.41	1.83	0.23	0.06	8
	n-Butane	0.02	0.29	0.44	0.54	0.67	6.77	0.43	0.04	19
	i-Pentane	0.02	0.06	0.15	0.25	0.32	3.98	0.31	0.03	19
	n-Pentane	0.01	0.09	0.15	0.21	0.28	2.14	0.21	0.02	24
	2-Methylpentane	0.03	0.03	0.05	0.09	0.11	2.27	0.13	0.05	9
ALKENES	Ethylene	0.01	0.14	0.32	0.35	0.49	2.85	0.27	0.06	12
	Propene	0.02	0.11	0.17	0.19	0.25	1.28	0.13	0.05	31
ALKYNE	Acetylene	0.17	0.57	0.70	0.71	0.83	2.32	0.21	0.07	15
DIENE	Isoprene	0.01	0.08	0.11	0.13	0.16	0.62	0.09	0.02	11
TERPENES	α -Pinene	0.04	0.04	0.10	0.33	0.33	10.6 3	0.74	0.09	10
	β -Pinene	0.03	0.03	0.10	0.34	0.32	11.1 4	0.80	0.07	12
AROMATICICS	Benzene	0.03	0.29	0.37	0.37	0.44	0.94	0.12	0.06	6
	Toluene	0.03	0.07	0.15	0.19	0.24	3.35	0.22	0.06	9
	Ethylbenzene	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02	1.76	0.09	0.04	11
	m,p-Xylenes	0.02	0.02	0.02	0.06	0.06	3.82	0.16	0.04	12
	o-Xylene	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	1.77	0.08	0.03	19
ALCOHOL	Methanol	0.87	2.23	3.29	3.84	4.73	12.8 2	2.13	0.08	21
CARBONYL COMPOUNDS	Acetaldehyde	0.19	0.52	0.74	0.83	1.03	2.81	0.44	0.03	10
	Acetone	1.02	2.08	2.57	2.72	3.03	6.46	0.96	0.01	9
	MVK+MACR	0.01	0.06	0.08	0.09	0.11	0.41	0.06	0.01	12
	MEK	0.18	0.47	0.59	0.66	0.74	2.11	0.30	0.01	9
NITRILE	Acetonitrile	0.06	0.13	0.17	0.20	0.21	1.97	0.16	0.01	13

An overview of VOC concentrations observed at different background locations in the Mediterranean is presented in Table III.4. Anthropogenic VOC levels measured here were in the range of those measured at the rural/marine/remote sites of Cape Corsica (France), Finokalia (Greece) and Messorougion (Greece) during fall and winter with the exception of ethane and propane that were higher at CAO. Concerning biogenic compounds, as for CAO, the Cape Corsica and Finokalia sites are typical Mediterranean shrublands and isoprene concentrations measured at these sites during wintertime were of the same order of magnitude. Additionally, CAO seemed to present a higher

contribution of monoterpenes in comparison with other comparable sites (e.g. Inia, Cape Corsica and Valderejo). OVOC concentrations observed during the campaign were also in the same range as observed for the other Mediterranean sites but lower than summer campaign values (e.g. Inia and Cape Corsica).

Table III.4: Comparison of mean concentrations of selected VOCs with ambient levels observed in the literature in the Mediterranean region from different atmospheres. Concentrations are expressed in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

	Cyprus Atmospheric Observatory ^a	Inia (Cyprus) ^b	Cape Corsica (France) ^c	Valderejo (Spain) ^d	Mt. Cimone (Italy) ^e	Finokalia (Greece) ^f	Messorougon (Greece) ^g
NMHCs	Background		Background	Rural	Remote	Marine	Mountain
	Winter 2015	Summer 2014	Winter 2013-2014	2003-2004	Winter 2010-2014	Winter 2004-2006	Fall 1996
Ethane	3.05		2.88	1.80		3.05	
Ethylene	0.35		0.49	0.28			
Propane	2.20		1.77	0.86	1.16	1.39	1.75
Propene	0.19		0.08	0.16			0.11
i-Butane	0.32		0.41	0.29	0.29	1.32	0.17
n-Butane	0.54		0.70	0.48	0.54	1.36	0.77
Acetylene	0.71		0.56	0.42	0.45		1.60
i-Pentane	0.25		0.38	0.27	0.22	0.66	0.33
n-Pentane	0.21		0.30	0.18	0.18	0.63	0.21
Benzene	0.37	0.08-0.12	0.53	0.24	0.44	0.88	0.55
Toluene	0.19	0.07	0.41	0.38	0.22	0.69	0.50
BVOCs	Cyprus Atmospheric Observatory ^a	Inia (Cyprus) ^b	Cape Corsica (France) ^c	Cape Corsica (France) ^h	Valderejo (Spain) ^d	Montseny (Spain) ⁱ	Finokalia (Greece) ^f
	Background		Background	Background	Rural	Rural	Marine
	Winter 2015	Summer 2014	Winter 2013-2014	Summer 2013	2003-2004	Spring 2009	Winter 2004-2006
Isoprene	0.13	0.22-0.29	0.07	0.55	0.14	0.05-0.20	0.51
α-Pinene	0.33			0.61			
β-Pinene	0.34			0.80			
Monoterpenes	1.34	0.28-0.37		2.30	0.57	0.03-0.38	
OVOCs¹	Cyprus Atmospheric Observatory ^a	Inia (Cyprus) ^b	Cape Corsica (France) ^h	Montseny (Spain) ⁱ	Castel-porziano (Italy) ^j		
	Background		Background	Rural	Rural		
	Winter 2015	Summer 2014	Summer 2013	Spring 2009	Spring 2007		
Methanol	3.84	3.43-4.73	4.20	1.71-3.61	4.39		
Acetaldehyde	0.83	0.45-0.68	0.60	0.42-1.21	1.80		
Acetone	2.72	4.83-6.44	6.20	1.90-3.74	3.82		
MVK+MACR	0.09	0.12-0.13	0.27	0.03-0.14			

¹ VOCs measured by PTR-MS

^a this study, ^b Derstroff et al., 2016, ^c ChArMEx database, ^d Navazo et al., 2008, ^e Lo Vullo et al., 2016, ^f Liakakou et al., 2007, 2009, ^g Moschonas and Glavas, 2000, ^h Michoud et al., 2017; Kalogridis, 2014, ⁱ Seco et al., 2011, ^j Davison et al., 2009.

3.3.4 VOCs variabilities

3.3.4.1 Anthropogenic compounds

As expected for combustion tracers, CO covaried well with acetylene, a long-lived anthropogenic species (figure III.12).

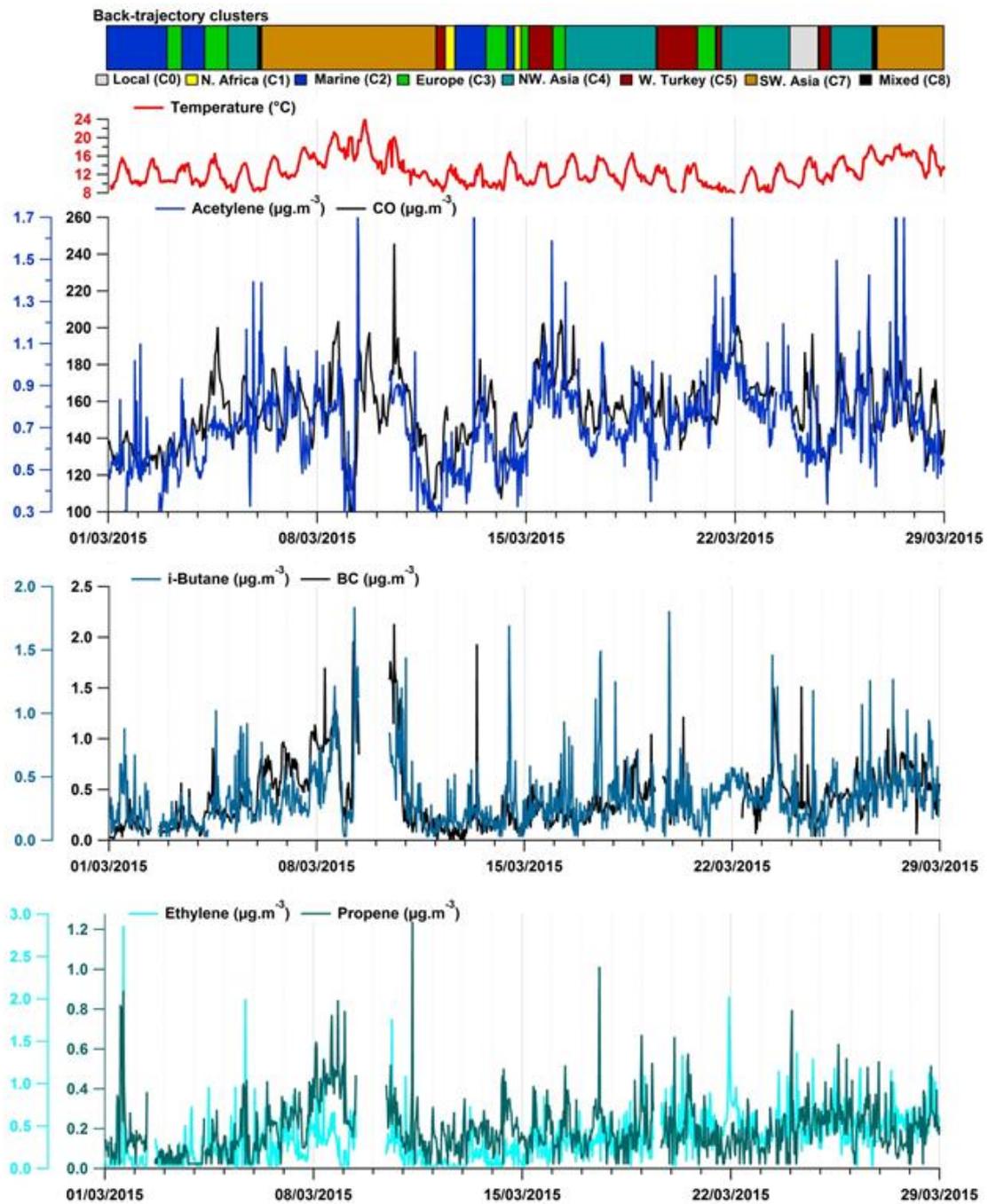


Figure III.12: Time series of a selection of anthropogenic VOCs (acetylene, i-butane, ethylene and propene – blue lines) in comparison with air mass origin, meteorological parameters (temperature displayed as red lines) and air combustion tracers (CO and BC – black lines).

These two compounds exhibited higher levels when the station was influenced by air masses imported from northwest and southwest Asia. Additionally, *i*-butane, a typical marker for evaporative sources, covaried well with BC, another tracer of combustion processes suggesting they may be emitted by a common source point (e.g. a traffic source including gasoline evaporation and exhaust emissions). Higher *i*-butane mixing ratios were observed when the site was under continental influence (from 6 to 11 March) suggesting an additional contribution from more distant sources (regional origins). Short-lived compounds, propene and ethylene, covaried suggesting a common local combustion source, even though a tendency to increase was observed only for propene when the station was influenced by continental air masses (6-11 March) indicating a potential additional contribution from more distant sources.

3.3.4.2 Biogenic compounds

Results from two biogenic tracers (isoprene and α -pinene) are presented in [figure III.13](#).

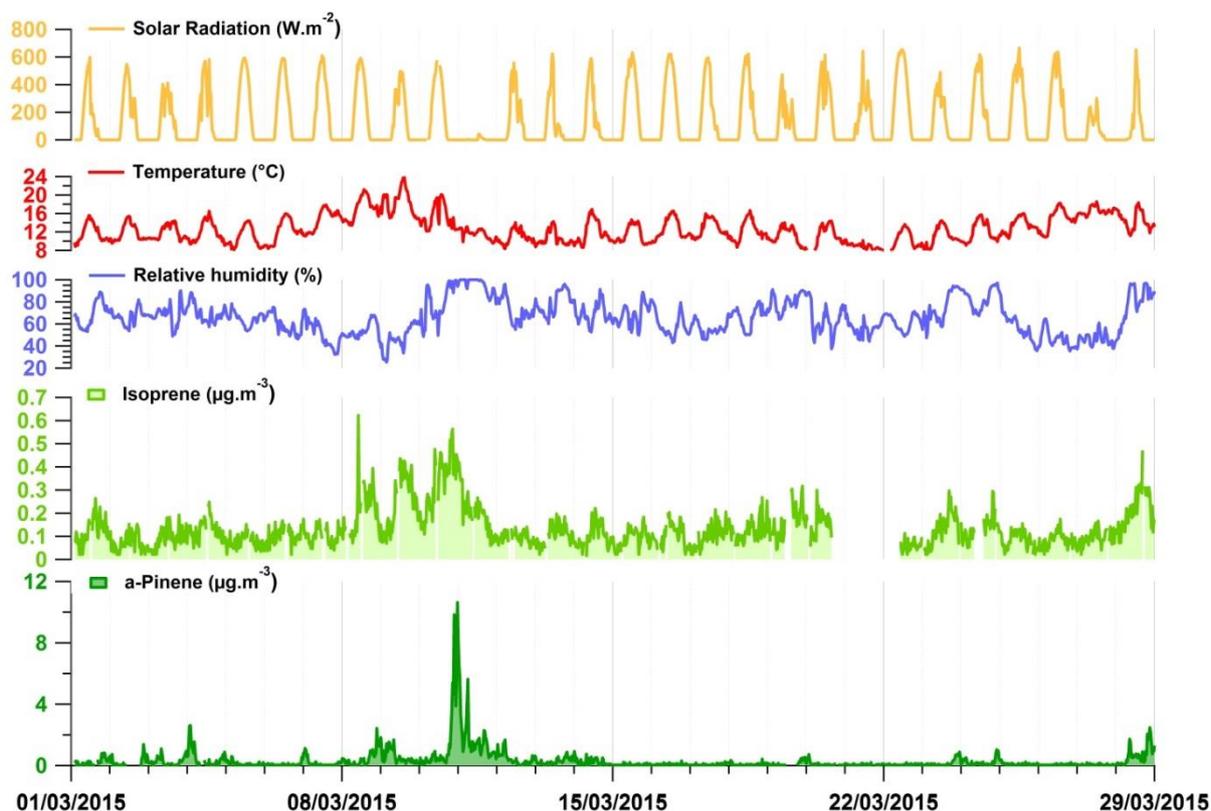


Figure III.13: Time series of a selection of biogenic VOCs (isoprene and α -pinene – green lines) in comparison with meteorological parameters (solar radiation, temperature and relative humidity; displayed as orange, red and blue lines, respectively).

Their distinct diurnal pattern suggests that these compounds may not be emitted by the same biogenic source. The observed isoprene pattern followed the typical diel profile, which depends on environmental parameters (temperature and solar radiation - [Geron et al., 2000a](#); [Owen et al., 1997](#)). Indeed, isoprene concentrations increased immediately at sunrise, indicative of local biogenic sources. Higher concentrations were also observed during the warmest days of the campaign (8-10 March) with a maximal temperature of 24 °C. Isoprene presented high concentrations also during the nights of 8 and 10 March. Surprisingly, α -pinene concentrations were more elevated during the nighttime compared with daytime. A similar nocturnal pattern has been observed elsewhere ([Harrison et al., 2001](#); [Kalabokas et al., 1997](#); [Kalogridis et al., 2014](#)) and was attributed to nocturnal emissions from monoterpenes storing plants from the understory vegetation. These nocturnal maxima were enhanced by the shallow nocturnal boundary layer, and the slow removal processes (i. e. low concentrations of oxidizing species) leading to higher concentrations.

3.3.4.3 Oxygenated compounds

With atmospheric lifetimes ranging from a few hours to several days, OVOCs can be emitted both from primary sources (mainly biogenic but also anthropogenic) and be produced by secondary processes related to the oxidation of anthropogenic and biogenic hydrocarbons. In [figure III.14](#), OVOCs present diurnal variabilities with large amplitudes when the temperature increased (9-12 March) suggesting a local biogenic contribution but also a potential secondary one (i. e. favorable conditions for photochemical processes). During the same period, the increase in background levels could be associated with a distant source of assumed anthropogenic origin in combination with high contribution of anthropogenic compounds of different lifetimes (see [section 3.3.4.1](#) of [this chapter](#)). Nocturnal variabilities were also observed, although not systematically, and coincided with an increase in temperature as observed during an intensive field campaign at Cape Corsica ([Kalogridis, 2014](#)). Possible interpretations would be linked to a dynamical phenomenon and a reinforcement of biogenic emissions.

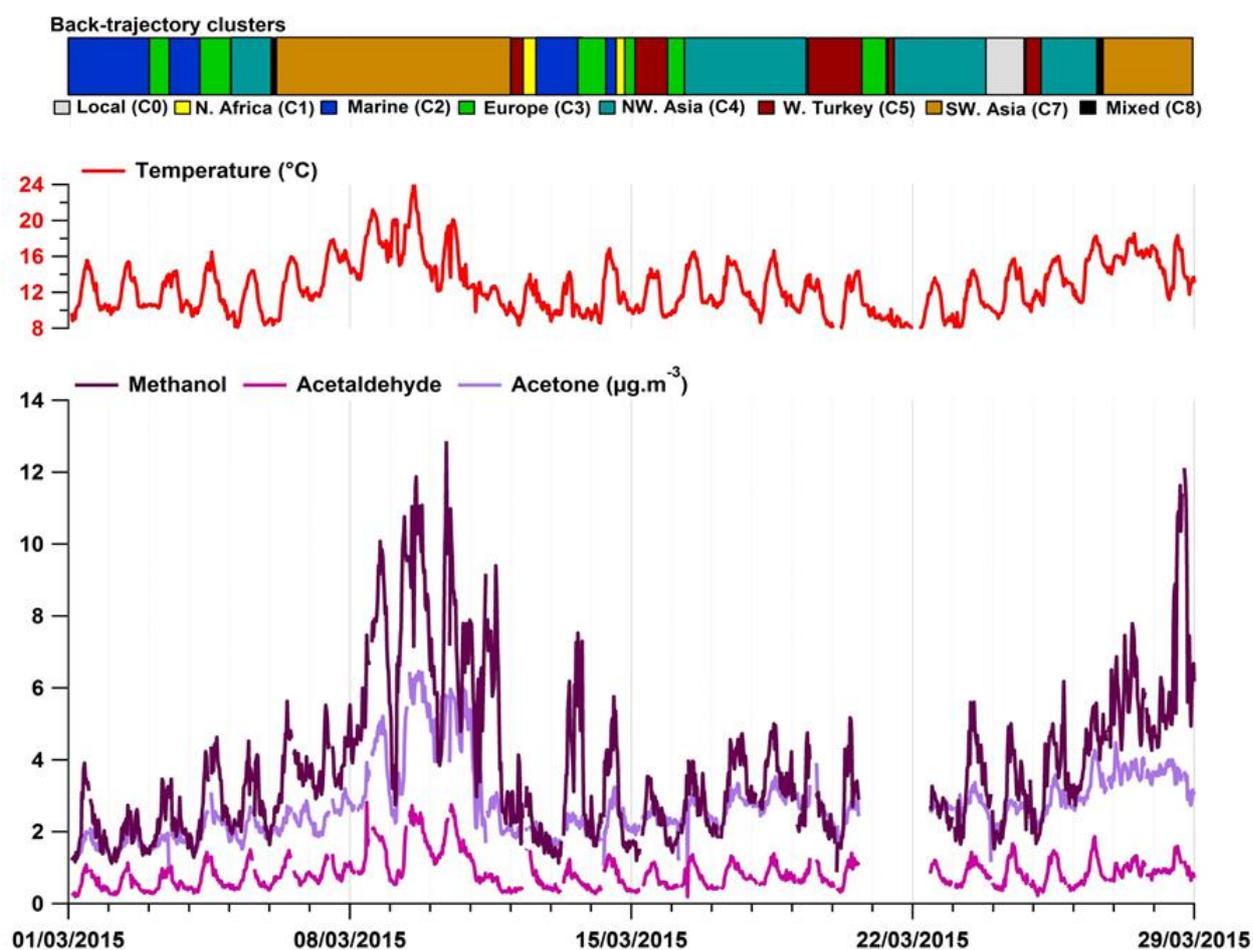


Figure III.14: Time series of a selection of OVOCs (methanol, acetaldehyde, acetone, purple lines), temperature (red line) and air mass origin clustering.

3.3.5 Source apportionment of VOCs

In the following section, the six-factor PMF solution (from simulations described in [section 3.2.3 of this chapter](#)) is presented and discussed. [Figure III.15](#) shows the contributions of each factor to the species selected as input for the PMF model as well as the contribution of each species to the six factors determined by the PMF analysis. [Figure III.16](#) shows the time series of the six PMF factor contributions. In this section, lifetimes were estimated from kinetic rate constants of the reactions between the species of interest and OH ([Atkinson and Arey, 2003a](#)) considering an average OH concentration of $1.0 \cdot 10^6$ molecules cm^{-3} ([Spivakovsky et al., 2000](#)). Concerning isoprene and monoterpenes, we also considered their kinetic rate constants of their reaction with ozone ([Atkinson and Arey, 2003b](#)) with an average daily measured O_3 concentration of $1.7 \cdot 10^{12}$ molecules cm^{-3} to estimate their lifetime.

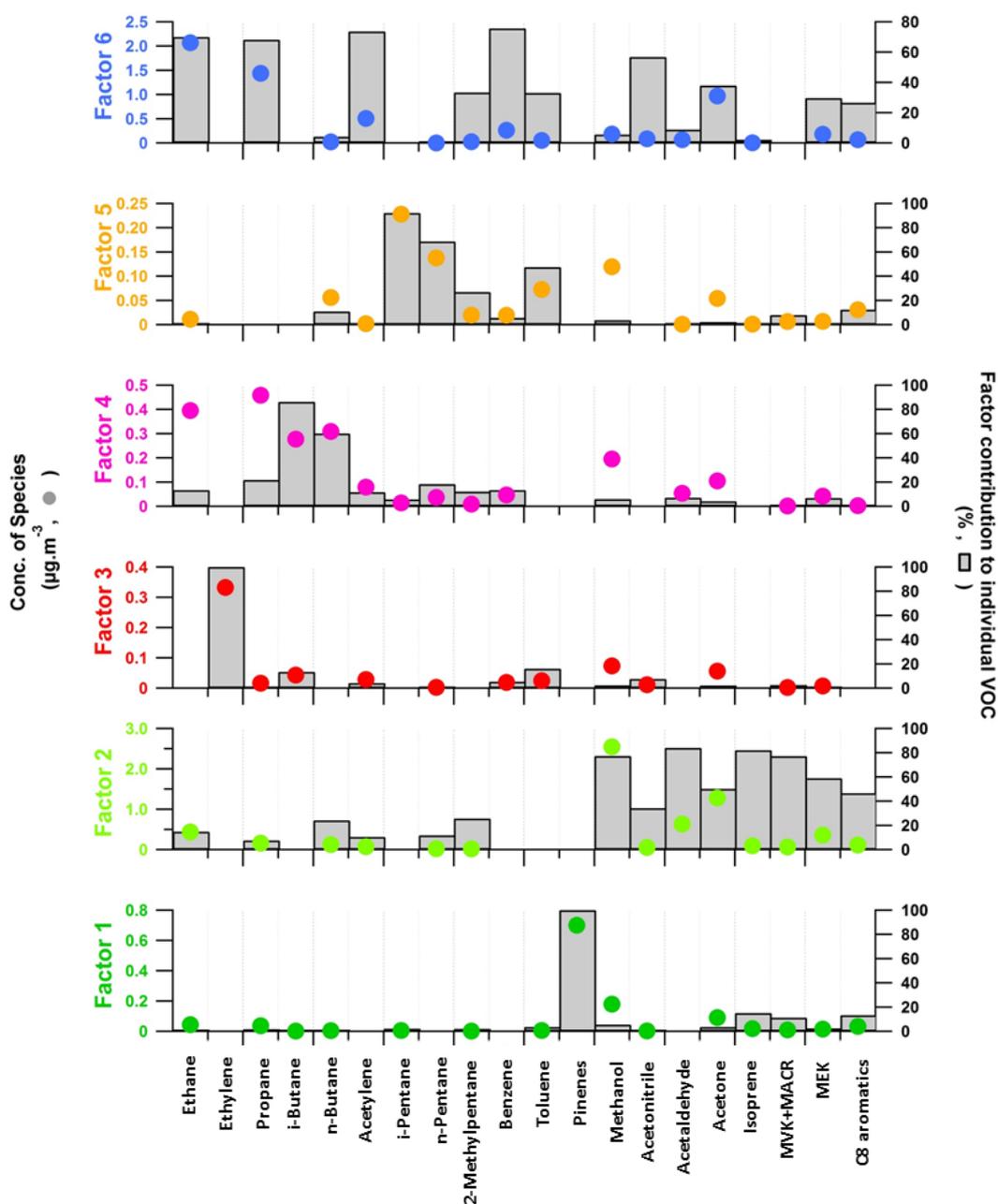


Figure III.15: Chemical profiles of the six-factor PMF solution (20 VOCs).

The contribution of the factor to each species ($\mu\text{g. m}^{-3}$) and the percent of each species apportioned to the factor are displayed as a grey bar and a colored circle, respectively. Factor 1 - biogenic source 1; factor 2 - biogenic source 2; factor 3 - short-lived combustion source; factor 4 - evaporative sources; factor 5 - industrial and evaporative sources; factor 6 - regional background.

VOCs result from direct emissions, chemistry, transport and mixing and therefore each individual factor cannot be attributed exclusively to one source category. Some of the computed factors may not be directly related to emission profiles but should rather be interpreted as aged profiles originating from different sources belonging to similar source categories (Sauvage et al., 2009). PMF was conducted to identify covariation factors of VOCs that were representative of aged or local

primary emissions as well as secondary photochemical transformations occurring during the transport of air masses sampled at this background site (Michoud et al., 2017).

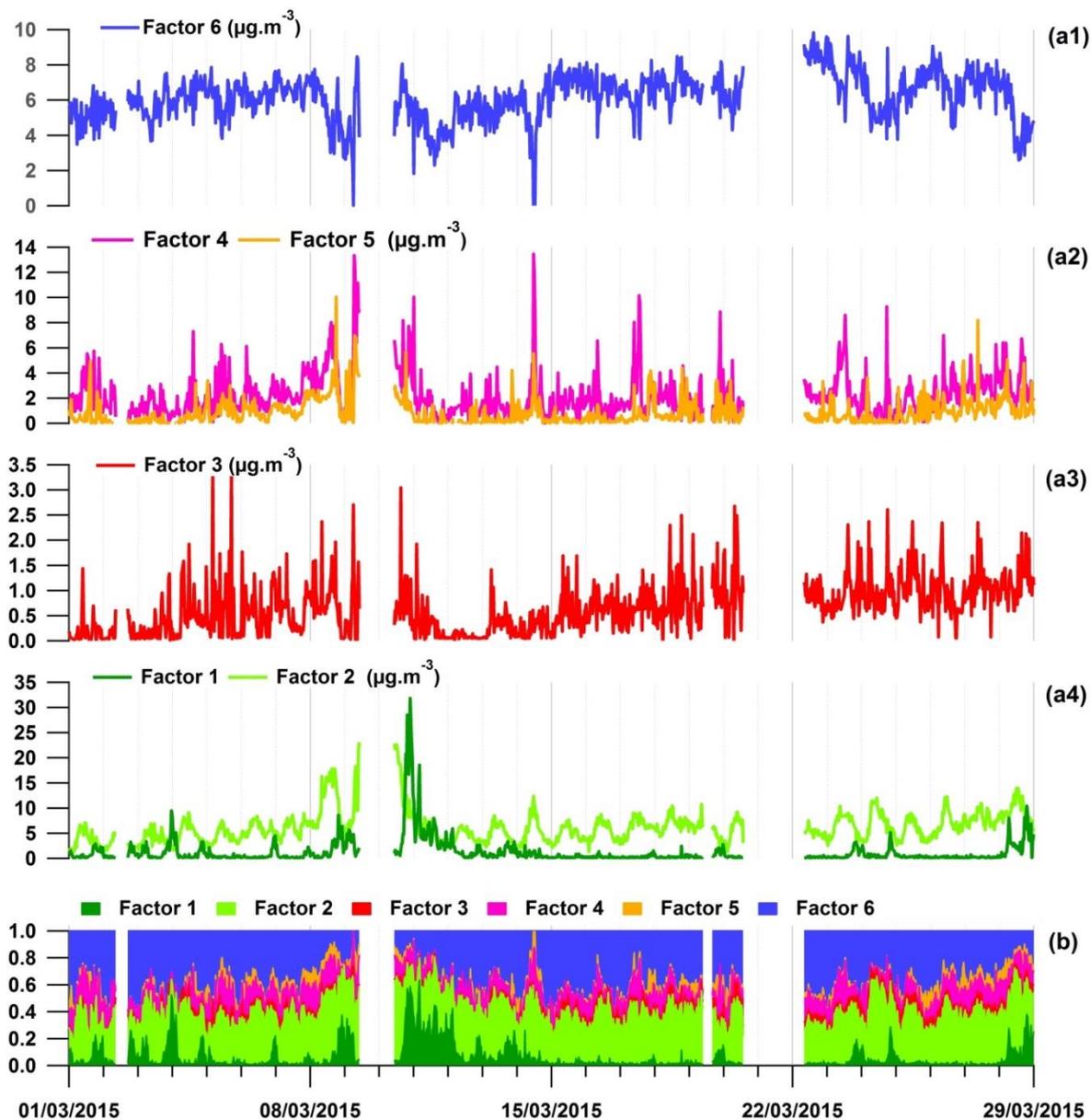


Figure III.16: Time series of VOCs factor contributions (a - $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and accumulated relative VOCs contributions (b).

Factor 1 - biogenic source 1; factor 2 - biogenic source 2; factor 3 - short-lived combustion source; factor 4 - evaporative sources; factor 5 - industrial and evaporative sources; factor 6 - regional background.

3.3.5.1 Biogenic factors with distinct origins (factors 1 and 2)

Two biogenic factors were identified, “**biogenic source 1**” and “**biogenic source 2**”. They are both composed of primary biogenic species but have shown distinct variabilities and origins justifying the

division into two factors. [Figure III.17](#) shows the diurnal cycle of the biogenic factors along with meteorological parameters (temperature and solar radiation). CPF results of these factors are also investigated and are presented in [figure III.18](#).

The average contribution of the “**biogenic source 1**” factor is only $1.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (7 %) during the studied period due to its few episodic contributions. Indeed, from 8 to 12 March, its relative contribution reaches 63 % of the total VOC mass ([figure III.16](#)) with peaks up to $34.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. This biogenic event occurred during the warmest period, with diurnal temperatures reaching up to 24°C . The biogenic factor 1 explains 100 % of the variability in pinenes and the relative load of these species for this factor is 55 %. The lifetime of α -pinene and β -pinene in the troposphere was quite short (1.4 and 2.8 h, respectively) indicating that these compounds were emitted exclusively by local vegetation. In addition, a few OVOCs (methanol and acetone mainly) are also found in this profile. The contribution of these compounds to factor 1 is estimated at 21 %. These OVOCs are also known to be partly emitted from biogenic emission sources ([Jacob et al., 2002](#); [Schade et al., 2011](#); [Schade and Goldstein, 2001](#); [Seco et al., 2007](#); [Singh et al., 2004](#)). The diurnal profile of factor 1 exhibits higher contributions during nighttime, (18:00-5:00 LT, local time) (in agreement with the diurnal variability in α -pinene investigated in [section 3.3.4.2](#) of [this chapter](#)), and CPF analysis localizes this source in the south and southwest directions from the sampling site, which were mainly encountered during the nighttime ([figure III.9](#)). In these directions, the area corresponds to pines and/or oaks forests ([figure III.18 - Fall, 2012](#)), known to be high emitters of pinenes but also of OVOCs (e.g., acetone; [Janson and de Serves, 2001](#)). As a result, air masses observed at CAO during the nighttime were enriched during transport over oak and pine forests with biogenic nocturnal emissions from plants with BVOC storage compartments, like coniferous species ([Laothawornkitkul et al., 2009](#); [Niinemets et al., 2004](#)). These nocturnal maxima were also enhanced by the slow removal processes (i. e., low concentrations of oxidizing species) and the shallow nocturnal boundary layer.

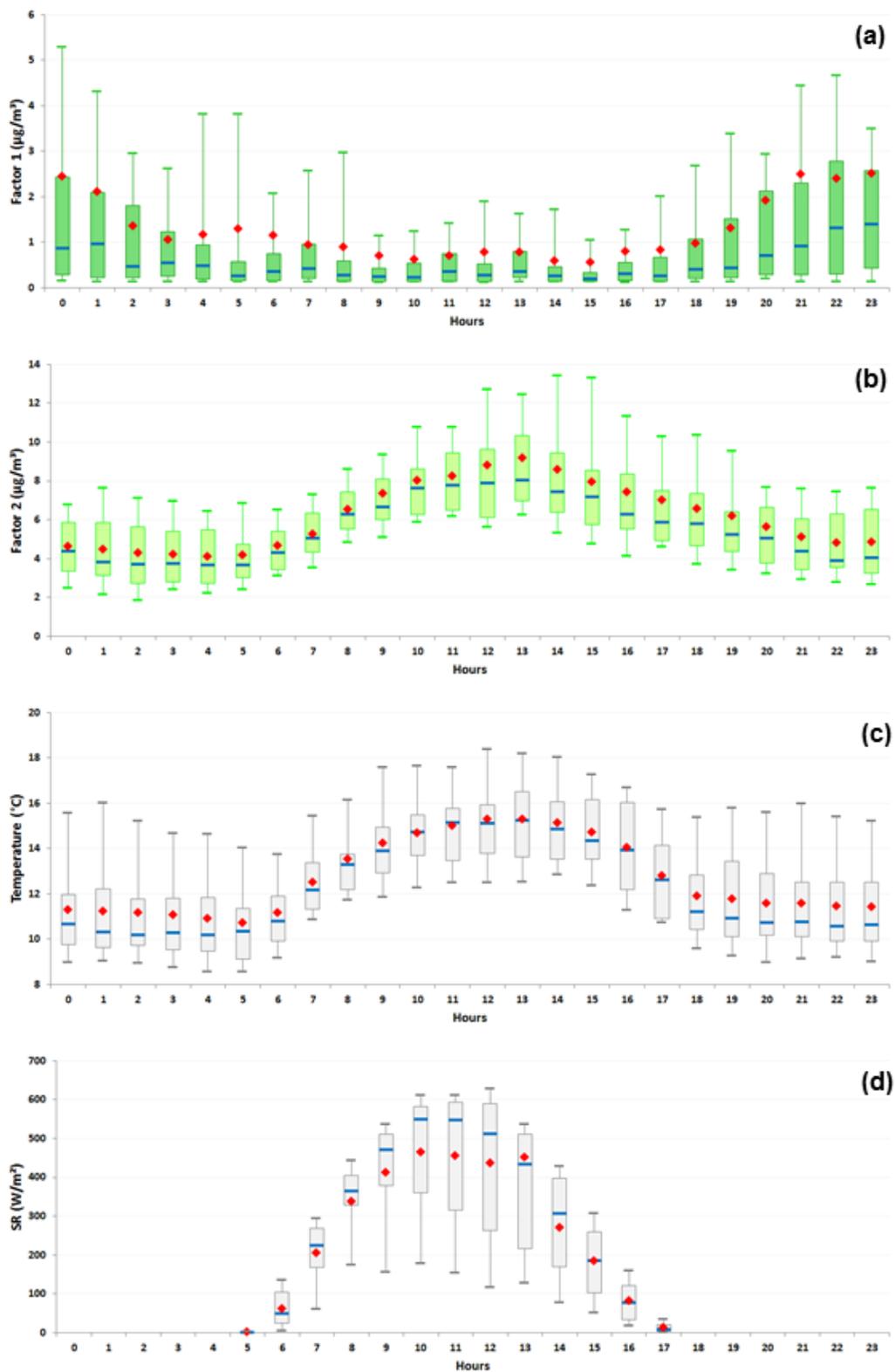


Figure III.17: Diel variation in the VOC factor contribution (a, b), temperature and solar radiation (c, d) represented by hourly box plots.

Blue solid line represents the median value, the red marker represents the mean value and the box shows the interquartile range. The bottom and the top of box depict the first and the third quartiles (i. e. Q1 and Q3). The ends of the whiskers correspond to first and the ninth deciles (i. e. D1 and D9). Time is given as local time.

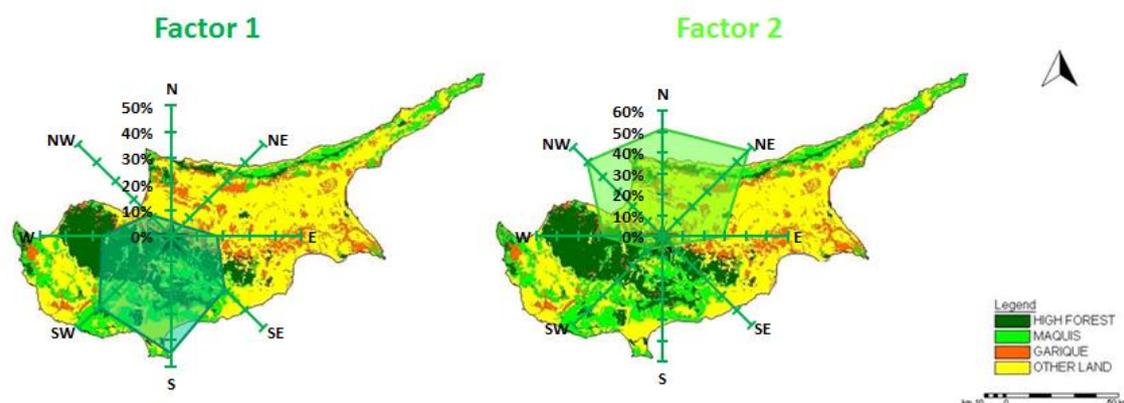


Figure III.18: Rose of the CPF for VOCs factors 1 & 2 in function of vegetation.

Credit picture: Vegetation map of Cyprus (Natural resource information and remote sensing center 1998).

With an average contribution estimated to be $6.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, this factor, **biogenic source 2**, is one of the two main VOC factors observed during March 2015 at CAO, explaining 36 % of TVOC (i. e., the sum of the n species including in the initial dataset of the PMF model – see [section 1.2.2](#) of [this chapter](#)). Factor 2 is mainly composed of OVOCs, such as methanol (77 % explained), acetaldehyde (84 % explained), acetone (50 % explained) and MEK (59 % explained). The total contribution of these oxygenated compounds to factor 2 is 79 %, with more than 42 % attributed to methanol. Most of these species are formed by the oxidation of both anthropogenic and biogenic compounds although some of them can also have a primary origin (e.g., the MEK budget described in [Yáñez-Serrano et al., 2016](#), and the acetaldehyde budget in [Millet et al., 2010](#); [Seco et al., 2007](#)). Additionally, this factor profile includes isoprene (82 % explained), a known chemical marker of primary biogenic emissions with a short lifetime (2.3 h), and its primary oxidation products ([Spaulding et al., 2003](#)): MACR and MVK (77 % explained; lifetime of 9.6 and 13.8 h, respectively). Its diurnal profile exhibits a clear temperature and solar radiation dependency ([figure III.17](#)), as already observed for isoprene in [section 3.3.4.2](#) of [this chapter](#). Individually, oxygenated species have shown the same daily variation as isoprene and its oxidation products, confirming their direct link. In conclusion, factor 2 is also attributed to a biogenic source (mainly driven by isoprene emissions), while factor 1 is characterized by pinenes. Small amounts of $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkanes are also found in this profile with a cumulated contribution to factor 2 of 12 % and can be attributed to a mixing with other temperature-related sources or artefacts from the PMF model ([Leuchner et al., 2015](#)). CPF analysis of factor 2 localizes the corresponding biogenic emission area in the northwest to the northeast directions from the sampling site with associated distinct land covers: “garrigues” and “other land” ([figure III.18](#)) corresponding mainly to cultivated areas.

3.3.5.2 Anthropogenic factors (factors 3, 4 and 5)

Among the six identified PMF factors, three were attributed to anthropogenic sources (factors 3, 4, and 5) and were characterized by compounds of various lifetimes.

Firstly, we note that these three anthropogenic factors showed enhanced contributions and similar variations during the periods when the station was influenced by air masses imported from southwest Asia (i. e., 6 to 12 March and from 26 to 29 March). These periods were also associated with enhanced levels of the anthropogenic compounds investigated in [section 3.3.4.1 of this chapter](#) but also C₆-C₁₄ alkanes and fossil fuel combustion tracers (CO, NO₂ and BC). These indications suggest that anthropogenic VOCs were potentially of the same origin when the station was influenced by air masses from southwest Asia and this independently of their specific sources. To determine the potential origin of these anthropogenic events observed at CAO, the CF results, concerning the factor contributions associated to southwest Asian air masses alone ([figure III.19](#)), were investigated. These results pinpoint the southeast coast of Turkey as a potential origin of these anthropogenic events observed at CAO. This region corresponds to densely populated areas of Turkey (including Adana and Gaziantep, with more than 1.6 million of inhabitants, the fifth and the sixth most densely populated cities in Turkey, respectively) with expected high anthropogenic emissions due to intense industrial and maritime activities (e.g., the seaport of Mersin) and a dense road network. The conclusion is that southwest Asian air masses were associated with higher contributions of all the three primary anthropogenic VOC factors. Therefore, to study each of these three anthropogenic factors and their additional local/regional origins more specifically, they will be investigated in the rest of this section, omitting the contributions associated with southwest Asian air masses. Diel variabilities are shown in [figure III.20](#). CPF results were also investigated and are presented in [figure III.21](#).

Factor 3 only represents up to 4 % of the sum of measured VOCs. This factor is composed of primary anthropogenic VOCs, ethylene (100 % explained) and toluene (14 %), typical compounds of incomplete combustion processes with short to medium lifetime (1.4 d and 2 d, respectively), with a total contribution to this factor of up to 55 %. Factor 3 displays fair correlation with ethylene ($r = 0.94$) and seems to correlate with NO₂, CO and BC, which are known to be relevant vehicle exhaust markers ($r = 0.41, 0.40, 0.37$, respectively). Even if the diurnal profile does not exhibit a clear variability except for a slight increase in midmorning ([figure III.20](#)), the time series shows a scattered variability ([figure III.16](#)). CPF analysis of factor 3 does not clearly highlight a wind sector except maybe southeast winds, supporting a local origin of this combustion source. The temporal variation was less pronounced on weekends than weekdays (average contribution of 0.5 and 0.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively) consistent with human activities. This factor was hence attributed to “**a short-lived combustion source**” ([Leuchner et al., 2015](#); [Michoud et al., 2017](#)).

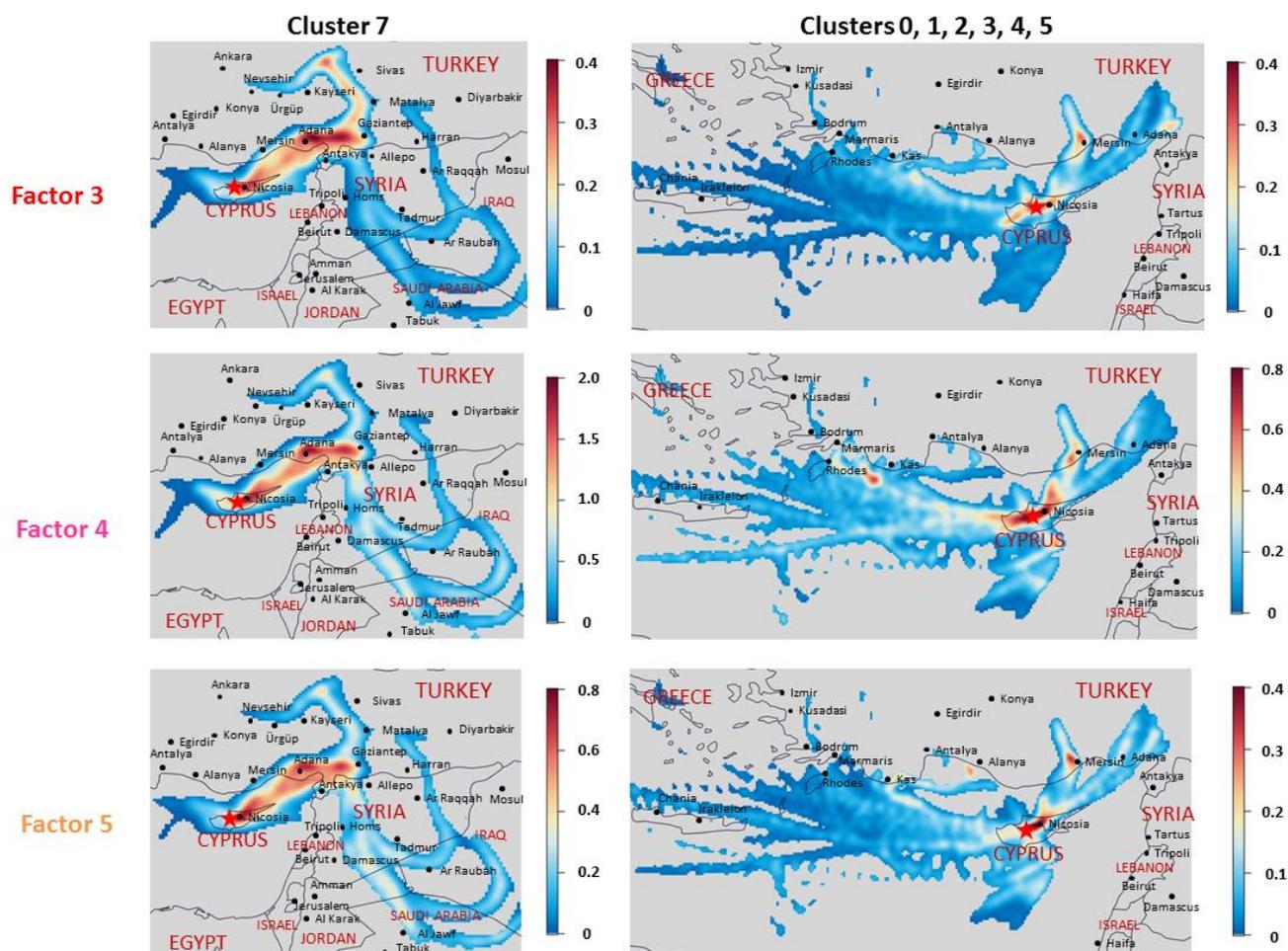


Figure III.19: Potential source areas contributing to the 3 anthropogenic VOCs factors, determined using the CF model 5-days back-trajectories from HYSPLIT model, as a function of air masses origin. Contributions are in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Cluster 0 – Local; Cluster 1 – N. Africa; Cluster 2 – marine air masses; Cluster 3 – Europe; Cluster 4 – NW Asia; Cluster 5 – West of Turkey; Cluster 7 – SW Asia.

The average contribution of **factor 4** is approximately estimated at $2.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (13 %) during the studied period. This factor is composed of primary anthropogenic VOCs with medium to long lifetimes. The profile of this anthropogenic source exhibits a high contribution from alkanes, mostly i-n-butanes with lifetimes ranging from 5 to 6 days and with more than 60 % of their variabilities explained by this factor, but also ethane (13 % explained - 47 days), propane (22 % - 11 days) and n-pentane (18 % - 3 days). The $\text{C}_4\text{-C}_5$ alkanes are found in the gasoline composition and evaporation source (Salameh et al., 2014, 2016). Ethane and propane can also appear as a significant profile signature of natural gas use. The total contribution of these compounds to factor 4 is up to 68 %.

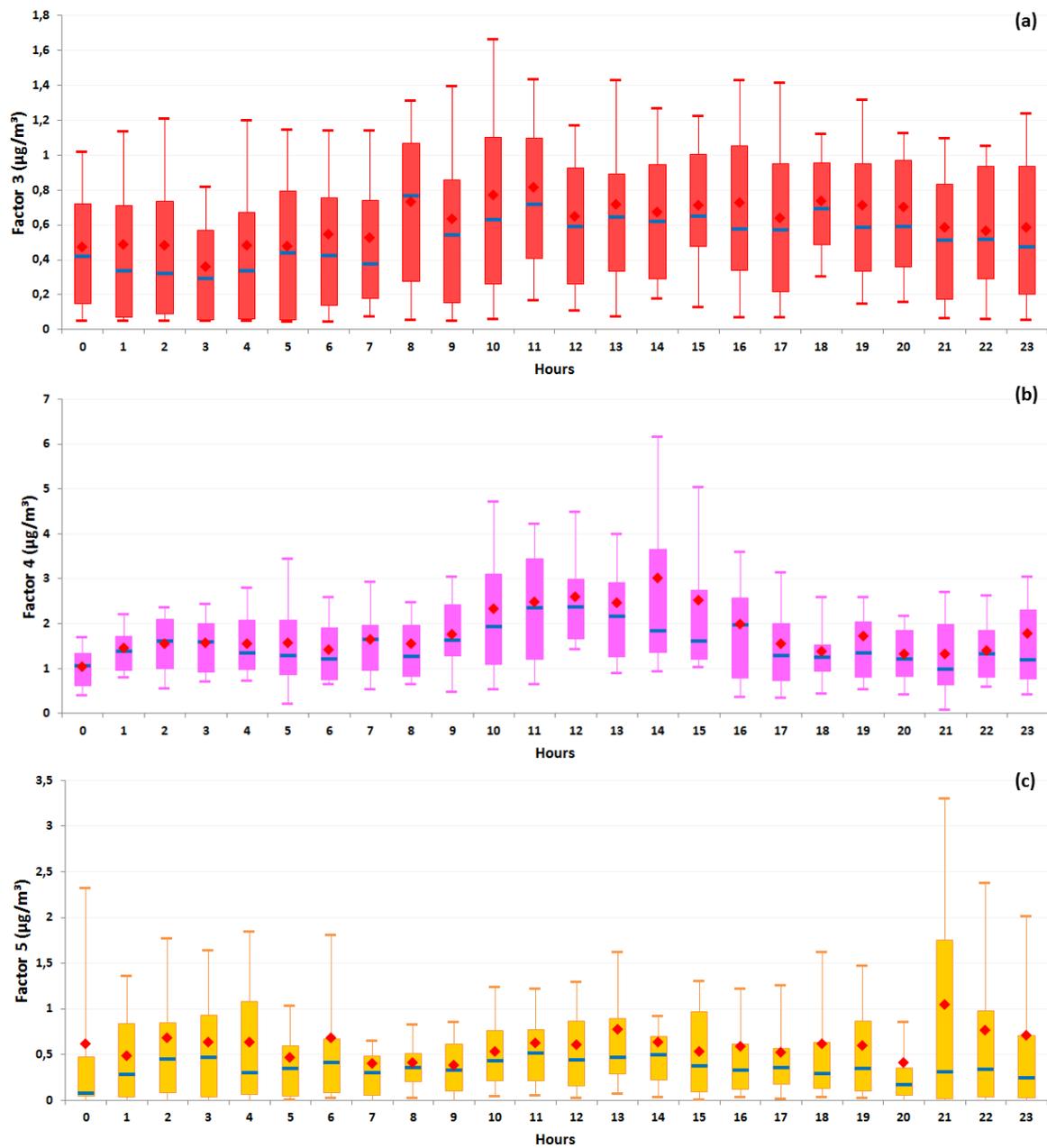


Figure III.20: Diel variation in the factor contributions (a-c) represented by hourly box plots. Diurnal profiles do not include contributions obtained when the site was under the influence of air masses categorized as belonging to cluster 7. Blue solid line represents the median contribution, the red marker represents the mean contribution and the box shows the interquartile range. The bottom and the top of box depict the first and the third quartiles (i. e. Q1 and Q3). The ends of the whiskers correspond to first and the ninth deciles (i. e. D1 and D9). Time is given as local time.

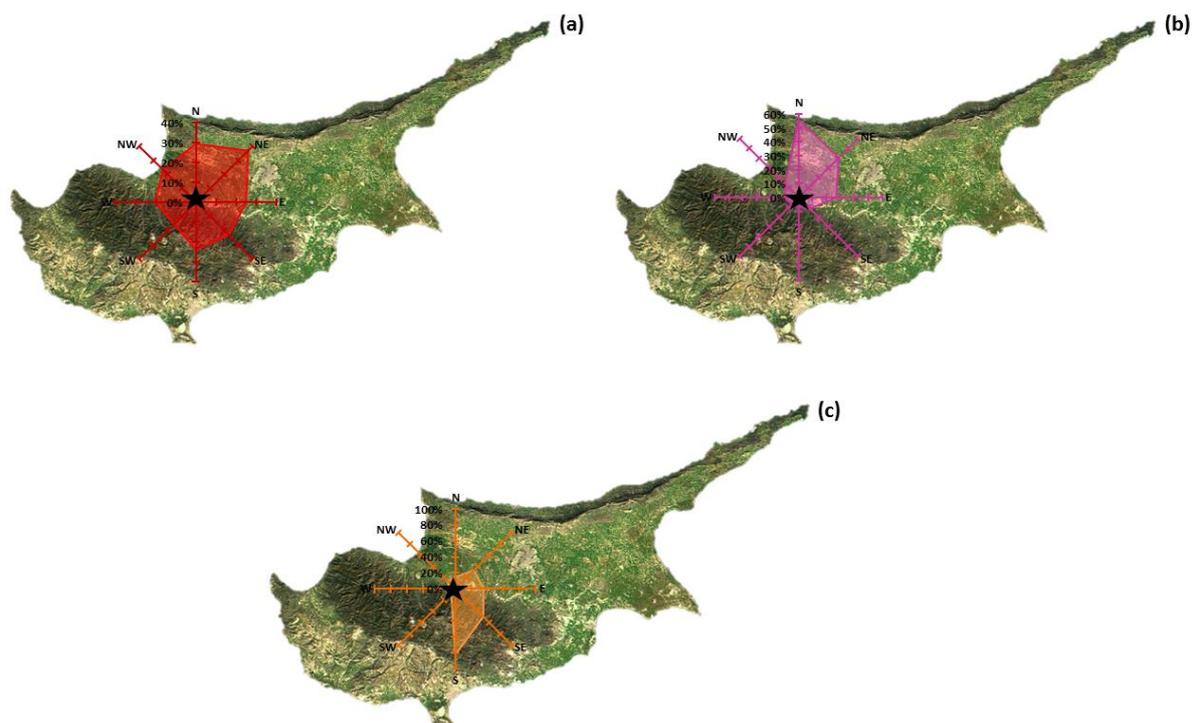


Figure III.21: Rose of the CPF for VOC factors 3, 4, 5 (a-c, respectively).

CPF results do not include contributions obtained when the site was under the influence of air masses categorized as belonging to cluster 7.

The diurnal variation in this source exhibits higher contributions during the day with peaks during the period 10:00-15:00 LT corresponding to the typical circulation of vehicles on the hill where the station is located. The CPF plot exhibits high contributions originating from the north, northeast and east wind sectors, e.g., the direction of the Nicosia region with its road traffic. Note that, more than 85 % of Cyprus passenger cars consume petrol (Eurostat, census 2013). Consequently, factor 4 can be viewed as “**evaporative sources**” including gasoline evaporation and with local origins. Regional origins were also not discarded as demonstrated in CF results (figure III.19): potential emission areas could be the southwest and southeast coasts of Turkey.

Factor 5 only represents up to 5 % of the sum of measured VOCs with episodic contributions of up to 27 % (figure III.16). Factor 5 is composed of primary anthropogenic species with medium lifetimes (total contribution of these compounds for the factor 5 of 45 %) such as i-pentane (92 % explained by factor 5), n-pentane (69 %) and 2-methylpentane (27 %), with lifetimes ranging from 2 to 3 days and typically emitted by gasoline evaporation as factor 4. Despite their similar variations, the PMF model assigned i- and n-butanes and i- and n-pentanes to two different factors. As i- and n-butanes concentrations have shown higher background levels than i- and n-pentanes consistent with their respective lifetime, this may partly explain the distinction between these two factors. Significant contributions (34 % in total) for aromatic compounds, benzene (6 % explained by

factor 5), toluene (48 %) and m107 (12 %), and some OVOCs, methanol (4 %) and acetone (2 %), are also observed. Furthermore, factor 5 was mainly influenced by another geographical location compared to factor 4. The time series of factor 5 presented in [figure III.16](#) has shown that this factor was primarily episodic with a high contribution which seemed to be originating from the south and southeast wind sectors as suggested by the CPF plotted in [figure III.21](#). Regarding Cyprus emissions inventories ([Tsilingiridis et al., 2010](#)), these directions may correspond to the Larnaca region and different industrial implementations: several small industry areas are located in these directions but also industrial plants, e.g., three power plants (using heavy fuel and diesel for their boilers - [DLI, 2016](#)) and two cement plants (only one was in operation in 2015 - [DLI, 2016](#)) located nearly south and southeast coasts of Cyprus. A refinery was also referenced in [Tsilingiridis et al., 2010](#) but it was shut down in 2004 and then converted into an oil storage terminal (all fuels consumed in the island are imported since then - [DLI, 2016](#)). The contribution of long-range transport cannot be discarded either. The diurnal pattern of this factor ([figure III.20](#)) has shown high contributions during the nighttime, appearing to be relatively intense compared to other anthropogenic behaviors and probably driven by dynamical processes. Furthermore, diurnal profiles of factor 5 presented in [annex H](#) displayed a distinction between contributions under south-southeast wind directions and others. In fact, the station was only under the influence of wind coming from the south and the southeast directions from 18:00 to 08:00 LT, explaining this nocturnal influence transported to the site by local wind circulation. The diurnal profile excluding high industrial contributions has shown a diurnal variability (07:00-18:00 LT) in agreement with factor 4 ($r = 0.64$). This finding suggests that the diurnal contributions of factor 5 could be associated with evaporation sources including gasoline evaporation with local origins potentially associated with the Nicosia region ([figure III.21](#)) and/or regional origins, (south of Turkey - [figure III.19](#)). Furthermore ([Salameh et al., 2016](#)) found a “gasoline evaporation” factor, obtained from measurements realized in winter 2012 in the eastern suburb of Beirut, with a profile resembling factor 5 and high contributions corresponding to a particular wind direction, which in turn corresponded to the location of a fuel storage facility. Therefore, factor 5 may include evaporative sources and it was labelled as “**industrial and evaporative sources**” for that reason.

3.3.5.3 Regional background (factor 6)

With an average contribution estimated to be $6.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, **factor 6** is the second main VOC source observed during March 2015 at CAO explaining 36 % of TVOC. Factor 6 is mainly composed of long-lived primary anthropogenic VOCs, such as ethane (70 % explained by this factor), propane (68 %), acetylene (74 %), and benzene (76 %) with lifetimes ranging from 11 to 47 days and typically emitted by natural gas use and combustion processes. The total contribution of these compounds to factor 6 was up to 70 %, with more than 57 % only attributed to ethane and propane. Other

anthropogenic NMHCs with shorter lifetimes compose this factor, such as toluene (33 %), 2-methylpentane (33 %) and C₈ aromatic compounds (27 %), although with a low contribution to factor 6 (below 3 %). Additionally, the profile of factor 6 explains to a large extent some OVOCs such as acetone (38 %) and MEK (30 %). These species represent 19 % of the total load for this factor. Various sources, either primary or secondary (Singh et al., 2004; Yáñez-Serrano et al., 2016), can be associated with these oxygenated compounds characterized by long atmospheric lifetimes but their association with long-lived anthropogenic species suggested primary/secondary anthropogenic contributions. Indeed, several studies performed in urban or in rural areas (de Gouw et al., 2005; Goldstein and Schade, 2000; Legreid et al., 2007) have attributed about half of these oxygenated compounds concentrations to regional background pollution. Hence, the high abundance of long-lived species, in combination with the lack of shorter-lived compounds, suggests here aged air masses transported towards the sampling site. Furthermore, factor 6 exhibits variability similar to CO (see figure III.22) supporting the identification of this factor as corresponding to long-lived compounds mainly of anthropogenic origin. The diurnal pattern of this factor (figure III.23) is mainly based on the diurnal variation in ethane which is characterized by a nighttime maximum and a midday minimum. The diurnal profile of factor 6 displays higher levels during the night under a shallow inversion layer followed by a concentration decreased which could be attributed to the increase of the Planet Boundary Layer (PBL) and the vertical mixing.

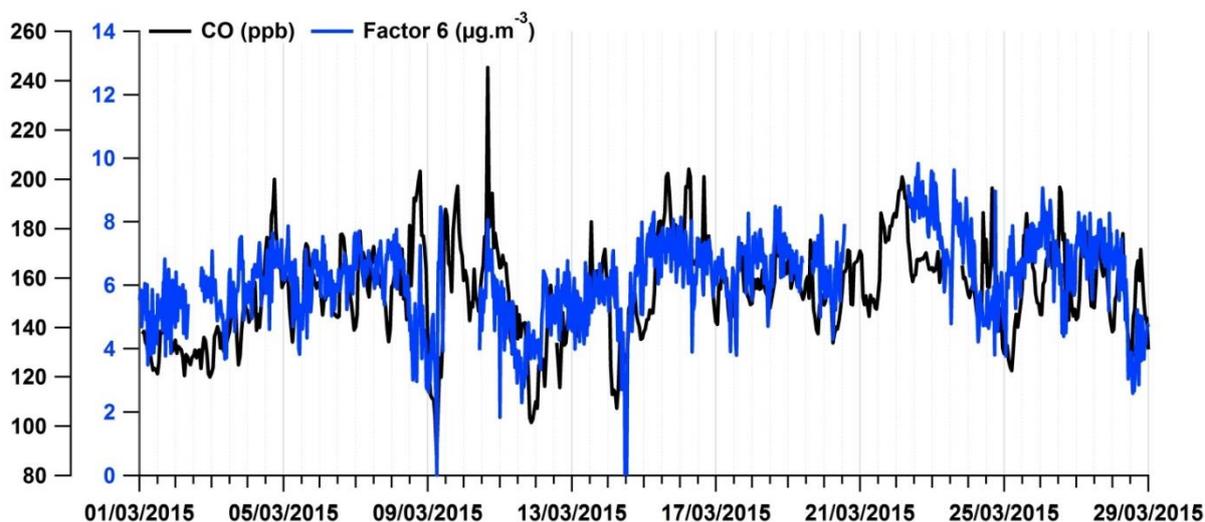


Figure III.22: Time series of the VOC factor 6 contribution (blue line) and CO (dark line).

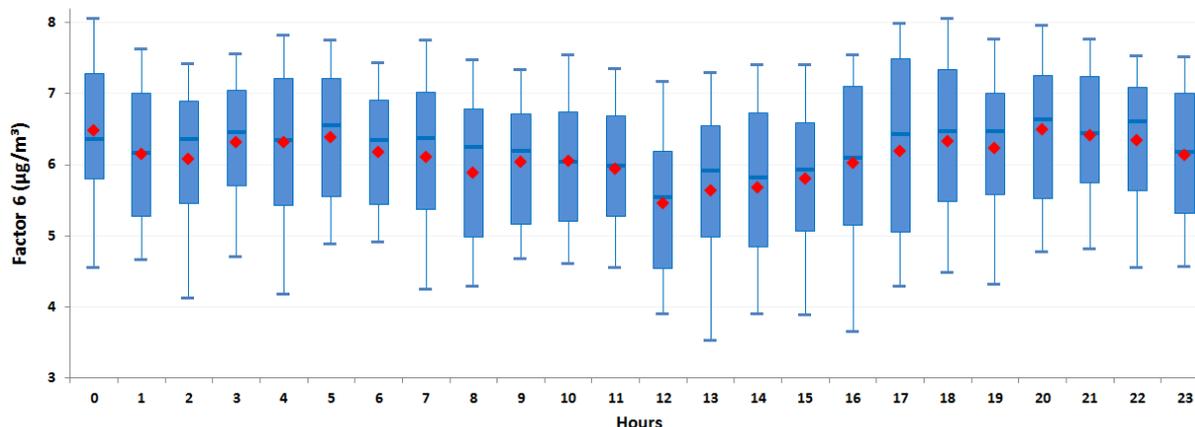


Figure III.23: Diel variation in the VOC factor 6 contributions represented by hourly box plots. Blue solid line represents the median contribution, the red marker represents the mean contribution and the box shows the interquartile range. The bottom and the top of box depict the first and the third quartiles (i. e. Q1 and Q3). The ends of the whiskers correspond to first and the ninth deciles (i. e. D1 and D9). Time is given as local time.

The potential source areas associated with this factor (figure III.24) can be pinpointed to the south coast of Turkey (Antalya, Mersin and Gaziantep provinces – northwest Asian air masses). An additional minor continental contribution seems to be associated to the Peloponnese region (Greece – European air masses). As a conclusion, factor 6 can be interpreted as a regional contribution of various remote sources of the Mediterranean region, hence showing the continental regional background (Hellén et al., 2003; Leuchner et al., 2015; Sauvage et al., 2009). These sources were transported towards the receptor site by aged air masses which had not been recently in contact with additional anthropogenic sources. Within the time of transport of emissions from distant sources, atmospheric oxidation removes the reactive species and the remaining fraction contains mostly the less reactive species, such as ethane, propane and some OVOCs. Finally, it is reported here as “**regional background**”.

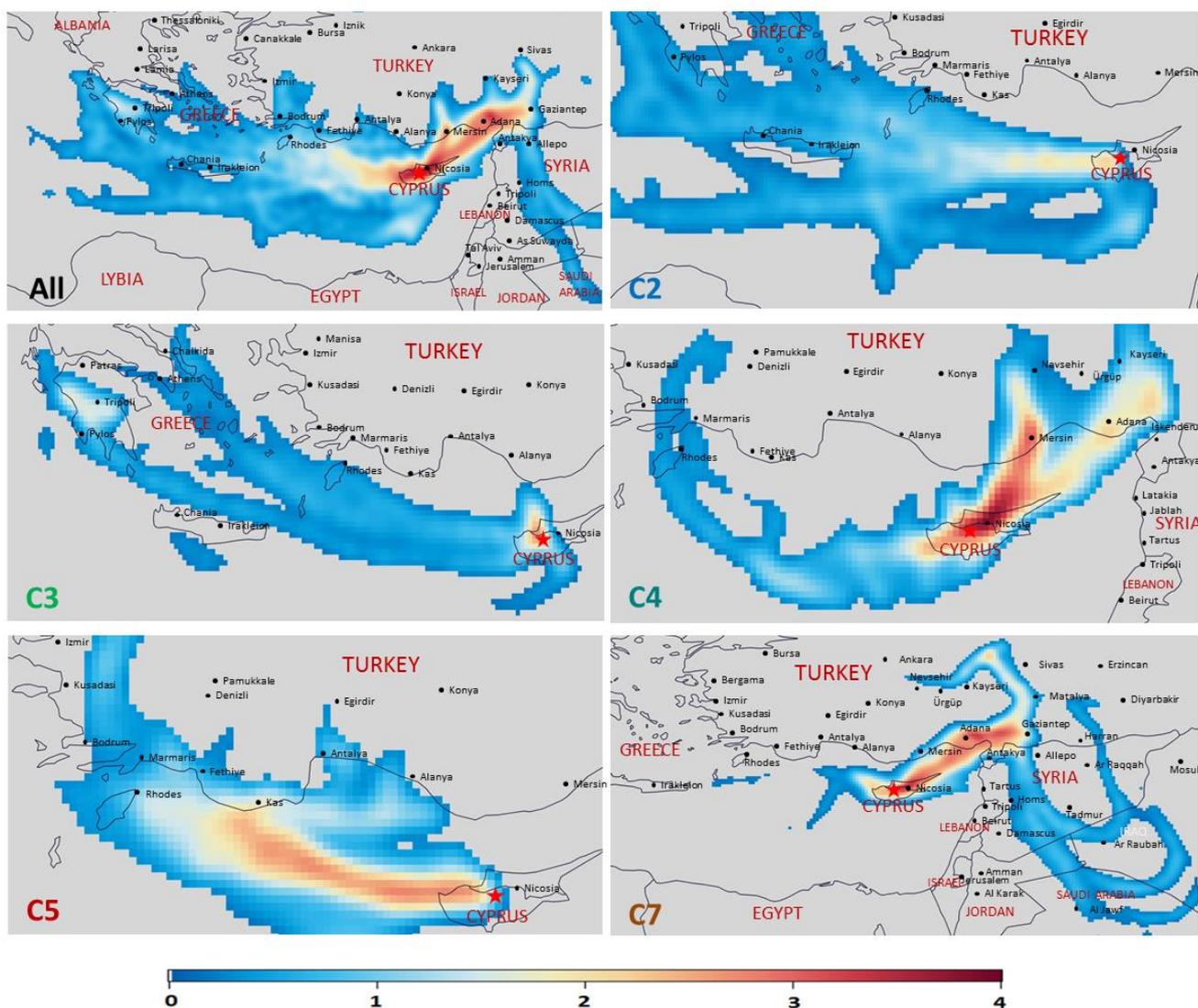


Figure III.24: Potential source areas contributing to the VOC factor 6 in the function of air mass origins. Contributions are in units of $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. All – without distinction of air mass origins; C2 – marine air masses; C3 – Europe; C4 – northwest Asia; C5 – west of Turkey; C7 – southwest Asia. The low numbers of samples associated with clusters 0 and 1 (local and N. Africa, respectively – [Figure III.7](#)) does not allow us to apply CPF analysis only considering these air masses origin.

3.4 Discussions

3.4.1 Comparisons with VOCs measurements conducted in Mediterranean

3.4.1.1 Comparisons with VOCs measurements conducted at a different background site of Cyprus

To the best of our knowledge, only one study has reported VOC measurements performed at a background site of Cyprus with a similar typology to the CAO station. Indeed, during the CYPHEX summertime campaign (Cyprus Photochemical Experiment 2014), VOC measurements were

conducted mostly using a PTR-MS at a rural site (Inia) located in the southwest of the Troodos mountain range. [Derstroff et al., 2016](#) have examined the temporal variation in VOCs observed during this campaign and investigated the impact of air masses originating from eastern and western Europe and of the marine boundary layer on VOCs, especially OVOCs.

A comparison between the two studies shows that each sampling site exhibited very low mixing ratios of primary anthropogenic compounds as expected from their remoteness from local pollution sources. For biogenic compounds, [Derstroff et al., 2016](#) identified that the sparse local vegetation close to their site produced only modest concentrations of biogenic compounds (average concentration of $\sim 0.26 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $\sim 0.33 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ for isoprene and the sum of monoterpenes, respectively) with both daily maxima and a solar-radiation-dependent pattern. In our study, isoprene has shown also daily variability and low concentrations ($0.13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) but consistent with the respective period of each campaign (CAO: winter/spring, Inia: summer), leading to a different range of temperatures (average diel variations in the temperature between $11\text{-}15^\circ\text{C}$ and $22\text{-}25^\circ\text{C}$ for CAO and Inia, respectively). However, despite the lower temperature observed during our campaign, monoterpenes have shown higher levels ($1.34 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) at CAO, with nighttime maxima and potential production by oak and pine forests.

OVOCs observed during the CYPHEX campaign have shown high values (average concentration of $\sim 4.08 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $\sim 5.64 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ for methanol and acetone, respectively) and revealed little diel variations, indicating that local emission or production was minor in comparison to long-range transport. In this study, we found more pronounced OVOC diel variations (not shown in this article but similar to biogenic source 2 diel variation), a comparable average concentration of methanol ($3.84 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) with mostly biogenic origins and a lower concentration of acetone ($2.72 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) with both biogenic origins (biogenic source 2) and primary/secondary anthropogenic origins (regional background). As a result, local origins were as significant as long-range transport in our study. Consistent with our findings, [Derstroff et al., 2016](#) found higher OVOC mixing ratios when air masses came from eastern Europe and lower when they arrived from western areas.

3.4.1.2 Comparisons with another PMF study performed at a remote site of the Mediterranean region

[Michoud et al., 2017](#) have reported gas and aerosol measurements conducted at a French remote site of the Western Mediterranean region (Cape Corsica) during the ChArMEx SOP2 field campaign (summer 2013). They performed a PMF analysis on a gas database made of 42 VOCs, including primary VOCs with anthropogenic and biogenic origins, and OVOCs and therefore offer a unique opportunity to provide a characterization of VOCs for the entire Mediterranean. Note that the same

species had different lifetimes at each site since we considered a lower OH concentration, leading to a higher lifetime, but this is consistent with respective measurement periods (CAO: winter/spring, Cape Corsica: summer).

At both sampling site, primary anthropogenic PMF factors were separated according to the lifetime of the compounds which composed them, suggesting a homogeneity phenomenon in the entire basin. Similar to our regional background factor, their “long-lived anthropogenic” factor was mainly composed of long-lived primary anthropogenic VOCs but also of oxygenated compounds (e.g., methanol and acetone), covarying with CO and showing potential distant sources, originated from Europe (the north of Italy and the southeast of France) and Africa (the northeast of Tunisia). In this study, distant anthropogenic sources (regional background factor) have shown potential origins mainly associated with the Eastern Mediterranean region, and they represented a higher share of the sum of measured VOCs (CAO: 36 %, Cape Corsica: 16-17 %) inducing a lower share of the short-lived anthropogenic factor (CAO: 43 %, Cape Corsica: 21-23 %).

Different patterns were noticed concerning biogenic sources identified at these two Mediterranean receptor sites. We found a biogenic factor with a clear diurnal cycle correlated with temperature (biogenic source 2) but also a second biogenic source with nighttime maxima (biogenic source 1); hence, this further distinguishing biogenic sources contributing to isoprene and monoterpenes concentrations contrary to [Michoud et al., 2017](#). This difference with [Michoud et al., 2017](#) may be linked to the type of Mediterranean vegetation characterizing each measurement site, or different processes may also have occurred. Biogenic sources represented significant contributors to the VOC concentrations observed at these sampling sites (CAO: 36 %, Cape Corsica: 20 %).

Finally, oxygenated compounds were incorporated in these two studies but they were apportioned differently. Our PMF analysis did not allowed to clearly separate primary sources from secondary sources contrary to [Michoud et al., 2017](#), but we obtained a better distinction between anthropogenic and biogenic origins of measured OVOCs. Hence, OVOCs were mainly explained by biogenic sources in this study (64 %).

3.4.2 Exploring the potential of VOCs in secondary organic aerosols formation

3.4.2.1 Source apportionment of organic aerosols

Foremost, we only considered the organic fraction of NR-PM₁ in this study. Following the same method as [Michoud et al., 2017](#), organic aerosol (OA) concentration was apportioned to three factors using a constrained PMF analysis: HOA (Hydrogen-like OA), SV-OOA (Semi-Volatile Oxygen-like OA) and LV-OOA (Low-Volatile Oxygen-like OA). During our study, average mass contributions

were 0.30, 1.14 and 1.89 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, for the three determined factors HOA, SV-OOA, and LV-OOA, respectively, and for a total OA concentration of 3.33 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Mass spectra profiles are presented in figure III.25. Very low contributions of HOA were observed during the whole campaign, illustrating the weak influence of local anthropogenic sources of OA at the site, while secondary OA represented about 91 % of OA and was mainly composed of aged LV-OOA (63 % of OOA).

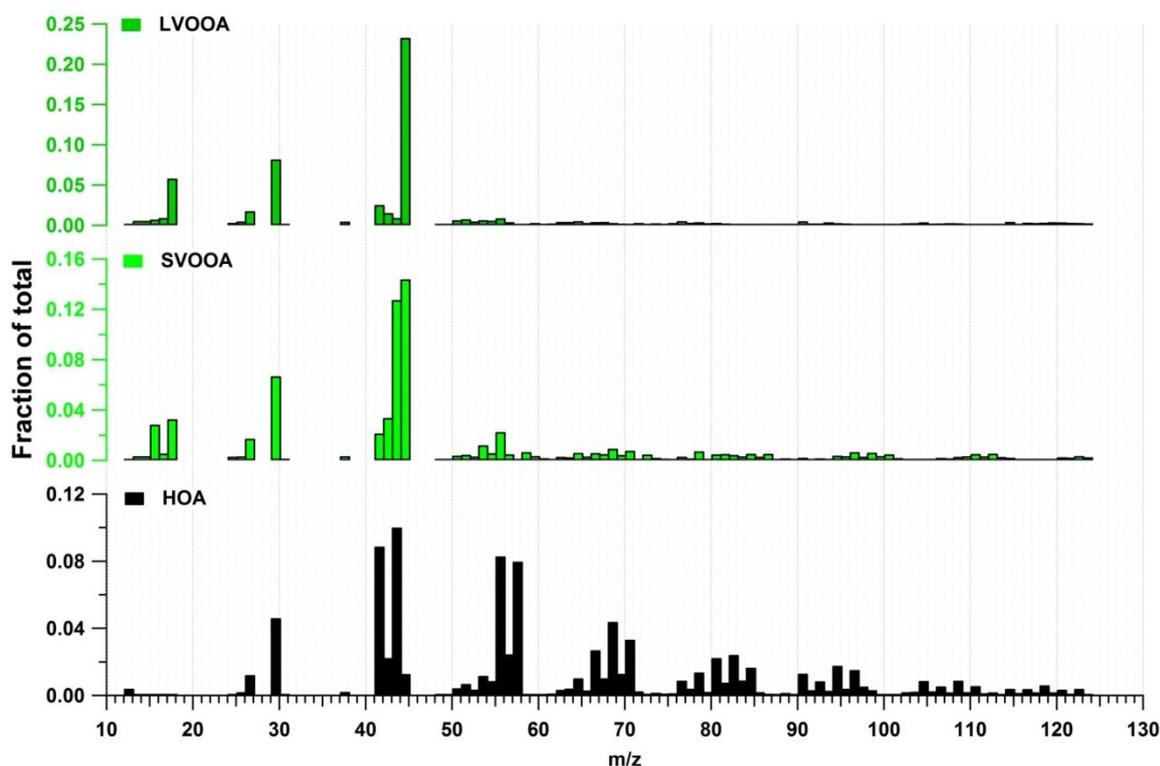


Figure III.25: Mass spectra profile obtained for the 3 factor constrained PMF solution. OA factors: HOA - Hydrogen-like OA; SV-OOA – Semi-Volatile oxygen-like OA; LV-OOA – Low-Volatile oxygen-like OA

Figure III.26 reports the time series of accumulated OA factors. From 4 to 10 March, OA concentrations increased progressively up to 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ together with an increase of SV-OOA contributions to OA levels (up to 66 %). The daily average SV-OOA concentration observed on 10 March was three times higher compared to 4 March. Similar patterns were also noticed for HOA and LV-OOA but were less pronounced (2 times higher). This period corresponded to a progressive increase in daily temperature (diel maximum temperatures increasing from 16 to 24 °C), leading to favorable conditions for VOC emission/formation but also to air masses coming from northwest and southwest Asia, especially from the south of Turkey. OA concentrations were drastically reduced on 11 March due to precipitations and change in air mass origin. Other increases in OA concentrations were noticed, from 14 to 21 and 22 to 29 March, consistent again with the temperature trend but with less pronounced variability than in the first period. From 26 to 29 March, the SV-OOA contribution to

OA concentrations increased significantly when the station was under continental influence (cluster 7: southwest Asia) whereas the LV-OOA contribution was lower.

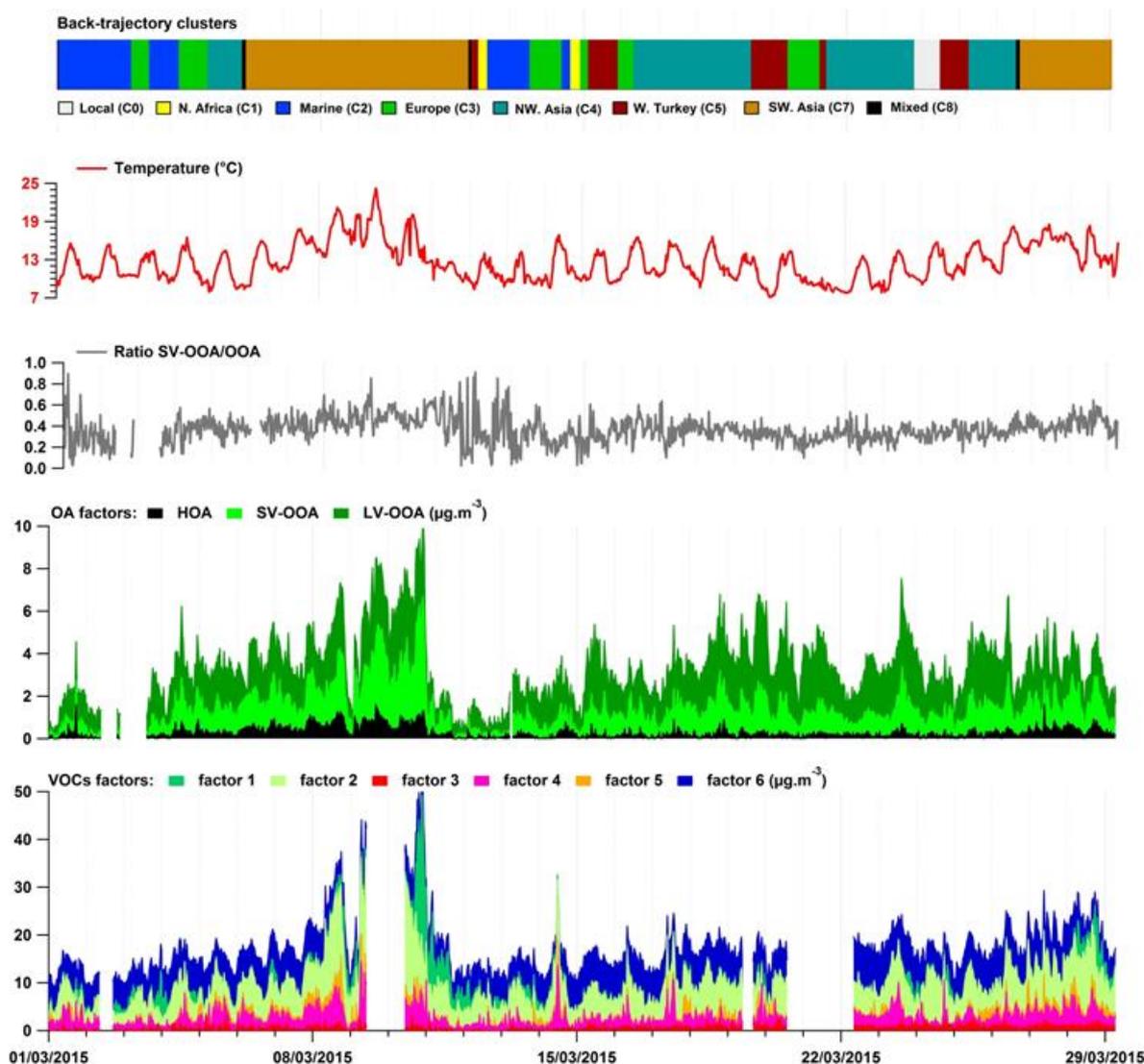


Figure III.26: Accumulated time series of OA and VOC factor contribution; time series of temperature and air mass origin (C: cluster).

VOC factors: factor 1 - biogenic source 1; factor 2 - biogenic source 2; factor 3 – short-lived combustion source; factor 4 – evaporative sources; factor 5 – industrial and evaporative sources; factor 6 – regional background. OA factors: HOA - hydrogen-like OA; SV-OOA – semi-volatile oxygen-like OA; LV-OOA – low-volatile oxygen-like OA.

3.4.2.2 Relationship between VOCs and OA

Figure III.26 aims at drawing a parallel between OA and VOCs to highlight the link between the two phases. Figure III.27 shows accumulated contributions of OA and VOC factors as a function of air mass origin. Note that due to their local origins, biogenic VOC factor contributions did not depend on

long-range transport and higher contributions were only observed when the station received air masses originating from local and southwest Asia (clusters 0 and 7, respectively - figure III.8) due to favorable days with the highest daily temperatures observed during March 2015.

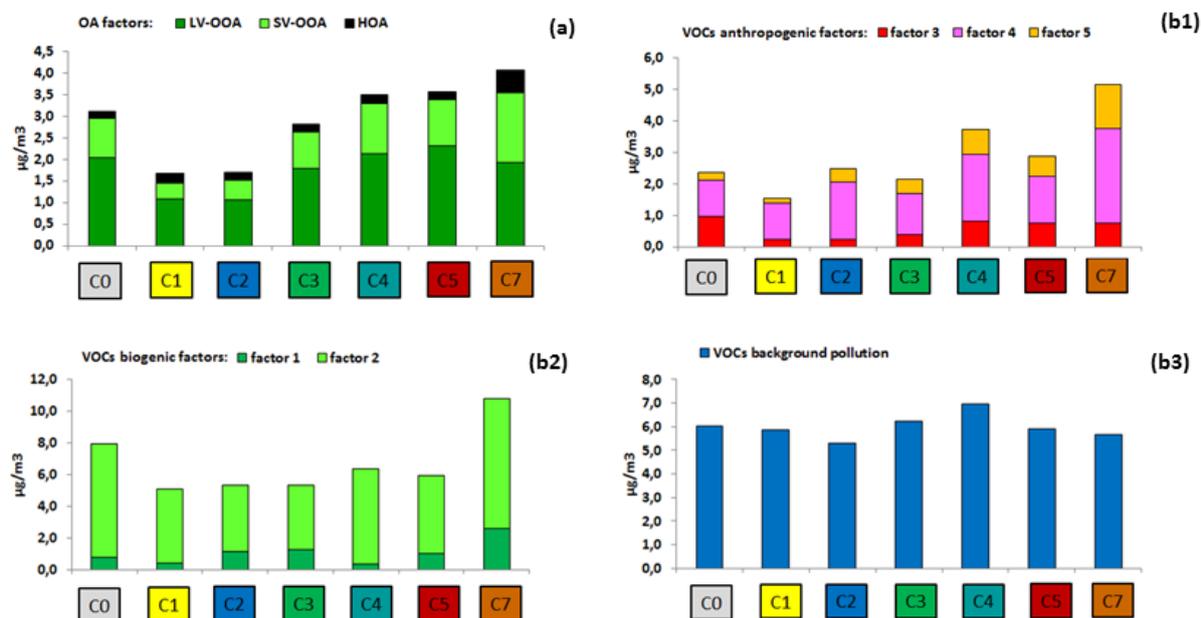


Figure III.27: Accumulated average contributions of the OA and VOC factors (a and b, respectively) as a function of air mass origins.

Classification of air masses: C0 - local; C1 - N. Africa; C2 - marine; C3 - Europe; C4 - northwest Asia; C5 – the west of Turkey and C7 - southwest Asia. VOC factors: factor 1 - biogenic source 1; factor 2 - biogenic source 2; factor 3 – short-lived combustion source; factor 4 – evaporative sources; factor 5 – industrial and evaporative sources; factor 6 – regional background. OA factors: HOA - Hydrogen-like OA; SV-OOA – Semi-Volatile Oxygen-like OA; LV-OOA – Low-Volatile Oxygen-like OA.

The continental influence on anthropogenic factors when the site received air masses coming from the Eastern Mediterranean region (i. e., northwest Asia and southwest Asia) was higher than when it received air masses coming from the western region (i. e., Europe) as expected from the distance which separates the source region and the measuring site. Indeed, potential emission areas attributed to the Western Mediterranean region influence of the site (as depicted by CF results plotted in figure III.24) are far from the sampling station (600-950 km), while the south Turkish coast is much closer to the site (100-250 km). As a consequence, the shorter distance of potential Eastern Mediterranean emission areas could lead to an injection of fresher anthropogenic sources in air masses observed at CAO. Additionally, a higher continental influence was noticed on anthropogenic factors when the site received air masses coming from the west of Asia than the west of Turkey. A potential emission area associated with air masses originating from the west of Turkey were the southwest coast of Turkey (figure III.24), corresponding to less densely populated areas compared to the southeast coast of Turkey (section 3.3.5.2 of this chapter). Note that additional, more distant emission areas of

the west of Turkey, such as the Istanbul region with expected high anthropogenic emissions, were not observed by CF plots, which could explain why CAO was not influenced by important anthropogenic emission areas when air masses were originated from the west of Turkey.

We first investigated the average OA contributions according to air mass origin, and we supported our findings based on the variability of VOC factors. The lowest OA concentration was observed when the station was under the influence of marine air masses (cluster 2 - [figure III.8](#)). Likewise, total VOC concentration was also low during this period mostly because of a low contribution of the regional background VOC factor, which may be linked to dilution and removal processes and the fact that marine air masses have not recently been in contact with anthropogenic sources. The average OA contributions were twice as high when the station was under continental influence (i. e., Europe and Asia) compared to the concentration under marine influence. This is again consistent with the increasing trend of the VOC regional background factor during this period. Furthermore, we noticed a higher continental influence on OA total contribution when air masses originated from the Eastern Mediterranean (clusters 4, 5 and 7 associated with air masses originating from west Asia - [figure III.8](#)) compared to the Western Mediterranean (cluster 3 associated with air masses originating from Europe - [figure III.8](#)). The stronger continental influence of air masses originating from the Eastern Mediterranean region has also led to a higher contribution of VOC anthropogenic factors ([figure III.27](#)) and higher organic aerosol emissions and formation.

We also investigated the variability of each OA factor individually using their diel variations ([figure III.28](#)) and their variation according to air masses origin ([figure III.27](#)). HOA diel variation has shown a slight increase during the day and then a second wave in the late afternoon. HOA was also correlated with VOC anthropogenic factors ($r = 0.39$ and 0.40 for VOC factors 4 and 5, respectively, both with a p -value $< 1.10^{-5}$). Although HOA concentrations are very low, these results suggest a local origin (potentially the Nicosia and Larnaca regions) but also the influence of long-range transport (particularly when the station received air masses originating from the Eastern Mediterranean region - [figures III.26 and III.27](#)).

It is interesting to note the weakly positive but significant correlation found between freshly (locally) produced SV-OOA and VOC biogenic sources ($r = 0.52$ and 0.53 for VOC factors 1 and 2, respectively, both with a p -value $< 1.10^{-5}$). Indeed, the diurnal variation in SV-OOA was characterized by a morning minimum followed by a daily maximum with an increase from 08:00 to 12:00 LT consistent with VOC biogenic factor 2 variability ([figure III.28](#)). Using the time series of a selected day of the campaign (26 March - [figure III.29.b1](#)), a possible link between SV-OOA and VOC biogenic source 2 could be established based on their common daily variations. Moreover, during the nighttime, SV-OOA variability exhibited a second maximum ([figure III.28](#)) that could be linked with the biogenic influence from factor 1 and also with dynamical processes (higher contribution during the

night under a shallow inversion layer). On 10 March (figure III.29.b2), the increase in SV-OOA at 17:00 LT was in phase with an increase of the VOC biogenic source 1. In addition to these biogenic contributions, anthropogenic VOC precursors may also contribute to SV-OOA formation. We found a good Pearson coefficient between SV-OOA and VOC anthropogenic factor contributions ($r = 0.42$ and 0.44 for VOCs factors 4 and 5, respectively, both with a p -value $< 1.10^{-5}$) as illustrated on 28 March (figure III.29.b3). Higher SV-OOA contributions were noticed when the station was under continental air masses than under marine air masses (SV-OOA from continental air masses was 2 to 4 times higher than from marine air masses), consistent with the respective variability in VOC anthropogenic sources. In conclusion, the diurnal variability in SV-OOA seemed to be significantly influenced by biogenic contributions but also to a lesser extent by anthropogenic contributions.

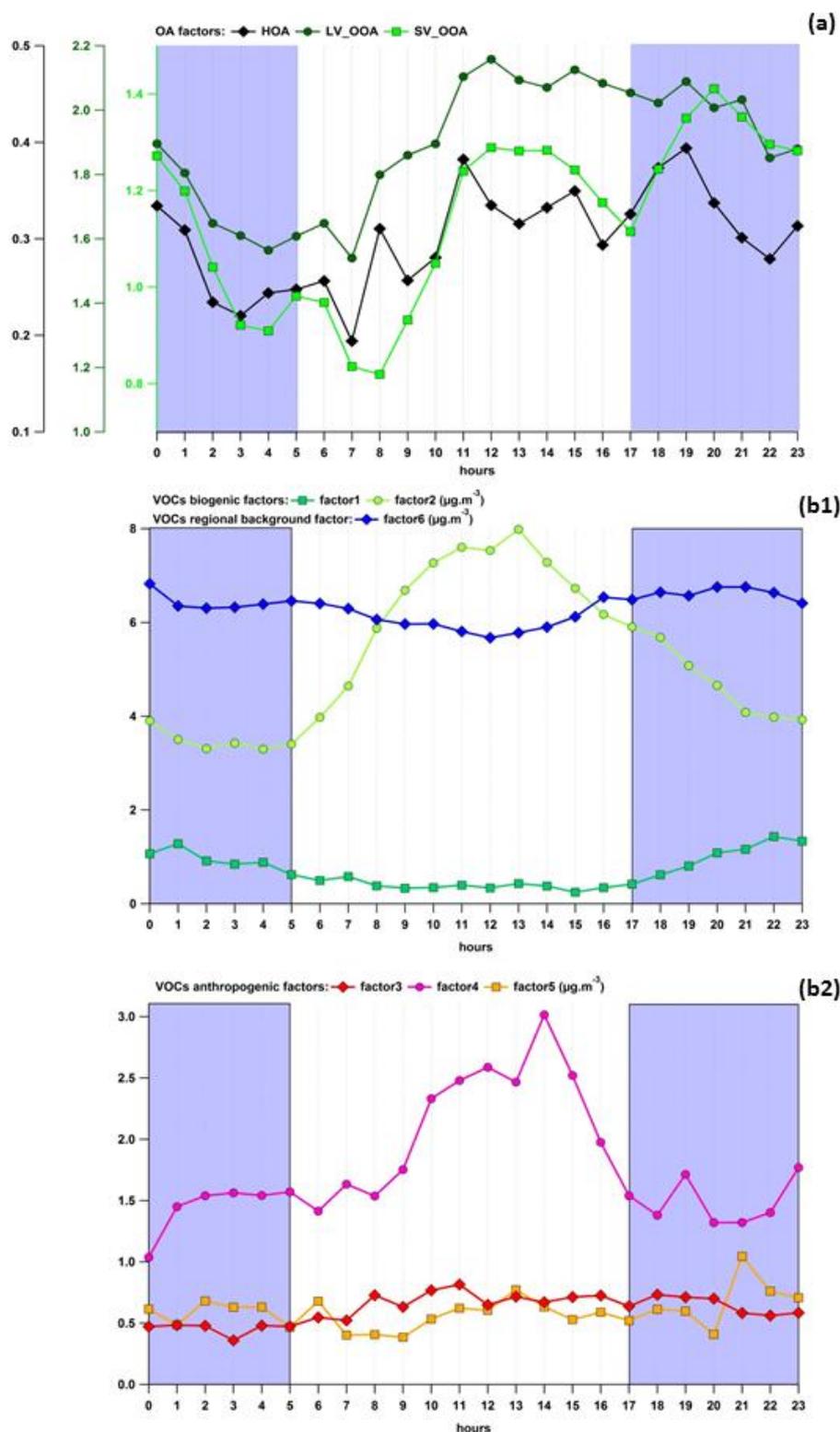


Figure III.28: Diel variation of the OA and VOC factor contributions represented by average contributions.

Time is given as local time. OA factors (a): HOA - Hydrogen-like OA; SV-OOA – Semi-Volatile oxygen-like OA; LV-OOA – Low-Volatile Oxygen-like OA. VOC factors (b1 and b2): Factor 1 - biogenic source 1; factor 2 - biogenic source 2; factor 3 – short-lived combustion source; factor 4 – evaporative sources; factor 5 – industrial and evaporative sources; factor 6 – regional background.

Another interesting feature is the weakly positive but significant correlation between LV-OOA and the VOC regional background factor ($r = 0.42$ with a p -value $< 1.10^{-5}$), which is consistent with a highly processed (aged) regional background pollution advected to the receptor site. Both parameters have shown the same variability associated with air mass origin, with higher contributions under continental influence and slightly higher contributions when the air masses originated from northwest Asia than Europe.

Finally, we have investigated more specifically VOC and OA behaviors when the station was under the influence of air masses originating from the southwest of Asia. SV-OOA contribution to OOA increased significantly under this influence (up to 86 % - figure III.26). As already discussed in section 3.3.5.2 of this chapter, southwest Asian air masses corresponds to an intense anthropogenic event, potentially originating from the south coast of Turkey leading to higher primary anthropogenic VOC factor contributions (mostly VOC factors 4 and 5). When the station received southwest Asian air masses, each OA factor covaried well with the sum of contributions from factors 4 and 5, and this observation was confirmed estimating Pearson correlation coefficients ($0.39 < r < 0.57$ with a p -value $< 1.10^{-5}$). Even though potential anthropogenic emission areas originating from northwest of Asia were similar to those of southwest Asian origin (figure III.24), the average OA concentration was lower for the northwest Asia cluster. As stated before, the intense anthropogenic event observed when air masses came from the southwest of Asia also occurred during an intense biogenic influence period. Indeed, when the station received air masses categorized as belonging to the southwest Asia cluster, both OOA factors contributions were well correlated with VOC biogenic source 2 contributions ($r > 0.46$ with a p -value $< 1.10^{-5}$) and only the SV-OOA factor was well correlated with VOC biogenic source 1 ($r = 0.58$ with p -value $< 1.10^{-5}$). The most evident relationship between biogenic VOC and OA was observed on 10 March (figure III.29.b2) and showed an increase in SV-OOA concentration of $4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in a few hours, coinciding with the maximal contribution of VOC biogenic source 1 (up to $34.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) while no significant anthropogenic contributions could be observed at that period.

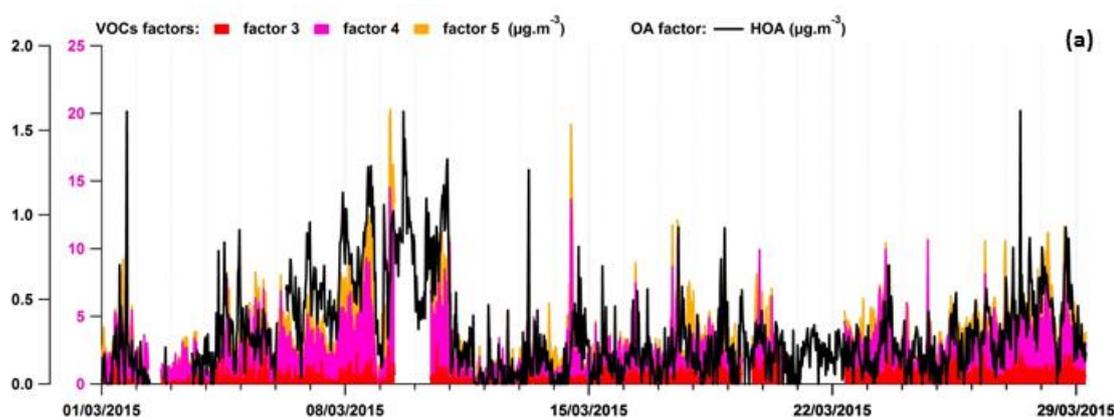


Figure III.29 (see page 188)

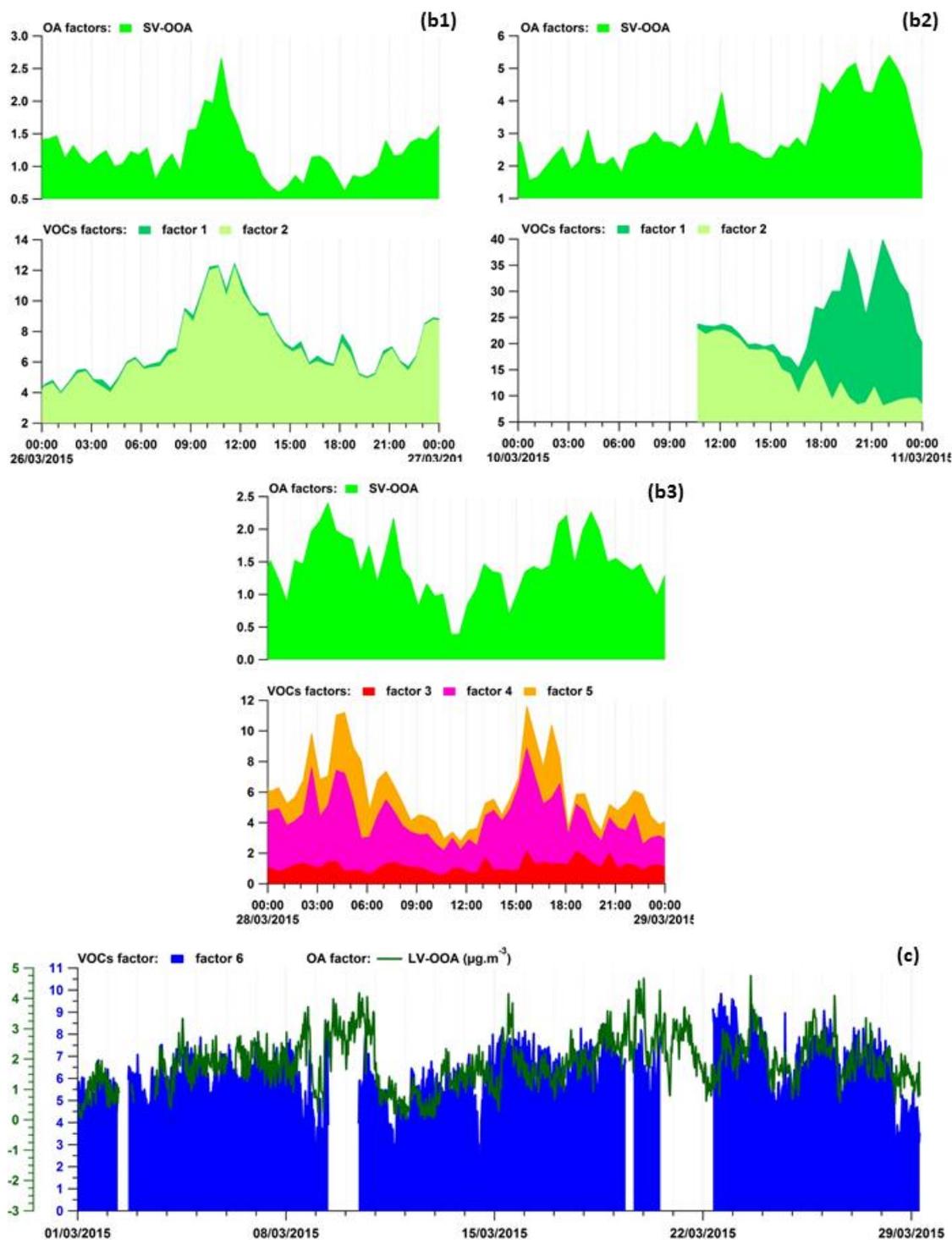


Figure III.29: Time series of OA and VOC factor contributions in March 2015 (a, c) or on selected days of the intensive field campaign (b1-b3) to point out covariations and confirm average daily variations presented in figure III.28.

VOC factors: factor 1 - biogenic source 1; factor 2 - biogenic source 2; factor 3 – short-lived combustion source; factor 4 – evaporative sources; factor 5 – industrial and evaporative sources; factor 6 – regional background. OA factors: HOA - Hydrogen-like OA; SV-OOA – Semi-Volatile Oxygen-like OA; LV-OOA – Low-Volatile Oxygen-like OA.

4. Conclusions du chapitre III

Dans le cadre des programmes ChArMEx et ENVI-Med CyAr, une campagne de mesure menée en Mars 2015 sur un site de fond chypriote a été une occasion unique de donner un aperçu des origines et du devenir des COV en région méditerranéenne orientale. Des mesures en temps réel d'un grand nombre de COV, comprenant des alcanes, des alcènes, des alcynes, des composés aromatiques et des COVO, ont permis d'évaluer les concentrations en COV dans l'air ambiant et d'améliorer notre compréhension de leurs principales sources dans la région, en décrivant leurs variabilités et leurs origines géographiques potentielles.

Les faibles niveaux de COV primaires anthropiques, ayant des temps de vie inférieurs à 3 jours (e. g., les concentrations moyennes en éthylène et en benzène étaient respectivement de 0,35 et 0,37 $\mu\text{g.m}^{-3}$), ont confirmé la typologie du site de mesure. Les COV anthropiques ont présenté des niveaux de fond plus élevés lorsque la station était sous l'influence de sources éloignées advectées par des masses d'air continentales originaires principalement d'Asie occidentale. De plus, des concentrations élevées en COV primaires biogéniques ont été observées en Mars 2015 (jusqu'à des concentrations en isoprène de 0,62 $\mu\text{g.m}^{-3}$ et en α -pinène de 11,63 $\mu\text{g.m}^{-3}$). L'isoprène et l' α -pinène ont également montré des profils journaliers bien distincts (concentrations maximales observées de jour pour l'isoprène et de nuit pour l' α -pinène). Des concentrations élevées en COVO (e. g., des concentrations allant jusqu'à 12,82 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour le méthanol et jusqu'à 6,46 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour l'acétone) ont été observées et ont montré des origines biogéniques et anthropiques dans des proportions variables. En effet, les COVO peuvent être émis par des sources primaires (principalement biogéniques) et produits par des sources secondaires liées à l'oxydation des COV anthropiques et biogéniques, rendant plus difficile l'évaluation directe de leurs origines.

Une analyse factorielle (PMF) a été conduite afin de mieux identifier les signatures de sources, contribuant aux concentrations mesurées sur le site récepteur, qui sont représentatives de profils d'émissions locales ou âgées, ainsi que des processus photochimiques ayant lieu au cours du transport des masses d'air. Le modèle PMF v. 5.0 de l'agence EPA a été appliqué au jeu de données composé de 20 COV (composés primaires anthropiques et biogéniques et COVO) et d'un total de 1179 observations d'une résolution temporelle de 30 min. La solution PMF retenue a permis de distribuer ces COV parmi six facteurs : deux facteurs attribués aux sources biogéniques (sources biogéniques 1 et 2), trois facteurs anthropiques (une source de combustion locale, les sources évaporatives et les sources évaporatives et industrielles) et un dernier facteur attribué à la pollution de fond régionale. Les sources biogéniques et la pollution de fond régionale ont le plus contribué aux concentrations en COV observées sur ce site de fond, à hauteur de 79 %. Pour étudier la variabilité et l'origine de ces facteurs, nous avons fondé nos observations sur les variabilités journalières de leurs contributions et sur les analyses des résultats CPF et CF. Les facteurs attribués aux sources biogéniques 1 et 2 sont

contrôlés respectivement par les émissions des pinènes et par celles de l'isoprène et des COVO, et ils ont montré des variations journalières contrastées (concentrations maximales de nuit vs. de jour) et des origines distinctes (forêts de pins et de chênes vs. garrigues). Les facteurs attribués aux sources anthropiques ont été caractérisés par des composés ayant des temps de vie variés et ont été influencés par plusieurs origines géographiques, allant des origines locales jusqu'à des zones potentielles d'émissions éloignées telles que les côtes sud de la Turquie. Le dernier facteur est composé majoritairement de composés anthropiques et oxygénés ayant des longues durées de vie et il a montré une variabilité similaire à celle du CO, soutenant l'identification de ce facteur en tant que pollution de fond régionale.

Bénéficiant de mesures d'aérosols organiques en temps réel mesurées par un ACSM, un parallèle entre les compositions des phases organique particulaire et gazeuse a été réalisé au cours de notre étude afin de mieux mettre en évidence les relations entre ces deux phases. Les concentrations en aérosols organiques (NR-PM₁ OA) ont été distribuées au sein de trois facteurs : HOA, SV-OOA et LV-OOA. Des faibles contributions d'HOA ont été observées pendant toute la campagne, mettant en évidence la faible influence des sources anthropiques localement émises aux concentrations en OA. Au contraire, l'OA secondaire a contribué à hauteur de 91 % aux concentrations en OA et était majoritairement composé (56 %) de molécules très oxydées (i. e., très âgées photo-chimiquement – LV-OOA). La variabilité journalière des contributions de SV-OOA a semblé être influencée par celle des contributions locales des COV biogéniques tandis que celle du facteur LV-OOA semblait être liée à celle de la pollution de fond régionale. Comme nous pouvions nous y attendre, l'origine des masses d'air a révélé de faibles contributions des sources d'OA et de COV lorsque des masses d'air marines étaient advectées à la station. En revanche, les contributions des sources d'OA et des COV anthropiques étaient plus élevées quand la station était sous influence continentale provenant de la région méditerranéenne orientale (i. e., associée aux masses d'air provenant d'Asie occidentale). La concentration en OA la plus élevée a été observée lorsque la station était sous l'influence de masses d'air provenant du sud-ouest de l'Asie. Cet événement anthropique intense est potentiellement associé au transport de masses d'air provenant des côtes sud de la Turquie qui ont été enrichies en SV-OOA (molécules oxydées fraîchement formées) mais aussi en sources anthropiques de COV. Cet événement s'est également produit lors d'une période sous forte influence biogénique menant à une augmentation des contributions des sources de COV biogéniques en raison des températures favorables. La fraction organique des aérosols observée en Mars 2015 a probablement résulté de la combinaison de sources biogéniques et anthropiques dans des proportions variables.

CHAPITRE IV:

Rôle des COV biogéniques dans les processus de formation de nouvelles particules observées à Chypre

La formation de nouvelles particules (NPF : « *new particle formation* ») est un processus traduisant la formation secondaire de particules atmosphériques. Même si de nombreux travaux de recherche se sont attachés à l'étude de la formation de nouvelles particules dans des environnements variés (Kulmala et al., 2004; Kulmala and Kerminen, 2008), de fortes incertitudes demeurent concernant les processus régissant ces NPF. Dans le chapitre précédent, nous avons pu remarquer que les composés biogéniques (i. e., les composés primaires et les COVO) ont contribué significativement à la fois à la concentration totale en COV et aux concentrations en aérosols secondaires observées à la station CAO en Mars 2015. Ce chapitre vise à approfondir le rôle des composés biogéniques dans la formation de nouvelles particules.

Afin de caractériser les teneurs en COVB, la végétation typiquement observée à Chypre est tout d'abord décrite, afin de déterminer leur potentiel d'émissions, ainsi que les mécanismes de synthèse des COVB par les plantes, leur stockage et leurs émissions dans l'atmosphère (**partie 1**). L'accent a été mis sur les paramètres environnementaux contrôlant les émissions de COVB.

La **partie 2** vise à présenter l'étude des déterminants (sources, origines et paramètres environnementaux) qui régissent la variabilité des concentrations en COVB observées en Mars 2015 au site récepteur (CAO) représentatif de la pollution impactant la région méditerranéenne orientale. Les événements de NPF sont également caractérisés en [section 2.3.4](#) et le rôle des interactions entre des espèces biogéniques et anthropiques dans les processus de formation de NPF est étudié. La valorisation des résultats présentés dans cette partie se fera sous peu par la soumission d'un second article scientifique au journal ACP. Cette étude a été conservée telle que nous avons envisagé de la publier c'est pourquoi elle est présentée en anglais.

Sommaire du Chapitre IV :

1. Emissions de COVB par la végétation chypriote.....	193
1.1 Description des habitats naturels de Chypre.....	193
1.2 Potentiel d'émissions de COVB	196
1.3 Synthèse et émission de COVB	197
1.3.1 Mécanismes de synthèse des COVB.....	197
1.3.2 Rôle écophysologique des COVB.....	198
1.3.3 Libération foliaire des COVB	199
1.3.4 Contrôles environnementaux sur les émissions de COVB.....	201
2. Driving parameters of biogenic volatile organic compounds and consequences on new particle formation observed at an Eastern Mediterranean background site.....	203
2.1 Introduction.....	204
2.2 Material and Methods	205
2.2.1 Sampling site.....	205
2.2.2 Experimental Set-up.....	205
2.2.3 Evaluation of properties for new particle formation events.....	209
2.3 Results and discussions.....	211
2.3.1 General overview of ambient BVOC levels.....	211
2.3.2 Controlling parameters of BOVC emissions.....	215
2.3.3 OVOC sources	218
2.3.4 Impact of BVOCs on nucleation and NPF events.....	221
3. Conclusions du chapitre IV	234

1. Emissions de COVB par la végétation chypriote

Chypre est une île d'une extrême richesse végétale. Durant la longue période estivale, les conditions de fort ensoleillement et de température élevée favorisent les émissions de COV biogéniques ainsi que les processus de photo-oxydation menant à la formation de composés oxygénés à courte chaîne (la MVK, le formaldéhyde, l'acétone entre autres), d'ozone, et d'aérosols organiques secondaire (chapitre I).

1.1 Description des habitats naturels de Chypre

A l'antiquité, Chypre était considéré comme l'île verte de par l'abondance de ses forêts. Cependant, les forêts de pins et de chênes ont été longuement modifiées par l'activité humaine. En effet, le paysage a changé suite à des déforestations, des feux de forêts, l'introduction dans l'île d'animaux domestiques mais aussi l'agriculture. Comme nous pouvons le voir en [figure IV.1](#), de considérables forêts subsistent notamment à l'ouest au niveau du massif montagneux entourant Trodos mais aussi dans les péninsules d'Akamas et d'Akrotiri situées respectivement à l'ouest et au sud de l'île ([Fall, 2012](#)). La végétation est également bien présente le long des côtes nord chypriotes. Finalement, 42 % des terres chypriotes sont ainsi recouvertes par la végétation. Le parc forestier comprend 44 % de forêts et 56 % de végétation. Les types de végétation pouvant être rencontrés à Chypre sont, selon le département des forêts de Chypre (www.moa.gov.cy/forest) : les forêts (de pins, riveraines, de cèdres ou de cyprès), les maquis, les garigues et les phryganas.

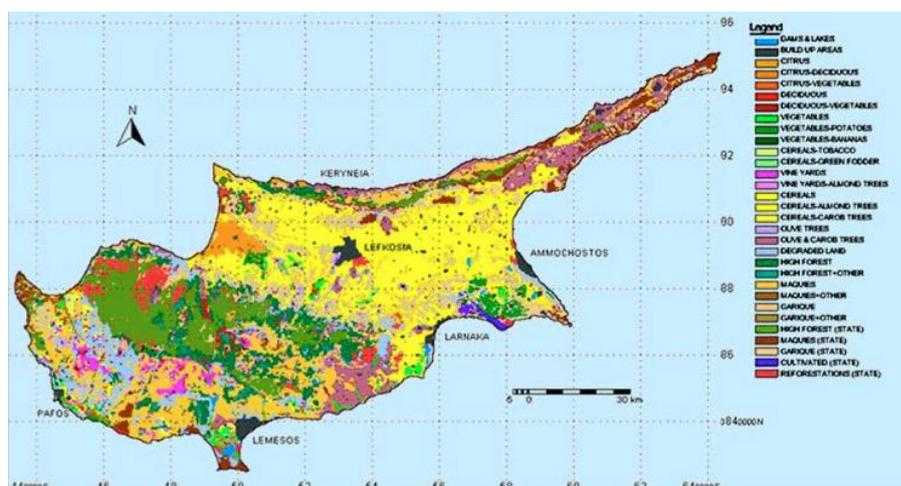


Figure IV.1: Carte de Chypre localisant les types de végétation (©Soil Survey and Monitoring in Cyprus Costas Hadjiparaskevas)

(1) Forêts

Le type de végétation qui prédomine sur l'île est les forêts de **pins de Calabrian** (*Pinus brutia* – [figure IV.2](#)). Ce type de pin est très résistant aux épisodes de sécheresse et recouvre 18 % des terres

jusqu'à des altitudes pouvant atteindre 1400 m. En basses terres, il peut également abriter des genévriers rouges (*Juniperus phoenicea*), des oliviers (*Olea europaea*), des caroubiers (*Ceratonia siliqua*), des arbres au mastic (*Pistacia lentiscus*), de la salsepareille (*Smilax aspera*) ou du thym sauvage (*Thymus capitatus*). Sur les hauteurs, ce type de pin peut être associé à des **chênes dorés** (*Quercus alnifolia*), des arbousiers (*Arbutus andrachne*), du térébinthe (*Pistacia terebinthus*), du myrte (*Myrtus communis*), du sumac (*Rhus coriaria*) mais aussi divers sous-espèces de cistes (*Cistus*).

Le **pin noir** (*Pinus nigra* - figure IV.2) est le deuxième type de pin présent à Chypre. Ces pins se trouvent sur les plus hautes altitudes, accompagnés d'autres plantes alpines tels que des genévriers (*Juniperus foetidissima*), des berberis (*Berberis cretica*) ou des roses chypriotes (*Rosa Chionistrae*).

Les **forêts riveraines** se développent le long des ruisseaux à des altitudes comprises entre 300 et 1600 m. Elles sont composées d'arbres feuillus tels que des platanes d'orient (*Platanus orientalis*), des aulnes (*Alnus orientalis*), du saule blanc (*Salix alba*), du laurier rose (*Nerium Oleander*), de la canne de Provence (*Arundo donax*), du laurier noble (*Laurus nobilis*), du rubus (*Rubus sanctus*), du myrte (*Myrtus communis*) et de la menthe (*Mentha longifolia*). Des forêts de **cèdres** (*Cedrus brevifolia*) ou de **cyprès** (*Cupressus sempervirens*) peuvent également être rencontrées en zones montagneuses.



Figure IV.2: Espèces de pin présentes à Chypre : pins de Calabrian (à gauche) et pins noirs (à droite)

(2) Maquis et garigues

Les **maquis** incluent une grande diversité d'arbustes et de petits arbres ne dépassant pas 3 mètres d'hauteur. Les espèces caractéristiques des maquis chypriotes situés sur les côtes sont le genévrier de Phénicie (*Juniperus phoenicea*), l'olivier (*Olea europaea*), le caroubier (*Ceratonia siliqua*), les arbres au mastic (*Pistacia lentiscus*), le grémil (*Lithodora hispidula*), la salsepareille (*Smilax aspera*), le calycotome velu (*Calycotome villosa*) et les cistes (*Cistus*). Les maquis à l'intérieur des terres comprennent plutôt des chênes dorés (*Quercus alnifolia*), des chênes de garigues (*Quercus calliprinos*), des arbousiers de Chypre (*Arbutus Andrachne*), des aliboufiers (*Styrax officinalis*), des cistes et du brusc (*Calycotome villosa*).

Les **garrigues** diffèrent des maquis du fait qu'elles disposent de végétations n'excédant pas 1 mètre et qu'elles comprennent une part plus importante de plantes ligneuses et d'arbrisseaux. Les **Phryganas** ne contiennent quasiment pas d'arbustes et sont majoritairement constitués d'herbes et de plantes ligneuses. Ils ont tendance à occuper des terres ayant été brûlées. Les principales plantes caractéristiques de ce type de végétation sont la pimprenelle épineuse (*Sarcopoterium spinosum*), le thym sauvage (*Thymus capitatus*), le genista (*Genista shacelata*), l'hélianthème (*Helianthemum*) et l'asphodèle (*Aphodelus aestivus*).



Figure IV.3: Maquis (à gauche) et phryganas (à droite)

(3) Végétation occupant les plaines

Les plaines sont aujourd'hui quasiment dépourvues de végétation à l'exception d'arbres fruitiers, de jujubiers sauvages (*Ziziphus lotus*), d'azéroliers (*Crataegus azarolus*), de pimprenelles épineuses (*Sarcopoterium spinosum*) et de thym sauvage (*Thymus capitatus*). Les plaines chypriotes sont considérées comme des zones semi-arides.



Figure IV.4: Végétation occupant les plaines : jujubier sauvage (en haut à gauche), azéroliers (en haut à droite), pimprenelle (en bas à gauche), thym sauvage (en bas à droite)

1.2 Potentiel d'émissions de COVB

Parmi les espèces citées précédemment, une dizaine d'espèces ont été étudiées pour leurs émissions de COVB (Owen et al., 2001). Leurs taux d'émissions sont présentées dans le tableau IV.1, et sont issus de la revue de Owen et al., 2001 qui synthétise les résultats obtenus en chambre d'enfermement réalisées en Espagne, en Italie et en France. Ces espèces sont pour la plupart émettrices d'α-pinène, de β-pinène et de limonène en des quantités variables alors que certaines de ces plantes méditerranéennes sont associées à des taux d'émissions d'isoprène relativement élevés.

Tableau IV.1: Gamme des taux d'émissions de COVB pour une sélection de plantes méditerranéennes rencontrées à Chypre.

Les taux d'émissions sont issus de Owen et al., 2001

Espèce	isoprène	α-pinène	β-pinène	camphène	myrcène	3-carène	limonène	cymène	γ-terpinène	α-phellandène	sabinène
Arundo donax	D										
Ceratonia siliqua		B					A				
Cistus albidus		A					A				
Cistus incanus		A	A	A	A	B	A				A
Cistus salvifolius		A					B				
Juniperus phoenicea		C	A	A	A	B	A		A		A
Myrtus communis	D	B	A				B				A
Nerium Oleander		A	A					A			A
Olea europaea		A									
Pistacia lentiscus		B					A	A			
Pistacia terebinthus		A	A		A		A	A		A	
Rubus sanctus							A				
Salix alba	D										
Thymus capitatus		A	A	A	A		A	B	A	A	A

Taux d'émissions ($\mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matière sèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	A<0,1	0,1<B<0,5	0,5<C<20	D>20
---	-------	-----------	----------	------

1.3 Synthèse et émission de COVB

1.3.1 Mécanismes de synthèse des COVB

Les COVB sont synthétisés à l'intérieur des cellules des plantes selon des mécanismes étroitement associés à leur métabolisme.

(1) Synthèse des composés terpéniques

Malgré leur grande diversité (~ 40000 espèces - [Tholl 2015](#)), les terpénoïdes sont tous synthétisés à partir de deux molécules clés constituées de cinq atomes de carbone : l'**isopentenyl-pyrophosphate (IPP)** et son **isomère la diméthylallyle diphosphate (DMAPP)** ([figure IV.5](#)). Ces précurseurs sont synthétisés à partir de deux voies indépendantes situées dans des compartiments intracellulaires séparés ([Cheng et al., 2007](#)).

Dans le **cytosol** (phase liquide dans laquelle baignent les organites cytoplasmiques - [Raven et al. 2010](#)), ces précurseurs sont dérivés de la **voie du mévalonate (MVA - voie métabolique essentielle présente chez tous les eucaryotes)** ([Cheng et al., 2007](#)). Il existe une voie alternative, celle du méthylérythritol phosphate (MEP), où ils peuvent être formés à partir des substrats primaires de la photosynthèse (le pyruvate et le glycéraldéhyde-3-phosphate (GaP)) au sein des plastides (organites essentiels à la production de chlorophylles). Le pyruvate est un composé dépendant de la respiration alors que le GaP dépend de la photosynthèse ([Hemmerlin et al., 2012](#)). Cette voie de formation est de ce fait dépendante de la lumière mais pourrait aussi être influencée par la concentration de CO₂ ([Laothawornkitkul et al., 2009](#); [Niinemets et al., 2004](#) - [section 1.3.3 de ce chapitre](#)).

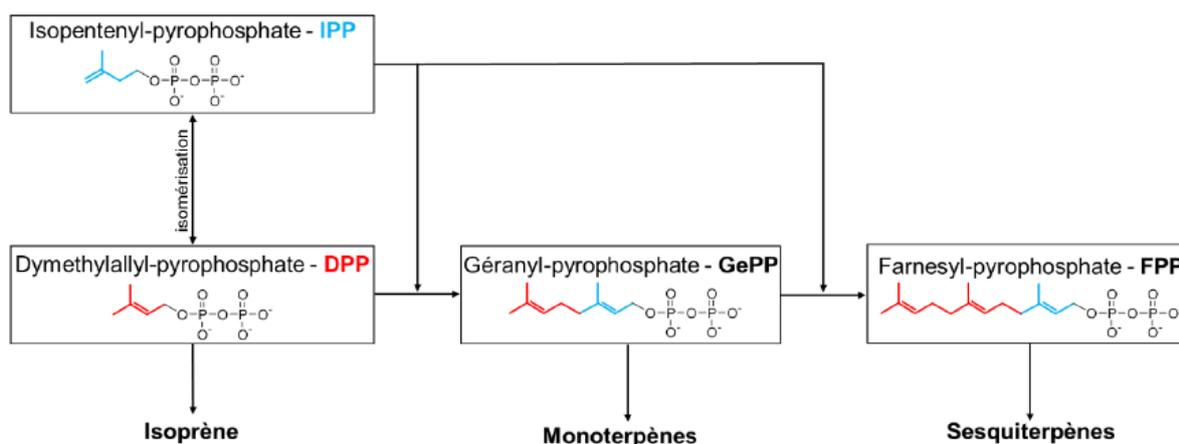


Figure IV.5 : Schéma de synthèse des COVB dans les cellules végétales (d'après [Kesselmeier and Staudt, 1999](#))

Les terpénoïdes vont ensuite être synthétisés selon « la loi de l'isoprène » définie par [Ruzicka, 1953](#). La synthèse de l'isoprène à partir du DMAPP fait intervenir une enzyme appelée isoprène-synthase. Située dans le chloroplaste, cette enzyme catalyse l'élimination du pyrophosphate du DMAPP et son activation est dépendante de la lumière. L'ajout d'un groupement IPP sur la DPP conduit à la formation de géranyl-pyrophosphate (GePP, également catalysé par l'enzyme GePP-synthase). Il est précurseur de la formation des monoterpènes ([figure IV.5](#)) ([Degenhardt et al., 2009](#)) ainsi que le substrat auquel viendra s'ajouter un IPP pour former un sesquiterpène (farnesylpyrophosphate, FPP - [figure IV.5](#)). La formation des monoterpènes a généralement lieu dans les plastes non photosynthétiques (i. e., autres que les chloroplastes) tandis que les sesquiterpènes sont produits dans les cytoplasmes. Ainsi, tous les terpénoïdes proviennent de mêmes précurseurs IPP et DMAPP, qui peuvent être assemblés et modifiés de milliers de façons ([Dewick, 2002](#)).

Une seconde voie de synthèse a été identifiée dans les trichomes de la plante (excroissances ressemblant à des poils situés sur les racines, les tiges et/ou les feuilles des plantes). Cette voie utilise comme intermédiaire de synthèse le néryl diphosphate ([Tholl 2015](#)).

(2) Synthèse des composés oxygénés

D'autres COV peuvent être synthétisés par les plantes, tels que divers COVO comprenant le méthanol, l'éthanol, le 2-méthyl-3-butène-2-ol (MBO), le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone, les acides formique et acétique ([Fall et al., 2001](#); [Seco et al., 2007](#)) entre autres. La synthèse des composés oxygénés est très variée et provient de différents compartiments des plantes. Une description complète des voies de synthèse des COVO est reportée dans la revue de [Laothawornkitkul et al., 2009](#).

Bien que le mécanisme de formation du MBO demeure inconnu, sa formation est supposée avoir lieu aussi dans le chloroplaste à cause de la dépendance de ses émissions à la lumière (similairement à la synthèse de l'isoprène).

1.3.2 Rôle écophysiological des COVB

Une fois synthétisés par les végétaux, les COVB peuvent assurer différentes fonctions (illustrées en [figure IV.6](#)). Ils sont notamment impliqués dans les mécanismes de défense contre les stress abiotique (e. g., un stress hydrique) et biotique (e. g., l'attaque de la plante par un herbivore ou l'infection par un pathogène), le système reproductif (attraction des pollinisateurs) et les interactions plante/plante ([Cheng et al., 2007](#); [Laothawornkitkul et al., 2009](#); [Loreto and Schnitzler, 2010](#); [Niinemets et al., 2004](#)). Les émissions de terpénoïdes sont susceptibles d'augmenter suite à l'attaque d'un pathogène, lors des périodes de floraison ou au cours d'une phase de stress hydrique ou thermique, illustrant la complexité des paramètres contrôlant les émissions de COV.

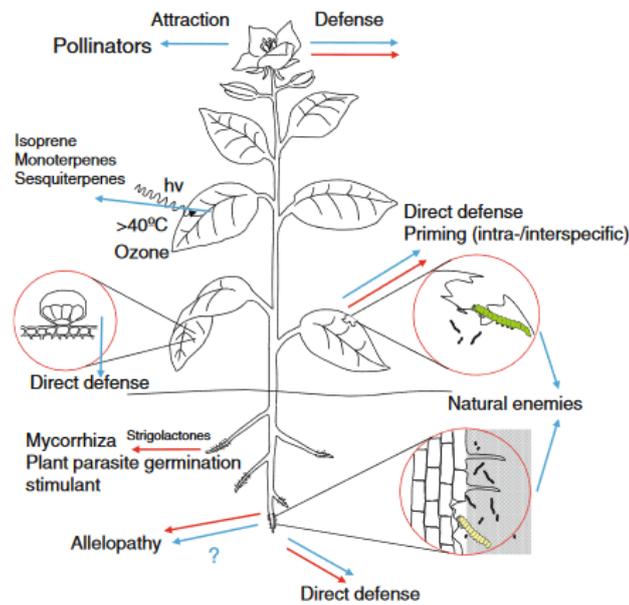


Figure IV.6 : Localisation et fonction des émissions de COVB (d'après Tholl 2015).

Une distinction de leur rôle écophysioologique est faite entre les COVB constitués de moins de 15 atomes de carbone (flèche bleue) avec ceux constitués de plus de 15 atomes de carbone (flèche rouge)

1.3.3 Libération foliaire des COVB

Nous avons pu voir que les plantes sont capables de synthétiser des composés très variés, mais seule une part est finalement émise dans l'atmosphère.

Après leur synthèse, les COVB doivent vaincre les contraintes physiologiques pour se déplacer depuis les espaces intercellulaires ou leurs structures de stockage vers l'atmosphère. Le principal processus qui gouverne les émissions de COV est la diffusion selon un gradient de pression partielle des composés, depuis les cellules de la feuille (concentrations élevées) vers l'air qui l'entoure (concentrations plus faibles et pression partielle basse). Le taux de diffusion d'un COV dépend également de la distance à parcourir avant sa libération foliaire.

Il existe 4 processus de libération des COV :

- la diffusion à travers les stomates,
- la diffusion à travers la cuticule (couche externe protectrice) ou les parties ligneuses de la plante,
- la libération via les structures de stockage des plantes.
- la libération lors d'une blessure ou en réponse à une blessure (Brilli et al., 2011; Fall et al., 1999).

(1) Libération via les stomates

Les stomates sont des pores présents dans l'épiderme des plantes qui permettent le contrôle des échanges gazeux de la plante. Ils ont un rôle primordial dans l'apport de CO₂, nécessaire pour la photosynthèse, ainsi que dans la circulation d'eau au sein de la plante, en contrôlant l'évapotranspiration. Leur ouverture est régulée par l'activité physiologique de la plante et l'environnement extérieur (lumière, température).

L'isoprène et le MBO sont libérés principalement à travers les stomates (Loreto et al., 1996), mais de manière indépendante à l'ouverture stomatique (Niinemets et al., 2004), malgré la dépendance de leurs émissions à la température et au rayonnement (détaillée en section 1.3.4 de ce chapitre). Leur libération est en revanche contrôlée par leur conductance stomatique (i. e., la capacité du stomate à les diffuser - Grote and Niinemets, 2008). En outre, certaines espèces de chênes en région méditerranéenne, peu ou pas émettrices d'isoprène, émettent des monoterpènes en fonction de la lumière ce qui laisse à penser que leur formation a lieu directement dans les chloroplastes, qu'il n'y a pas de stockage et qu'ils sont libérés par les stomates.

Certains composés (tel que le méthanol) sont également libérés à travers les stomates mais de manière dépendante à l'ouverture stomatique. Il a été observé lors de campagnes de mesure une augmentation des émissions/concentrations en méthanol dès l'aube (e. g. Karl et al., 2001, 2003; Schade and Goldstein, 2001). Le méthanol peut s'accumuler dans les stomates pendant la nuit, induisant une libération accrue et brève de bon matin, i. e. dès l'ouverture des stomates à l'aube (Hüve et al., 2007).

(2) la libération via les structures de stockage des plantes

A la différence de l'isoprène, les monoterpènes et les sesquiterpènes peuvent être stockés dans des organes de la plante. Ces organes agissent comme tampon aux changements météorologiques de court terme et peuvent maintenir les émissions à peu près constantes malgré des changements dans les taux de synthèse.

Pour les pins, les monoterpènes sont stockés dans des réservoirs internes tels que les conduits de sève et ils seront libérés par les stomates. Pour les plantes qui stockent les monoterpènes dans les trichomes qui sont des excroissances extérieures (souvent des poils glandulaires comme c'est le cas pour la menthe), la libération foliaire se fera par la cuticule. Les COVB peuvent être également stockés dans les vésicules résinifères, chez les sapins, ou encore dans les glandes à huile des feuilles d'eucalyptus (Lerdau and Keller, 1997).

1.3.4 Contrôles environnementaux sur les émissions de COVB

Le taux d'émissions des COVB varie en fonction de l'espèce émettrice (paramètres biotiques tels que le métabolisme et la physiologie de la plante - [Seco et al., 2007](#)) mais il dépend aussi des paramètres environnementaux tels que la température, l'intensité du rayonnement solaire, l'humidité relative et les précipitations. Les plantes sont amenées à émettre des COV comme dispositif de défense suite à des conditions environnementales tels que des concentrations importantes en ozone, un fort ensoleillement ou des températures élevées ([Kesselmeier and Staudt, 1999](#); [Heiden et al., 1999](#); [Fuentes et al., 2000](#); [Wildt et al., 2003](#)).

La lumière et le rayonnement solaire sont deux facteurs importants qui contrôlent la croissance des plantes et influencent les émissions de COVB, comme l'illustre la [figure IV.7](#), et leur influence sur les émissions de COVB dépend de la capacité de stockage des COV de l'espèce émettrice.

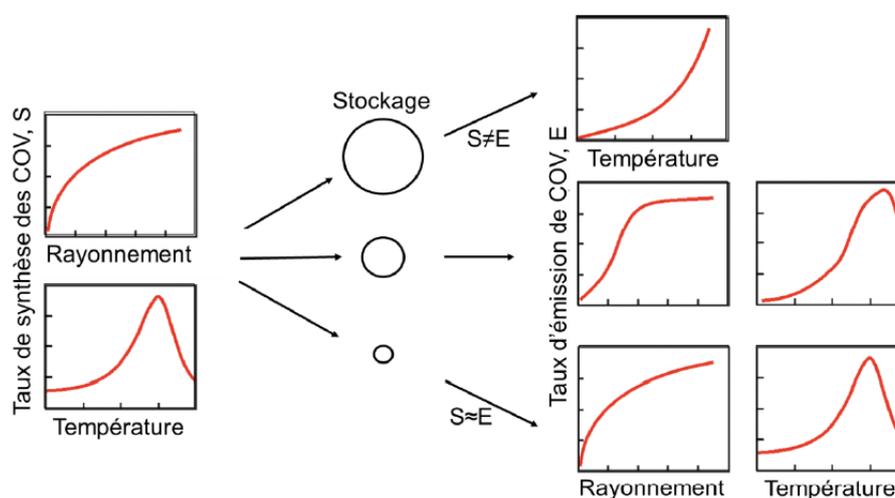


Figure IV.7 : Représentation schématique de l'influence de la température et du rayonnement solaire sur les taux de synthèse des COVB (S) et sur leurs taux d'émissions (E).

Leur influence varie en fonction si les COVB sont tout d'abord stockés avant d'être émis ($S \neq E$, concerne une majeure partie des monoterpènes) ou s'ils sont quasi directement émis après leur synthèse ($S \approx E$, comme cela concerne l'isoprène). (adapté de [Laothawornkitkul et al., 2009](#))

De nombreuses études se sont intéressées aux contrôles des émissions de COVB par la température (e. g., [Owen et al., 1997](#); [Seinfeld and Pandis, 1998](#); [Geron et al. 2000a](#)). Ceci s'explique par le fait que la température augmente la pression de vapeur des composés et favorise donc leur diffusion à travers les membranes. Comme nous pouvons le voir en [figure IV.7](#), le flux d'émissions d'isoprène croît en fonction de la température jusqu'à une température seuil, de l'ordre de 40 °C ([Fuentes et al., 2000](#)). Au-delà de cette température, les émissions d'isoprène chutent du fait que les plantes émettrices n'ont sûrement pas pu supporter le stress thermique induit.

Pour les composés qui ne sont pas stockés dans la plante comme l'isoprène, les émissions sont directement en lien avec leur production. En plus de la température, les émissions de ces composés sont alors particulièrement sensibles au rayonnement solaire ([figure IV.7](#)), plus précisément au

rayonnement photo-synthétiquement actif (PAR), puisqu'il est nécessaire à la production de l'isoprène (à la fois de ses précurseurs et de l'enzyme catalysant sa production – [section 1.3.1](#) de ce chapitre). En [figure IV.7](#), nous pouvons voir que la réponse des COVB est hyperbolique au rayonnement PAR, ce qui revient à dire que leurs émissions augmentent jusqu'à un seuil de saturation.

De nombreuses études ont montré des concentrations en monoterpènes plus élevées la nuit que le jour (e. g. [Cerqueira et al., 2003](#); [Davison et al., 2009](#); [Detournay et al., 2013](#); [Harrison et al., 2001](#); [Kalabokas et al., 1997](#)). Pour comprendre cette variabilité, Il faut prendre en considération que les plantes émettrices de monoterpènes peuvent disposer ou non de mécanismes de stockage de ces COVB. Les plantes qui n'en disposent pas auront une dépendance à la température et au rayonnement solaire, similairement à l'isoprène, comme c'est le cas des émissions de COVB de certains chênes et d'épicéas. Au contraire, les plantes possédant des structures de stockage émettent des monoterpènes indépendamment du rayonnement PAR. Du fait que leur capacité à stocker les COVB dépend de leur volatilité, les taux d'émissions résultant montrent une dépendance exponentielle à la température ([figure IV.6](#)). Les concentrations nocturnes en monoterpènes peuvent donc s'expliquer par la poursuite des émissions de monoterpènes la nuit par des plantes possédant des structures de stockage (comme l'illustre la [figure IV.8](#)) et également par la suppression du mélange vertical liée à la destruction de la couche limite atmosphérique la nuit.

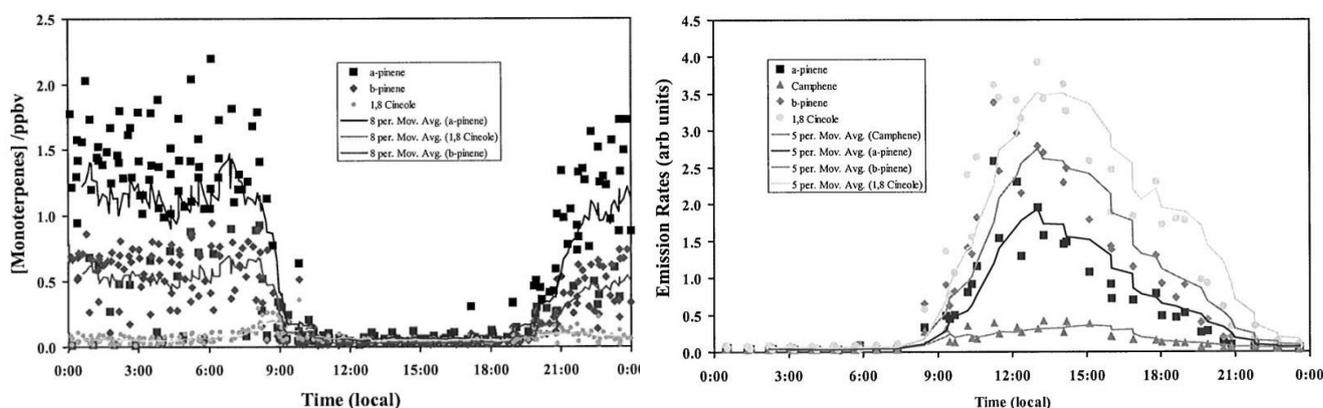


Figure IV.8 : Variations diurnes des concentrations ambiantes en monoterpènes (à gauche) et variations diurnes de leur taux d'émissions (à droite).

Les mesures ont été observées en Grèce et sont issues des travaux de [Harrison et al., 2001](#). La poursuite des émissions des monoterpènes après la tombée de la nuit (19 h LT) induit leurs concentrations nocturnes élevées.

2. Driving parameters of biogenic volatile organic compounds and consequences on new particle formation observed at an Eastern Mediterranean background site

Cécile Debevec.^{1,2}, Stéphane Sauvage¹, Valérie Gros.², Karine Sellegri³, Jean Sciare^{4,2}, Michael Pikridas⁴, Iasonas Stavroulas⁴, Thierry Leonardis¹, Vincent Gaudion¹, Laurence Depelchin¹, Isabelle Fronval¹, Roland Sarda-Esteve², Dominique Baisnée², Bernard Bonsang², Chrysanthos Savvides⁵, Mihalis Vrekoussis^{4,6,7}, Nadine Locoge¹.

¹Département SAGE, IMT Lille Douai, Univ. Lille, Lille, 59000, France

²Equipe CAE, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), Unité Mixte CEA-CNRS-UVSQ, Gif sur Yvette, 91190, France

³Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP), CNRS UMR 6016, Université Blaise Pascal, Aubière, 60026, France

⁴Energy, Environment and Water Research Centre, the Cyprus Institute (CyI), Nicosia, 2121, Cyprus

⁵Department of Labour Inspection (DLI), Ministry of Labour, Welfare and Social Insurance, Nicosia, 1493, Cyprus

⁶Institute of Environmental Physics (IUP), University of Bremen, Bremen, 28359, Germany

⁷Center of Marine Environmental Sciences (MARUM), University of Bremen, Bremen, 28359, Germany

Abstract:

In the framework of the ChArMEx program, this study aims at providing a better understanding of the sources and fate of VOCs in the Eastern Mediterranean region. We present here a study of biogenic emission drivers and biogenic VOC impact on the atmospheric composition at a regional background site (Cyprus) during a 1-month intensive field campaign held in March 2015. More than 60 VOCs, including biogenic species (isoprene and seven monoterpenes) and oxygenated VOCs were measured using complementary on-line and off-line techniques. BVOCs were mainly attributed to local sources and showed compound-specific diurnal cycles such as daily maximum for isoprene and nighttime maximum for monoterpenes (mainly composed of α,β -pinenes), in connection with the variability of emission sources. The simultaneous study of pinenes and isoprene temporal evolution and meteorological parameters has shown that BVOC emissions were mainly controlled by ambient temperature, precipitation and relative humidity. The daily biogenic source emitting mainly isoprene was dependent on temperature and solar radiation whereas high relative humidity and high temperature were more favorable conditions to high nocturnal BVOC concentrations from the nocturnal biogenic source (oak and pine forests). Significant changes in monoterpene mixing ratios occurred during and after rain periods which may stimulate diurnal sources of monoterpenes. BVOCs are known to potentially play a role in the growth as well as in the early stages of formation of new atmospheric particles. Based on observations of the particle size distribution performed with a Differential Mobility Particle Sizer (DMPS) and the total number concentrations of particles larger than 1 nm diameter measured by Particle-Size Magnifier (PSM), NPF events were found on 14 out of 20 days. For all possible parameters (meteorological parameters, calculated H₂SO₄ and measured

gaseous compounds) having a role in NPF, we present daily variations of different classes during nucleation events and non-event days. NPF can occur at a various Condensational Sink (CS) and both under polluted and clean atmospheric conditions. High H_2SO_4 concentrations coupled with high BVOC concentrations seemed to be one of the most favorable conditions to observe NPF at the site in March 2015. Higher strength was also noticed for event day of mixed origins (anthropogenic and biogenic) than the ones observed both during event days only characterized by anthropogenic or by biogenic origins, for the same levels of precursors (anthropogenic and biogenic, respectively) suggesting interactions between biogenic and anthropogenic species form new compounds which may be involved in nucleation. A focus on specific NPF periods (mixed event type) highlighted that BVOC interactions with anthropogenic compounds influenced nucleation formation and growth of newly particles. During these days, the nucleation mode particles may be formed by the combination of high H_2SO_4 and isoprene concentrations, under favorable meteorological conditions (high temperature and solar radiation and low relative humidity) and low CS. During the daytime growth of the newly formed particles, sulfate but also Oxygen-like Organic Aerosol (OOA) mass contributions of increase in the particle phase. High BVOC concentrations were observed during the night following NPF events, together with an increase of the CS and of semi volatile OOA contributions, suggesting BVOCs contributed as well to aerosol further nighttime growth by condensing onto pre-existing aerosols.

2.1 Introduction

As presented in the [latter chapter](#), and due to the background regional pattern of the measurement site, concentration levels of anthropogenic species were low (e. g., average concentration of 299 and 114 ppt for ethylene and benzene, respectively), whereas significant levels of primary biogenic compounds locally emitted were observed. OVOCs were found to be largely dominate the VOC budget and they were mainly explained by biogenic sources (64 %) according to [Debevec et al., 2017](#). Thus, due to their significant contribution to the VOC budget in this environment, it is essential to characterize the biogenic emissions and better evaluate their impact in the Eastern Mediterranean.

New particle formation (NPF) is a process traducing the secondary formation of atmospheric particles ([Dal Maso et al., 2005](#)). Although NPF is a global phenomenon observed in many different environments ([Kulmala et al., 2004](#); [Kulmala and Kerminen, 2008](#)), strong uncertainties on the processes governing NPF are still remaining. Until recently, it was considered that NPF could not occur without the involvement of H_2SO_4 in the nucleation step as well as for the growth of newly formed particles ([Kulmala et al., 2013](#); [Sipilä et al., 2010](#)). However, it is now recognized that typical daytime H_2SO_4 concentrations are too low for sulfuric acid and water alone to account for the NPF

rates observed in the lower atmosphere (Boy et al., 2003; Kirkby et al., 2011). A ternary compound is required to stabilize H₂SO₄ clusters, such as ammonia (NH₃) and amines, although the latter are probably not sufficient for reaching the observed NPF rates (Almeida et al., 2013; Kirkby et al., 2011; Kürten et al., 2016). Additionally, it is well established that oxidation products of VOCs are important for particle growth (Riipinen et al., 2011; Sellegri et al., 2005) and it has been recently shown that VOCs probably play a major role in nucleation step, especially BVOCs and their oxidation products (Riccobono et al., 2014; Schobesberger et al., 2013; Zhao et al., 2013). Zhang et al., 2004 report that the interaction between VOCs and H₂SO₄ can promote efficient formation of organic aerosols. Moreover, chamber experiments highlighted ion-induced nucleation of pure biogenic particles (mostly α -pinene) which it is believed to dominate nucleation in pristine environments where the CS levels are low and scavenging of these compounds on pre-existing particles is limited (Kirkby et al., 2016).

In order to understand the role of BVOCs in atmospheric chemistry, it is important to study their emission drivers and their atmospheric abundance, and to characterize their atmospheric oxidation. This paper will address these objectives and is organized as follow: first, along with the analytical techniques are briefly described in section 2.2, since they are presented in chapter II, and the parameters for evaluating properties for new particle formation events are also presented in section 2.2. In section 2.3.1, we investigate primary BVOC levels and their temporal variations. In section 2.3.2, temporal variations of the main monoterpenes and isoprene are compared with meteorological parameters to determine the dominant factors controlling BVOC emissions. Then, OVOC levels and their biogenic origins are discussed in section 2.3.3. Finally, we investigate NPF observed at CAO in section 2.3.4 with a focus on the role of BVOCs.

2.2 Material and Methods

2.2.1 Sampling site

Within the framework of two French research programs, ChArMEx and ENVI-Med CyAr, an intensive field campaign has been performed at a regional background site of Cyprus (CAO, 33.05° E - 35.03° N, 532 m above sea level, a.s.l. - Sciare, 2016) from 1 March to 29 March 2015. The station CAO is described in section 1.2 of chapter II.

2.2.2 Experimental Set-up

NMHCs and OVOCs were measured using complementary on-line and off-line techniques described in the following. The inlets were approximately 3 m a.g.l. Table IV.2 summarizes the characteristics of the methods performed during the campaign and provides a list of the monitored VOCs.

Table IV.2: Details of techniques and measurements of VOCs from 01 March 2015 to 29 March 2015.

Instrument	On-line measures			Off-line measures	
	GC-FID Chromatrap	GC-FID Airmo-VOC	PTR-QMS Scan mode (33 amu – 137 amu)	DNPH cartridges – Chemical desorption – HPLC-UV	Solid adsorbent – ATD – GC-FID
Time Resolution (min)	30	30	10	180	180
Number of samples	1282	1321	3879	207	211
Temporal coverage (%)	94	97	93	88	90
Detection limit (ppt)	8 – 104	7 – 17	11 – 203	6 – 27	<5
Unc.: mean [min – max] (%)	39 [14 – 73]	36 [18- 53]	22 [18 – 44]	[11 -37]	[3 -26]
Calibrated species	9 C ₂ - C ₅ ^a VOCs	9 C ₆ - C ₁₀ ^b VOCs	11 mass ^c	10 C ₁ - C ₆ OVOCs	6 C ₆ - C ₁₁ n-aldehydes 15 C ₅ - C ₁₆ alkanes 9 C ₆ - C ₉ aromatics 9 Monoterpenes
Reference	(Gros et al., 2011)	(Xiang et al., 2012)	(Blake et al., 2009; de Gouw and Warneke, 2007; Taipale et al., 2008)	(Detournay, 2011; Detournay et al., 2013)	(Detournay, 2011; Detournay et al., 2011; Ait-Helal et al., 2014)

^a ethane, ethylene, propene, propane, i-butane, n-butane, acetylene, i-pentane and n-pentane

^b 2-methylpentane, benzene, toluene, ethylbenzene, m,p-xylenes, o-xylene, α -pinene and β -pinene

^c m33 (methanol), m42 (acetonitrile), m45 (acetaldehyde), m59 (acetone), m69 (isoprene), m71 (MVK+MACR and eventually Isoprene Hydroxy Hydroperoxide (ISOPOOH)), m73 (MEK), m79 (benzene), m93 (toluene), m107 (xylenes + C₈-species) and m137 (monoterpenes)

(1) On-line VOC measurements:

At a time resolution of 30 min, 20 VOCs, including C₂ to C₁₀ anthropogenic VOCs and C₁₀ BVOCs, were measured using two GC-FID (ChromaTrap and AirmoVOC, Chromatotec, Saint-Antoine, France). A detailed description of both instruments, sampling set up, technical information (pre-concentration, desorption-heating times, type of traps, column types) and calibration procedure can be found in section 2.1 of chapter II. Very satisfactory detection limits were found with values below 104 and 17 ppt for ChromaTrap and for AirmoVOC, respectively. Relative uncertainties of VOCs measured with ChromaTrap analyzer typically ranged from 14 (ethane) and 73 % (propene) and from 18 (benzene) and 53 % (o-xylene) for VOCs measured with the AirmoVOC (Debevec et al., 2017). Note that the two GCs were deployed at CAO from January 2015 to February 2016 allowing for direct comparisons of BVOC levels recorded in March to summertime values.

Additional VOCs were measured at a time resolution of 10 min using an on-line high-sensitivity PTR-QMS (Ionicon Analytik GmbH, Innsbruck, Austria; Lindinger et al., 1998), which allowed the detection of protonated OVOCs (alcohols, aldehydes, ketones and carboxylic acids), aromatics (sum of C₈) and BVOCs (e.g. isoprene and the sum of monoterpenes). A detailed description of this instrument, a description of the analytical setting implemented here and calibration procedure are given in section 2.2 of chapter II. The detection limit of the sixteen protonated compounds typically

ranged from 11 to 203 ppt, and relative uncertainty was evaluated between 18 and 44 % (Debevec et al., 2017).

(2) Off-line VOC measurements:

Additionally, more than 400 off-line 3h-integrated air samples were collected on sorbent cartridges (multi-sorbent and DNPH cartridges), using an ACROSS (TERA Environment, Crolles, France). C₁-C₁₆ organic compounds were sampled during 3 hours via a 0.635 cm diameter 4-m length PFA line and then trapped into one of the two types of cartridges. Thirty-nine C₅-C₁₆ NMHCs, including alkanes, alkenes, aromatics, eight BVOCs, as well as six C₆-C₁₁ n-aldehydes, were sampled on the multi-sorbent cartridges. Ten additional C₁-C₈ carbonyl compounds were sampled in parallel with the DNPH cartridges. Samples have been later analyzed in the laboratory by GC-FID (with TurboMatrix 650 ATD, Perkin-Elmer, Wellesley, USA; for the multi-adsorbent cartridges) or HPLC-UV (for the DNPH cartridges). These techniques, their set-up in the field, technical information and calibration procedure are further presented in section 2.3 of chapter II. The detection limit of the VOCs measured with off-line techniques was typically below 5 ppt for the multi-sorbent cartridges and ranged from 6 to 27 ppt for the DNPH cartridges. Relative uncertainty was evaluated between 3 and 26 % for the multi-sorbent cartridges, and between 11 and 37 % for the DNPH cartridges (Ait-Helal et al., 2014).

(3) VOC intercomparison:

Species measured by different on-line or off-line techniques were chosen to cross-check the quality of the results during the campaign. Intercomparisons are presented in section 2.4 of chapter II. Recovery of the different techniques, regular quality checks and uncertainty determination approach have allowed to provide a good robustness of the dataset and cross check comparisons have shown comparable results for the different techniques used (within the range of uncertainties).

2.2.2.2 Ancillary gas measurements

A large set of real-time atmospheric measurements was carried out by the DLI at the CAO, in order to characterize trace gases (NO, NO₂, O₃, CO and SO₂). They are presented in more details by Kleanthous et al., 2014. The time resolution was 5 min for each analyzer and the results were provided here on hourly average.

2.2.2.3 Aerosol measurements

Particle size distribution measurements were performed using a setup of a custom-made DMPS (TSI Inc., model 3080; Villani et al., 2008) completed by a PSM (Airmodus, model A09; Vanhanen et al., 2011). These instruments are described in section 3.2 of chapter II. DMPS was operated to measure the aerosol size distribution over 20-200 nm diameter size range from 8 to 11 March, and over the 10-250 nm size range from 12 to 27 March, with a time resolution of 460 s. N_{DPMS} was used in this paper to refer to total number concentrations of particles obtained by integrating the DMPS measurements. Total number concentrations of particles larger than 1 nm diameter (N_{PSM}) were measured with a PSM using diethylene glycol (DEG) as the working fluid at a fluid flow rate of 1 standard liter per minute. A PSM can grow particles as small as 1 nm to larger than 90 nm, after which a CPC is used to count the grown particles. Considering its time resolution (1 s), PSM data was filtered from local pollution spikes due to the activity on the CAO site (between 07:00 - 17:00 LT during week days). Finally, the particle cluster and sub-10 nm particle (between 1 and 10 nm) concentrations were calculated as the difference between the total particle concentration derived from the DMPS and the PSM concentrations ($N_{\text{PSM}} - N_{\text{DPMS}}$).

The charged cluster size distributions were recorded with a NAIS. This spectrometer is a modified version of the AIS instrument (Airel Ltd; Mirme et al., 2007; Mirme and Mirme, 2013) which is an instrument capable of measuring mobility distributions of sub-3 nm charged aerosol particles and clusters. Controlled charging, together with the electrostatic filtering, enables it to additionally measure the neutral aerosol particles distribution. The measurement principle of the NAIS is presented in section 3.2 of chapter II.

The chemical composition of NR-PM₁ has been continuously monitored using a Q-ACSM (Aerodyne Research Inc., Billerica, Massachusetts, USA), which has been described in section 3.1 of chapter II. The Q-ACSM instrument was operating non-stop with 30-min time resolution during the whole duration of the campaign totalizing 1292 valid data points (corresponding to a time recovery of 95 %). The ACSM dataset was validated against co-located PM₁ chemical composition results provided by integrated daily (24 h) time resolution filter based measurements. Instrument settings, field operation, calibration and data processing are those reported in Petit et al., 2015.

BC was calculated using the 880 nm channel of a 7-wavelength (370, 470, 520, 590, 660, 880 and 950 nm) Aethalometer (AE31 model, Magee Scientific Corporation, Berkeley, CA, USA) with a time resolution of 5 min. Assuming difference in the absorption angstrom exponent between fossil fuel and biomass burning derived aerosol, the BC originating from these two sources was apportioned following the method described by Sandradewi et al., 2008.

2.2.2.4 Meteorological measurement and air-mass origin classification

Meteorological parameters (temperature, pressure, relative humidity, wind speed, wind direction and radiation) were measured every 5 min with a weather station (Campbell Scientific Europe, Antony, France) located on the roof top of the CAO building, at approximately 3 m a.g.l.

Classification of air-mass origins has been based on the analysis of the retroplumes computed by the Flexpart lagrangian model (Stohl et al., 2005) using CAO as the receptor site. The Flexpart model calculates trajectories of user-defined ensembles of particles released from three-dimensional boxes. The classification was based on hourly resolution model simulations going back in time to 5 days, taking into account only the lowest 100 m a.g.l. (footprint plots), even though the 3 km was modeled. These backward retroplumes were classified within 8 source regions, similar to Kleanthous et al., 2014, identified by a custom-made algorithm combined with visual inspection. The source region map is provided in figure III.7 based on the residence time of particles over each source region. As a reminder, during March 2015, the CAO station was mostly influenced in March 2015 by continental air masses originating from “Southwest Asia” (cluster 7 – 31 %), “Northwest Asia” (cluster 4 – 28 %), “West of Turkey” (cluster 5 – 10 %) and “Europe” (cluster 3 – 11 %) but also by marine air masses (cluster 2 – 14 %). Note that, air masses categorized as “local” (cluster 0) occurred only on 23 and 24 March and may rather be considered as a transitory state between periods of air masses originating from Northwest Asia and West of Turkey. It is worth noting that March 2015 was characterized by an unusually high contribution of Southwest Asian air masses in the detriment of European air masses compare to the period 1997-2012 presented in Kleanthous et al., 2014.

2.2.3 Evaluation of properties for new particle formation events

2.2.3.1 Particle formation and growth rates calculations

One of the most relevant variables for identifying NPF events is the growth rate (GR, in $\text{nm}\cdot\text{h}^{-1}$), which is defined as the diameter rate of change due to particle population growth. The growth rate between two size classes was calculated considering the method defined by Hirsikko et al., 2005 which consists in determining the time corresponding to the maximum concentration in each size class of the selected size range by fitting a normal distribution to the size class concentration.

In order to characterize the new particle formations events, it is also important to determine the rate of particles formed during the event (J_i expressed in $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) at a given diameter (i , in nm), and especially in the very first steps of the formation process, i.e. between 1 and 3 nm. As previously mentioned, the PSM was measuring in a scanning mode during the studied period, but the differences between the concentrations of the successive size classes were too small to allow determination of size

distributions, and hence any growth rate calculation. The total particle formation rate was thus calculated at 1.5 nm ($J_{1.5}$) from the total particle concentration measured in the size range 1 – 2.5 nm by the PSM ($N_{1-2.5}$), by using the growth rate in the size range 1.5 – 3 nm ($GR_{1.5-3}$ in $\text{nm} \cdot \text{h}^{-1}$), and the loss of particle by coagulation scavenging of 1.5 nm particles on larger pre-existing particles ($CoagS_{1.5}$ in s^{-1}) both derived from the NAIS measurements. The growth rate of the corresponding size range is then obtained by a linear least square fit through the time values previously found. The total particle formation rate at 1.5 nm was finally calculated according to [equation IV.R1](#) from [Kulmala et al., 2007](#):

$$J_{1.5} = \frac{dN_{1-2.5}}{dt} + CoagS_{1.5} \times N_{1-2.5} + \frac{1}{1.5 \text{ nm}} GR_{1.5-3} \times N_{1-2.5} \quad (\text{IV.R1})$$

2.2.3.2 Condensation sink

A condensation sink (CS) denotes the ability of the particle size distribution to remove condensable vapor from the atmosphere and hence describes the loss rate of the condensable vapors onto the pre-existing particles ([Pirjola et al., 1999](#)). This variable is proportional to the surface area density of an aerosol particle and has been calculated based on size distribution measured with DMPS as proposed by [Kulmala et al., 2001](#).

2.2.3.3 Sulfuric acid

SO_2 is needed for production of H_2SO_4 , which is currently thought to be the most likely nucleation precursor candidate as well as to contribute to the growth of newly formed particles ([Kulmala et al., 2013](#); [Sipilä et al., 2010](#)). To study the connection between NPF and H_2SO_4 , an empirical proxy for H_2SO_4 concentration was calculated from the SO_2 concentration according to [equation IV.R2](#), adapted from [Mikkonen et al., 2011](#) which is based on previous work by [Petäjä et al., 2009](#):

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{calc}} = 2.468 \cdot 10^{-11} \times \frac{\text{GlobRad} \times [\text{SO}_2]^{1.385}}{(\text{CS} \times \text{RH})^{1.03}} \quad (\text{IV.R2})$$

Where GlobRad is the global radiation in $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$, $[\text{SO}_2]$ is the sulfur dioxide concentration in $\text{molec} \cdot \text{cm}^{-3}$, CS is the condensation sink in s^{-1} and RH is the relative humidity. The coefficients used in [equation IV.R2](#) were calculated from sulfuric acid measured with a CIMS (Chemical Ionization Mass Spectrometer) instrument. This proxy was constructed for radiations higher than $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ but the predictive ability is significantly raised for radiations exceeding $50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$.

2.3 Results and discussions

2.3.1 General overview of ambient BVOC levels

2.3.3.1 Ambient levels

Eight BVOCs have been detected and quantified at the CAO and their mean levels during March 2015 are presented in [figure IV.9](#). The average concentration of the sum of terpenoids during March 2015 was 282 ± 307 ppt. Among BVOCs, the most abundant were monoterpenes. The average concentration of monoterpenes during the intensive field campaign was 236 ± 294 ppt with peaks up to 4500 ppt (recorded during the night of 10 March). Monoterpenes exhibited high daily amplitude, with a mean mixing ratio of 154 ppt during the daytime time against 329 ppt during the nighttime ([figure IV.9](#)). Higher concentrations of monoterpenes (estimated by the concentrations of the sum of α -pinene and β -pinene) were observed during the summertime (307 ppt in average - [figure IV.9](#)) but maximum concentrations were at the same order of magnitude (e. g. a peak up to 3600 ppt was recorded during the night of 31 July – not shown). The dominant monoterpenes observed during the field campaign were β -pinene (79 ± 106 ppt) and α -pinene (73 ± 78 ppt) followed by limonene (27 ppt), camphene (25 ppt), Δ^3 -carene (11 ppt), myrcene (6 ppt), α -terpinene (3 ppt) and γ -terpinene (below 1 ppt). α -Pinene and β -pinene accounted together for 67 % of the total monoterpenes concentration. Average concentration of isoprene was quite low (46 ppt) in March 2015 and, while it was higher by a factor of 3 in the summertime ([figure IV.9](#)) due to higher temperatures. As a matter of fact, isoprene, α -pinene and β -pinene are the major BVOCs emitted by the Mediterranean vegetation ([Owen et al., 2001b](#)). In addition to their high emission rates by vegetation, they are the less reactive isoprenoids with OH radicals and ozone ([Atkinson and Arey, 2003a](#)) and therefore tend to accumulate (for short periods) in the atmosphere. Other more reactive compounds, such as α -terpinene and limonene, disappear very quickly after their emission, thus exhibit lower concentrations in the atmosphere.

An overview of BVOC concentrations at different background locations in the Mediterranean is presented in [figure IV.9](#). As for CAO, Cape Corsica and Finokalia are typical remote sites with Mediterranean shrublands and primary BVOC concentrations measured at these sites have similar seasonal concentrations and concentration levels. Speciated monoterpenes measured at remote/rural Mediterranean sites were predominantly composed of α -pinene and β -pinene with a higher proportion of camphene and 3-carene observed only at CAO. Contrarily, α -terpinene was observed in higher proportion during the summer field campaign performed at Cape Corsica.

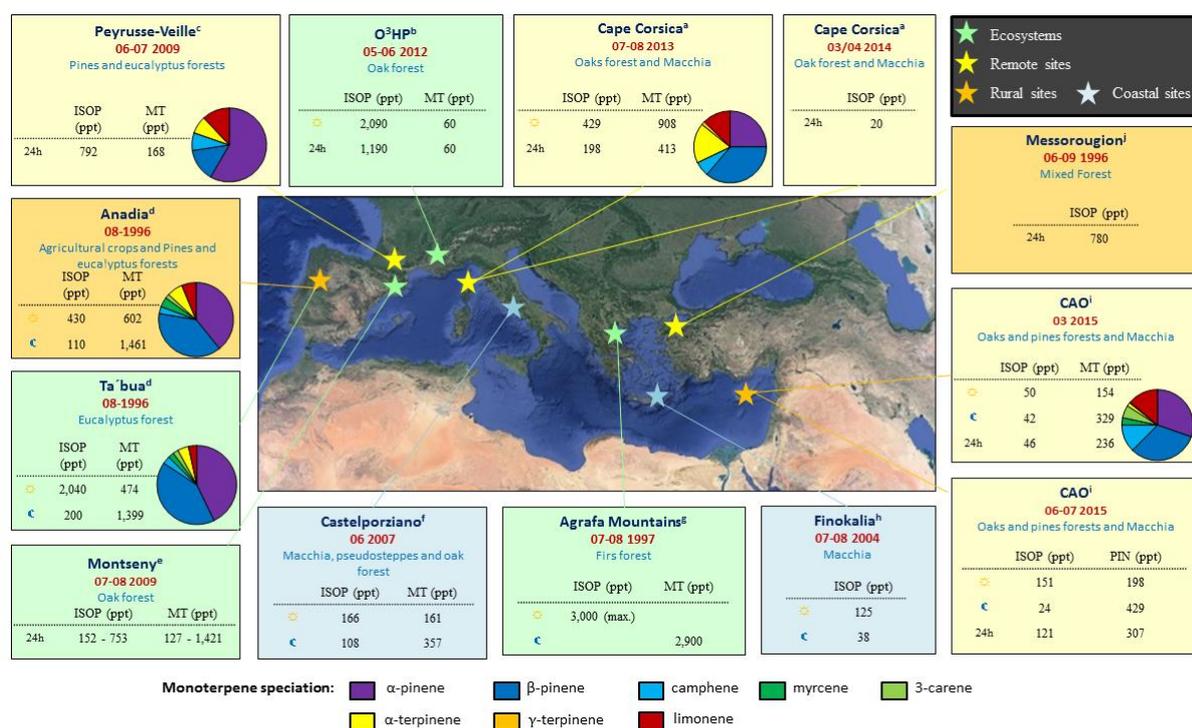


Figure IV.9: Comparison of mean concentrations (in ppt) and speciation (in %) of primary BVOCs with the ones observed in the literature in the Mediterranean region with different vegetation types.

“ISOP”, “MT” and “PIN” are abbreviations respectively referring to isoprene, monoterpenes and pinenes.

^a Michoud et al., 2017; ^b Kalogridis, 2014, ChArMEx database, ^c Kalogridis et al., 2014, ^d Detournay et al., 2013, ^e Cerqueira et al., 2003, ^f Seco et al., 2011, ^g Davison et al., 2009, ^h Harrison et al., 2001, ⁱ Liakakou et al., 2007, ^j this study, ^k Moschonas and Glavas, 2000.

2.3.3.2 Temporal variability and sources

As shown in figure IV.10, the diurnal variations of isoprene and monoterpenes present opposite diurnal evolutions.

Daily amplitude is of 317 ppt on average for monoterpenes, with low during daytime hours, a significant increase after sunset (17:00-18:00 LT), high concentrations throughout the night, and decreasing after sunrise (06:00 LT). The monoterpene average diurnal patterns indicated that their emissions were solely dependent on temperature (Geron et al., 2000b and references therein) and lower, but still significant emissions occurred throughout the night (section 1.3.4 of this chapter). A similar pattern with nighttime maxima has been observed at other locations in the Mediterranean (e. g. in Portugal by Cerqueira et al., 2003; in France by Detournay et al., 2013; in Italy by Kalabokas et al., 1997 and Davison et al., 2009; and in Greece by Harrison et al., 2001) and was attributed to nocturnal emissions of monoterpenes stored in the understory vegetation (Niinemets et al., 2004; Schurgers et al., 2009). These nocturnal maxima are enhanced by the low removal processes (i.e. low concentrations of oxidizing species) and the shallow nocturnal boundary layer which concentrate close

to ground level the monoterpenes emitted by vegetation. Furthermore, the prevalent nocturnal winds at CAO, (originating from the Southwest to Southeast sectors – section 3.3.3 of chapter III) may have also contributed to these nighttime maxima with air masses enriched with biogenic emissions from the forests located in the Troodos Mountains (Debevec et al., 2017). The major vegetation types covering these mountains are pine forests, composed of Calabrian pines (*Pinus brutia* – from foothills to the high mountains up to 1200 m) and black pines (*Pinus nigra* – on the highest peaks at altitudes from 1400 m to 1951 m); and oak forests, mostly composed of golden oaks (*Quercus alnifolia* – found with *Pinus Brutia* or in inland maquis between about 800 and 1,500 m elevation) and Kermes oaks (*Quercus coccifera* – up to 1,400 m elevation) (Fall, 2012 and references therein).

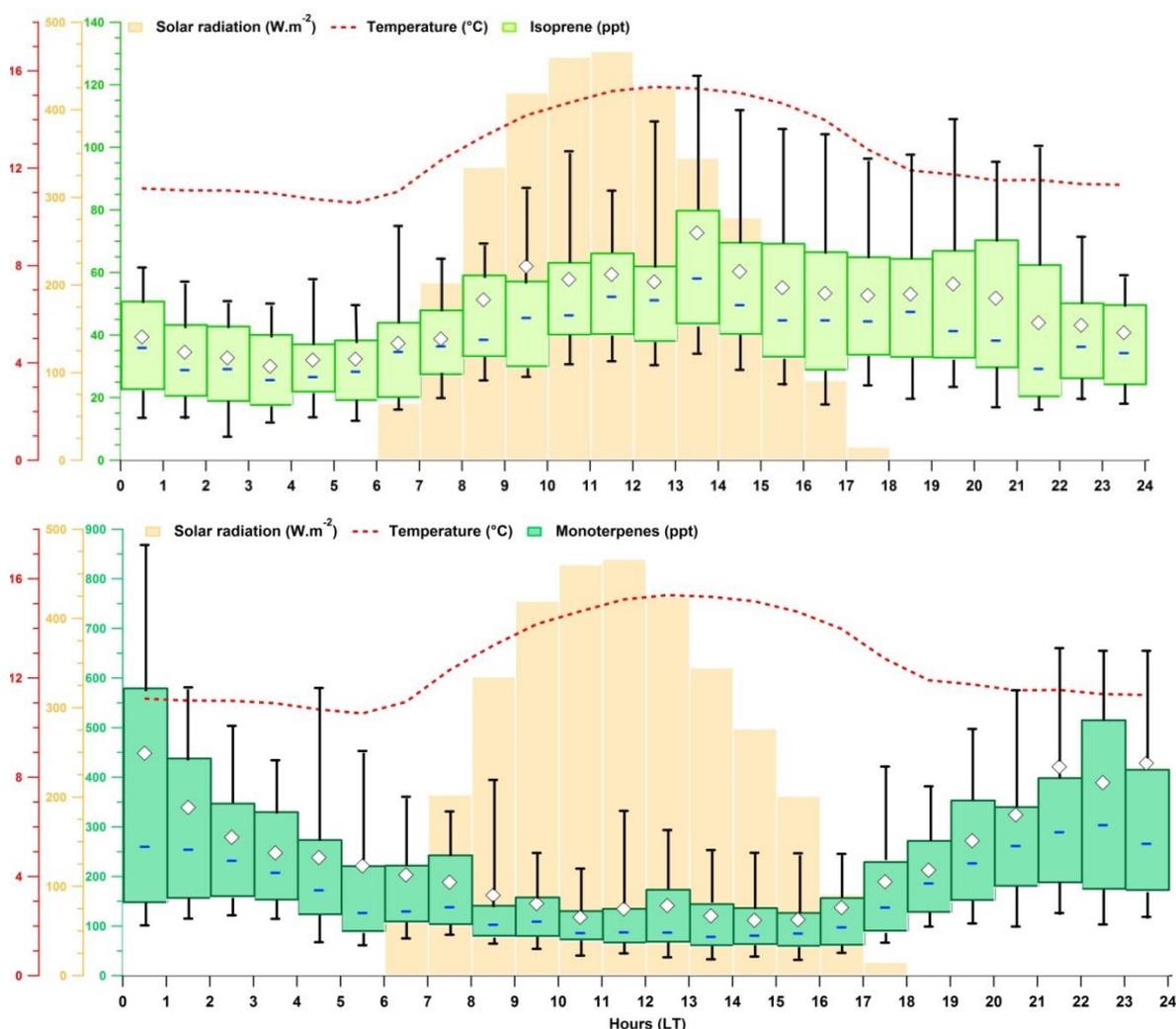


Figure IV.10: Diel variation of isoprene and monoterpenes, represented by hourly box plots (in green colors) in comparison with mean diel variation of meteorological parameters (solar radiation, temperature displayed as red lines and orange boxes, respectively).

White marker represents the mean value, blue solid line represents the median value and the green box shows the interquartile range. The bottom and the top of box depict the first and the third quartiles (i.e. Q1 and Q3). The ends of the whiskers correspond to the first and the ninth deciles (i.e. D1 and D9). Time is given in local time (UTC + 2 h).

These coniferous species are considered as very strong emitters of monoterpenes (Aydin et al., 2014a, 2014b), consistent with the literature. More specifically, oaks are usually classified as predominant isoprene emitters (Helmig et al., 2013), whereas *Quercus coccifera* are considered as significant emitters of α -pinene and β -pinene in Owen et al., 2001. A considerable fraction of the monoterpene emission from pines originates from large storage structures (Niinemets et al., 2004) and, as such, continue to emit at a higher relative level during the nighttime compared to oaks as long as nocturnal temperatures remain sufficiently high (Laothawornkitkul et al., 2009; Owen et al., 1997).

With daily amplitude of isoprene of 43 ppt on average, the observed isoprene pattern followed a typical diel profile controlled by temperature and solar radiation (Geron et al., 2000a; Owen et al., 1997). As depicted in figure IV.10, isoprene concentrations started to increase immediately at sunrise (06:00 LT), indicative of local biogenic emissions. However, isoprene concentrations did not decrease immediately at sunset (17:00 – 18:00 LT) but remained rather constant at the beginning of the night (considering upper end of the whiskers and mean values of hourly box plots depicted in figure IV.10) and followed a slow decrease until reaching a minima (03:00 LT). Isoprene levels showed their minimum levels during the night, although levels up to 200 ppt could be noticed during the night of 10 March and coincided with the highest concentrations of monoterpenes recorded during the field campaign. This finding suggests that air masses enriched with biogenic emissions, the main contributors of monoterpenes, were also isoprene emitters as reported previously (Detournay et al., 2013). This finding is also in agreement with the source apportionment reported in Debevec et al., 2017. Two VOC biogenic sources were identified, they were both composed of different primary biogenic species (pinenes and isoprene for factor 1 and factor 2, respectively) and showed distinct temporal variabilities and geographic origins supporting the division of BVOC sources into two factors. The biogenic factor 1, driven by pinenes emissions, also explained a small proportion of isoprene (15 %, Debevec et al., 2017).

Nonetheless, the contribution of MBO to the isoprene signal of PTR-QMS m/z 69 cannot be discarded (Karl et al., 2012; Kim et al., 2010). Isoprene usually dominates over most other BVOCs in many places and these interferences are often shown to be minor (Karl et al., 2004; Misztal et al., 2011; Warneke et al., 2010). However, measurements, particularly in coniferous ecosystems, can be more challenging due to the concomitant emission of isoprene and MBO (Kim et al., 2010; Schade and Goldstein, 2001). In contrast to monoterpenes, the emissions of MBO also require light as isoprene. As a result, isoprene and/or MBO that were emitted during the late afternoon could be not fully oxidized photochemically, as OH concentrations begin to fall, and could remain in the nighttime atmosphere.

2.3.2 Controlling parameters of BOVC emissions

In this section, time variations of main monoterpenes and isoprene are examined along with meteorological parameters in order to determine the dominant emission drivers for BVOCs. Five events are highlighted for that purpose in figure IV.11, and correspond to periods when elevating mixing ratios of pinenes (higher than 500 ppt) were observed. Pinene variations during moderate events (i. e. events 1, 2, 4 and 5 in figure IV.11) will be discussed in order to finally understand why such elevated mixing ratios of monoterpenes were observed during the night of 10 March (event 3 in figure IV.11).

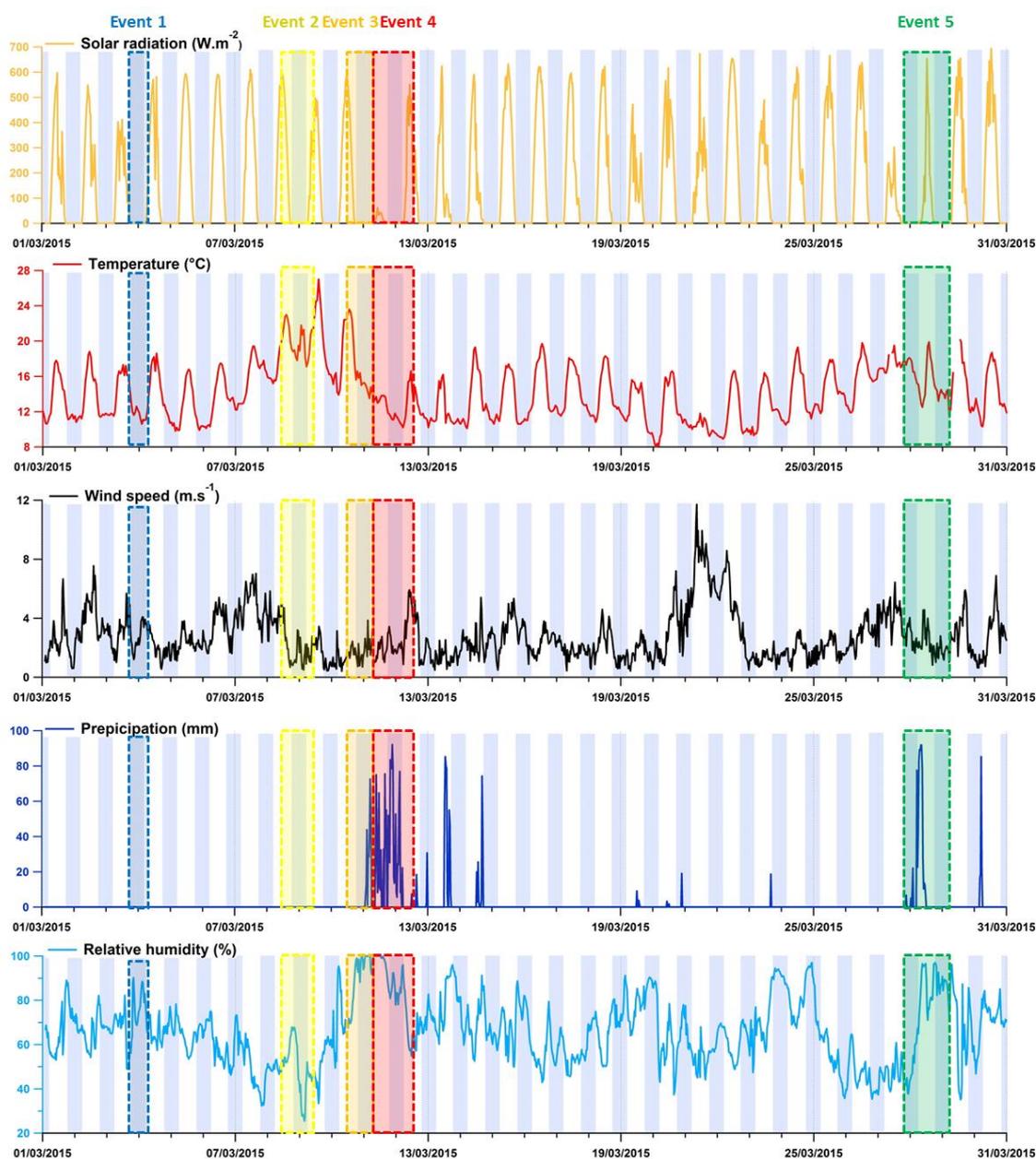


Figure IV.11 (see page 216)

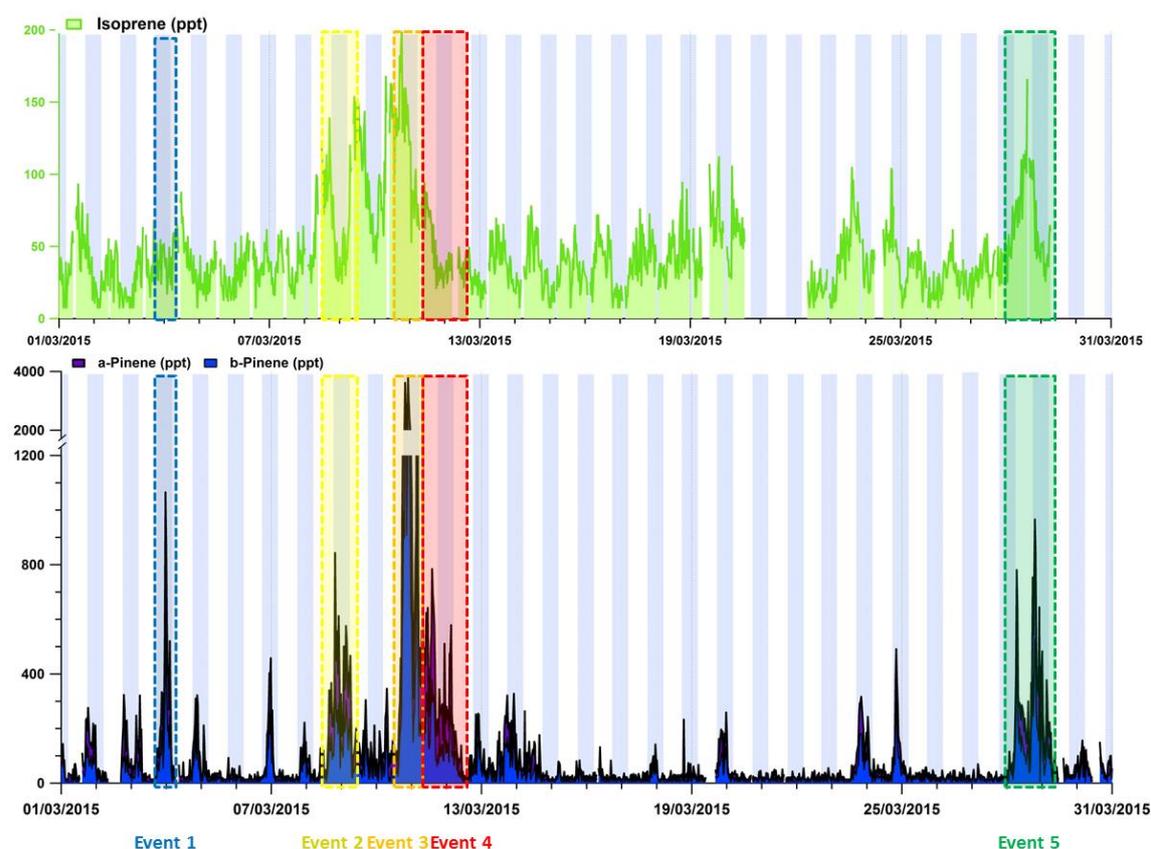


Figure IV.11: Time series of isoprene and a selection of monoterpenes (α -pinene and β -pinene) in comparison with time series of meteorological parameters (solar radiation, temperature, wind speed, precipitation and relative humidity). Blue rectangles correspond to nighttime periods.

Isoprene and monoterpene emissions are known to be controlled by ambient temperature (Guenther et al., 2000). Consistently, higher isoprene concentrations were observed during the warmest days of the campaign (8-10 March) with a maximum temperature of 26 °C. A closer look at **event 2** (i. e. 8 March) shows that pinene concentrations were up to 800 ppt and much higher than those observed during the previous night. As expected, pinene emissions were enhanced by an increase of ambient temperatures since maximum temperature recorded during **event 2** was 6 °C higher than the one of the previous day. This dependency to temperature is consistent with the previous discussion related to monoterpene daily variations.

At CAO, significant changes in monoterpene mixing ratios appeared to occur during and after rainy periods. This phenomenon was observed during **event 4** (i. e. 11 March) when high levels of pinenes (up to 800 ppt) were observed during daytime rainfall but also after this episode, although temperatures during **event 4** (12 - 13 °C) were among the lowest of the month. A rainy period was also noticed in the morning of **event 5** (i. e. 28 March) and corresponded again to a pinene peak of 800 ppt. Pinene concentrations during the following night were a factor of 3 higher compared to mixing ratios

at similar temperature and relative humidity (e. g. 24 March). These results suggest that, rainfall has induced a stress factor onto the vegetation and therefore may have caused short-term increases in the release of monoterpenes from the vegetation. This assumption is backed by results from plant enclosure experiments (Lamb et al., 1985) as well as several field measurements (Bouvier-Brown et al., 2009; Davison et al., 2009; Helmig, 1999; Schade et al., 1999). Rainy periods are usually characterized by low OH concentrations which could promote the accumulation of BVOC in the atmosphere. Furthermore, the stimulation of pinene emissions by rainfall seemed to be responsible for the significant monoterpene concentrations observed during the daytime. The influence of precipitation on isoprene emissions was not clearly identified here.

Monoterpene emissions at CAO could be more strongly dependent on humidity than temperature under dry conditions. Higher pinene concentrations (up to 1100 ppt) were observed during **event 1** (i. e. 3 March) compared to pinene levels recorded on the days before and after **event 1**. An increase of relative humidity of 20 % seemed to be sufficient to induce higher pinene concentrations of a factor 3 compared to mixing ratios observed on 2 and 4 March at similar temperature (maximal temperatures of 16-17 °C) but lower relative humidity. Additionally, pinene concentrations during **event 1** were slightly higher than those of **event 2** while temperature and relative humidity were significantly different these days. Indeed, temperatures of **event 1** were lower than temperatures of **event 2** (maximal temperature of 16 °C and 22 °C for **event 1** and **event 2**, respectively) which would seem to be compensated by higher relative humidity during **event 1** compared to ones of **event 2** (up to 90 % and 65 % for event 1 and event 2, respectively). Humidity has also been found to increase monoterpene emission rates (Janson, 1992, 1993; Lamb et al., 1985; Schade et al., 1999). These studies pointed out that monoterpene emissions rates correlated with relative humidity and wet needle surfaces emit greater absolute amounts and different relative amounts of terpenes than dry needles. Nocturnal concentrations of isoprene would seem to usually occur at a high relative humidity.

Looking finally at **event 3**, ambient mixing ratios of pinenes and isoprene were the highest ones observed during the intensive field campaign and **event 3** is among the warmest and most humid periods of the campaign. Pinene concentrations during **event 3** were a factor 4 higher compared to concentrations observed during **events 1 and 2**. Nocturnal fog could be an assumption as reported by Janson, 1993, who noticed high monoterpene emission rates during the nighttime when a radiation fog developed in an experiment chamber, inducing high relative humidity (> 90 %).

As a summary, BVOC emissions have shown to be controlled by ambient temperature, precipitation and relative humidity. More specifically, significant increases in monoterpene mixing ratios occurred during and after rainy periods and the stimulation of pinene emissions by rainfall

seemed to be responsible for additional emissions of monoterpenes during the daytime. High relative humidity seemed to promote high BVOC concentrations originating from the nocturnal biogenic source (i. e. oaks and pines forests).

2.3.3 OVOC sources

In addition to isoprene and monoterpenes, several OVOCs can be emitted by plants. With atmospheric lifetimes ranging from few hours to several days, six OVOCs have been detected and quantified at CAO by on-line instrumentation. With an average concentration of 4703 ± 2224 ppt, these six OVOCs represented a high proportion of total concentration of VOCs measured in March 2015 (Debevec et al., 2017). The dominant OVOCs observed during the field campaign were those with the higher lifetimes, i. e. methanol (2875 ± 1589 ppt, 12 days - Debevec et al., 2017) and acetone (1125 ± 398 ppt, 68 days), followed by acetaldehyde (452 ppt, 19 h), MEK (221 ppt, 9 days) and MVK+MACR (32 ppt – 10-14 h). Off-line instrumentation also provided formaldehyde with an average concentration of 986 ppt (29 h).

OVOCs can be either emitted from primary sources (mainly biogenic) or be produced by secondary sources related to the oxidation of anthropogenic and biogenic hydrocarbons, making more difficult to assess their origins. From the six PMF factors reported in Debevec et al., 2017, the measured OVOCs were distributed among their different sources (figure IV.12). More than 80 % of the respective total mass of methanol, acetaldehyde and MVK+MACR was explained by biogenic sources, especially by factor 2 driven by isoprene emissions.

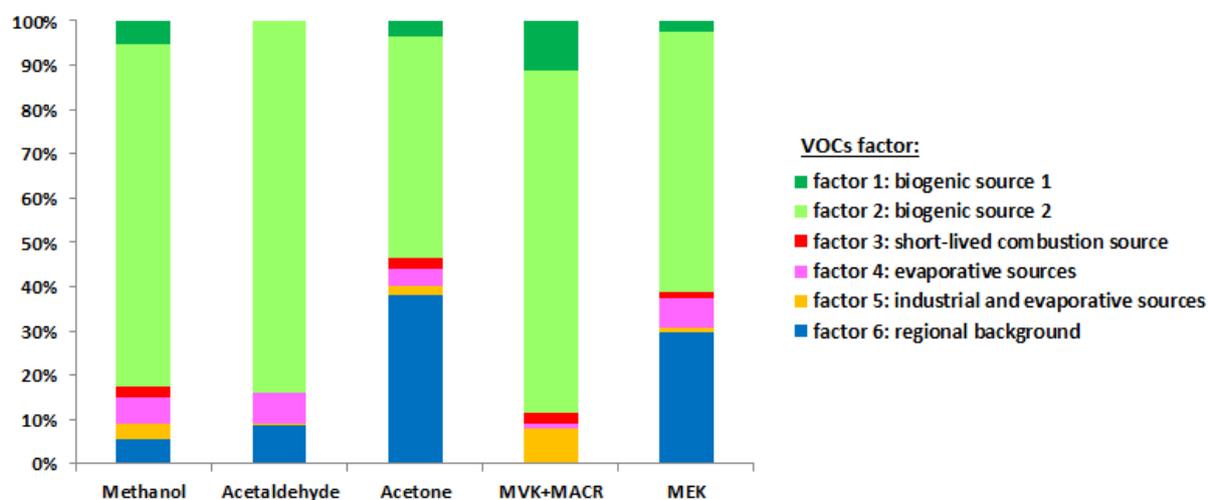


Figure IV.12: PMF factor contributions to the measured concentration of selected OVOCs. PMF analysis is presented in Debevec et al., 2017.

Acetone and MEK were mainly attributed to local biogenic sources and to more distant sources. However, the PMF analysis did not allow to clearly separate primary sources from secondary ones. On the other hand, even if isoprene and its first oxidation products (MVK+MACR) were both included in factor 2, a delay of about 1 hour in the peak values could be observed between isoprene and its first oxidation products (figure IV.13) making possible to separate primary from secondary contributions of factor 2.

Based on these results, methanol and acetaldehyde temporal patterns were further explored in the light of the variabilities of isoprene and its oxidation products in figure IV.13. Based on the budget estimation reported by Jacob et al., 2005, methanol is likely to be dominated by biogenic emission sources resulting from the demethylation of pectin during plant cell wall expansion (Galbally and Kirstine, 2002; Hüve et al., 2007). Another important source is the photochemical production from methane under very low NO_x conditions (Schade and Goldstein, 2006). The methanol pattern observed at CAO followed a typical diel profile and correlated quite well with temperature variation ($r^2 = 0.49$). As depicted in figure IV.13, methanol concentrations started to increase immediately at sunrise (06:00 LT). The morning increase pattern of methanol concentration is similar to isoprene one, suggesting a primary biogenic source as reported elsewhere (e. g. Karl et al., 2001, 2003; Schade and Goldstein, 2001). Studies have shown that methanol can build up within the stomata during the night, releasing a large burst to the atmosphere when the stomata open (morning bursts), followed by emissions consistent with changes in stomatal conductance (Hüve et al., 2007) and temperature (Harley et al., 2007). This is consistent with the observed measurements of increasing concentrations in the early morning, coincident with stomatal opening.

Hydrocarbon oxidation (mostly alkanes and alkenes but also isoprene and ethanol) provides the largest acetaldehyde source in the budget estimates of Millet et al., 2010. Nonetheless, whatever the way isoprene reacts with atmospheric oxidant, acetaldehyde is produced as a second- or higher-generation oxidation product of isoprene (Millet et al., 2010). In addition to photochemical production, acetaldehyde is emitted by terrestrial plants, as a result of fermentation reactions leading to ethanol production in leaves and roots (Jardine et al., 2008; Rottenberger et al., 2008; Winters et al., 2009). Along with methanol and isoprene, acetaldehyde showed a similar trend with a clear diurnal cycle with a daytime maximum consistent with temperature. Acetaldehyde peaked at midday followed by a gradual decrease throughout the rest of the day. Isoprene and acetaldehyde also correlated well ($r^2 = 0.49$) suggesting acetaldehyde was mostly released in the atmosphere by local vegetation.

2. Driving parameters of biogenic volatile organic compounds and consequences on new particle formation observed at an Eastern Mediterranean background site

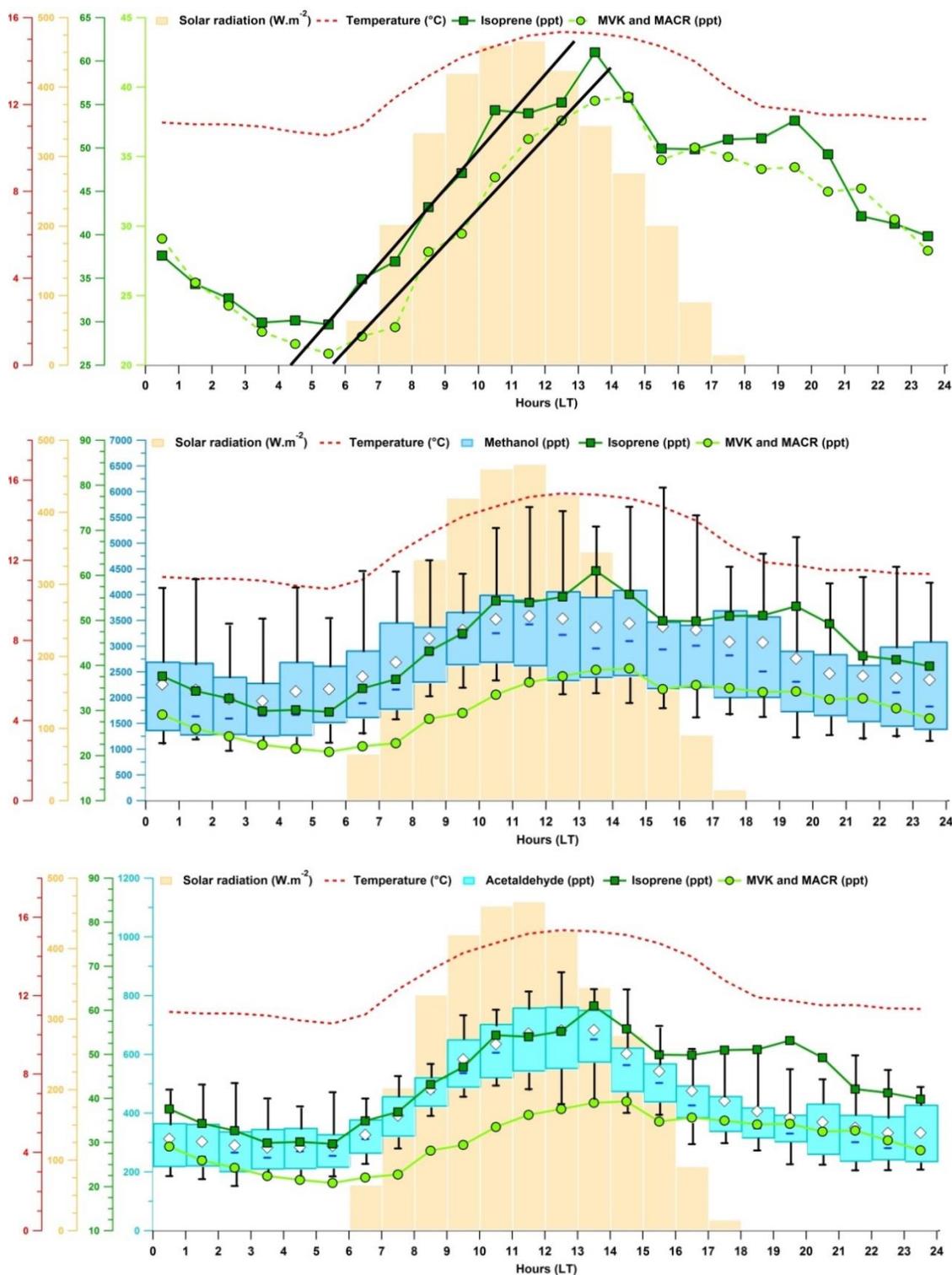


Figure IV.13: Diel variation of methanol and acetaldehyde, represented by hourly box plots (in blue colors) in comparison with mean diel variation of meteorological parameters (solar radiation, temperature displayed as red lines and orange boxes, respectively) and isoprene and its oxidation products (in green colors).

White marker represents the mean value, blue solid line represents the median value and the green box shows the interquartile range. The bottom and the top of box depict the first and the third quartiles (i.e. Q1 and Q3). The ends of the whiskers correspond to the first and the ninth deciles (i.e. D1 and D9). Time is given in local time (UTC + 2 h).

2.3.4 Impact of BVOCs on nucleation and NPF events

The days during the measurement period were classified with respect to whether or not New Particle Formation (NPF) was observed. The NPF event days were identified using PSM and DMPS measurements and based on the criteria and methodology reported by [Dal Maso et al., 2005](#). Briefly, a day was classified as an NPF event if a clear increase in the fine particulate mode was observed, followed by a sustained growth for at least a couple of hours until reaching a relevant particle size to form Cloud Condensation Nuclei (CCN), resulting in a well-known “banana shape” as depicted in [figure IV.14](#). Out of 20 observation days, such events were observed on 14 days (i. e. 8-10, 14, 16-18, 20-23 and 25-27 March) during daytime. The beginning of each event corresponds to the time when a new nucleation mode appeared, and its end is defined as the stop of the subsequent growth. On most NPF event days (8-10, 14, 16, 18, 23 and 25-27 March), we observed a steep increase of particle number (i. e. N_{DMPS} increased up to 25000 particles.cm⁻³) initiated during the morning. On each NPF event day, a clear increase of the nanoparticle concentration, calculated as the difference between N_{PSM} and N_{DMPS} was observed prior to the N_{DMPS} number concentration increase. This indicates that the NPF events observed at CAO are initiated in the vicinity of the measurement site at the same time than at the regional scale, as the growth of these clusters are measured continuously over several hours as they are transported from further distance from the measurement site. On the 17, 20 and 22 March, cluster concentration increases were observed, indicating that nucleation was occurring in the local environment, but they were not followed by newly formed particle growth, and hence not observed at the regional scale. The 6 remaining days out of the 20 observation days were classified as non-event days (i. e. 11-13, 15, 19 and 24 March).

The event days were classified further into subclasses (Ia, Ib, II and apple – [figure IV.14](#)) according to the classification by [Yli-Juuti et al., 2009](#) based on previous work by [Hirsikko et al., 2007](#) and [Vana et al., 2008](#). This classification depends on the event applicability to growth and formation rates analysis. Class I presents the days when the formation and growth rate are determined with a good confidence level. Class I is divided into Class Ia and Ib. The Class Ia event (14, 18, 23 March) has clear and strong particle formation with little or no pre-existing particles, while a Class Ib event is any other Class I event (8-10, 20 and 25 March) where the particle formation and growth rate still can be determined. A Class II event (16-17 and 22 March) represents the event where the accuracy of formation rate calculation is questionable due to data fluctuation even though the banana shapes are still observable. Class apple event (21 and 26-27 March) refer to an increase in the fine particulate mode, but newly formed particles do not show clear growth and hence there is a clear gap between the new mode and other modes. Note that particulate formation and growth rates discussed in this study were only calculated for Ia and Ib events.

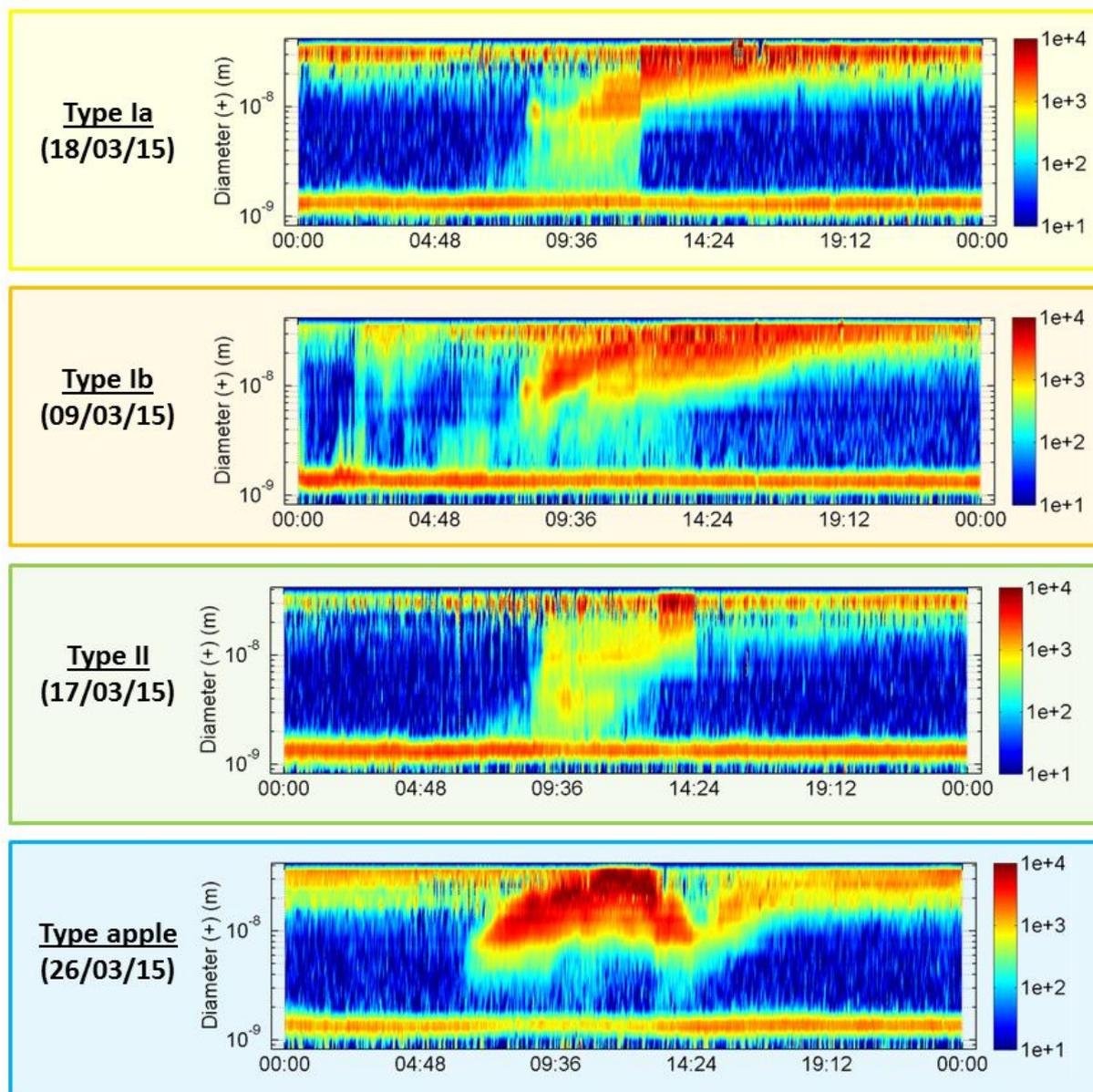


Figure IV.14: Examples of size distribution spectra, measured with the NAIS, showing NPF events and their classification.

2.3.4.1 Overview of factors influencing nucleation events

To investigate the factors governing daytime NPF processes, it was decided to partition the NPF days in 4 classes (NPF1-NPF4) in function of atmospheric conditions. Time series of various tracers are shown in figure IV.15. This classification was based on the transport pathways of the air masses arriving at CAO site and mean daily concentrations of these parameters depicted in figure IV.16 as well as mean daily values of properties indicators for NPF events (i. e. CS, particulate formation and growth rates). Figure IV.17 shows diurnal cycles of parameters with suspected influence on NPF, averaged over event and non-event days. Note that, no clear trend was observed on 21 March.

(1) Classification of NPF days in function of atmospheric conditions

NPF1 event days (i. e. 18 and 25-27 March) and **NPF2 event days** (i. e. 8-10 and 23 March) mainly concerned class I and apple events. The CAO station may receive pollution of local/regional origins since winds during NPF1 and NPF2 event days were mainly of Northeastern, Eastern and Southeastern directions and the station was under the influence of air masses originating from Southwest and Northwest Asia ([figure IV.15](#)). During these NPF event days and especially for NPF2 ones, high concentrations of PM₁, HOA, BC and NO₂ ([figure IV.16](#)), which are recognized as tracers of anthropogenic sources, suggested that NPF events were of anthropogenic origin. High concentrations of inorganic compounds (SO₄, NO₃ and NH₄) were also observed suggesting the air masses sampled during NPF1 and NPF2 events were polluted and aged. Additionally, higher BVOCs concentrations (i. e. isoprene, MVK+MACR and monoterpenes – [figure IV.16](#)) were observed during NPF2 event days than the ones during NPF1. As a consequence, NPF1 event days were characterized mainly of **anthropogenic origin** while NPF2 event days were of **mixed origins (anthropogenic and biogenic)**.

NPF3 event days (i. e. 14, 16-17 and 22 March) and **NPF4 event day** (i. e. 20 March) concerned all class II events and some class I events. During these NPF event days, the CAO station received winds which were mainly of Northwestern, Western and Southeastern directions and the station was mainly under the influence of maritime air masses ([figure IV.15](#)) and continental air masses which have not been recently in contact with anthropogenic sources. This finding was confirmed by the low anthropogenic tracer concentrations observed during these NPF days which were similar to the ones observed during non-event days. Moreover, BC didn't exceed 0.5 µg.m⁻³ supporting the consideration of atmospheric conditions as clean conditions according to [Cusack et al., 2013](#). Higher isoprene concentration than the one characterizing non-event was only noticed during NPF4 event even if MVK+MACR concentration of NPF4 event days was slightly lower than the one observed on the non-event days ([figure IV.16](#)). As a result, NPF3 event days were characterized mainly of **marine origin** while NPF4 event days were probably of **biogenic origin**. Note that PM₁ concentration during NPF4 event days was of the same range of the one noticed during NPF event days of anthropogenic origin ([figure IV.16](#)) due to higher concentrations of inorganic compounds (i. e. SO₄ and NH₄) and a higher contribution of Low Volatile Oxygen-like Organic aerosol (LV-OOA) to OM concentration. These findings suggest highly processed (aged) regional background pollution advected to the receptor site.

2. Driving parameters of biogenic volatile organic compounds and consequences on new particle formation observed at an Eastern Mediterranean background site

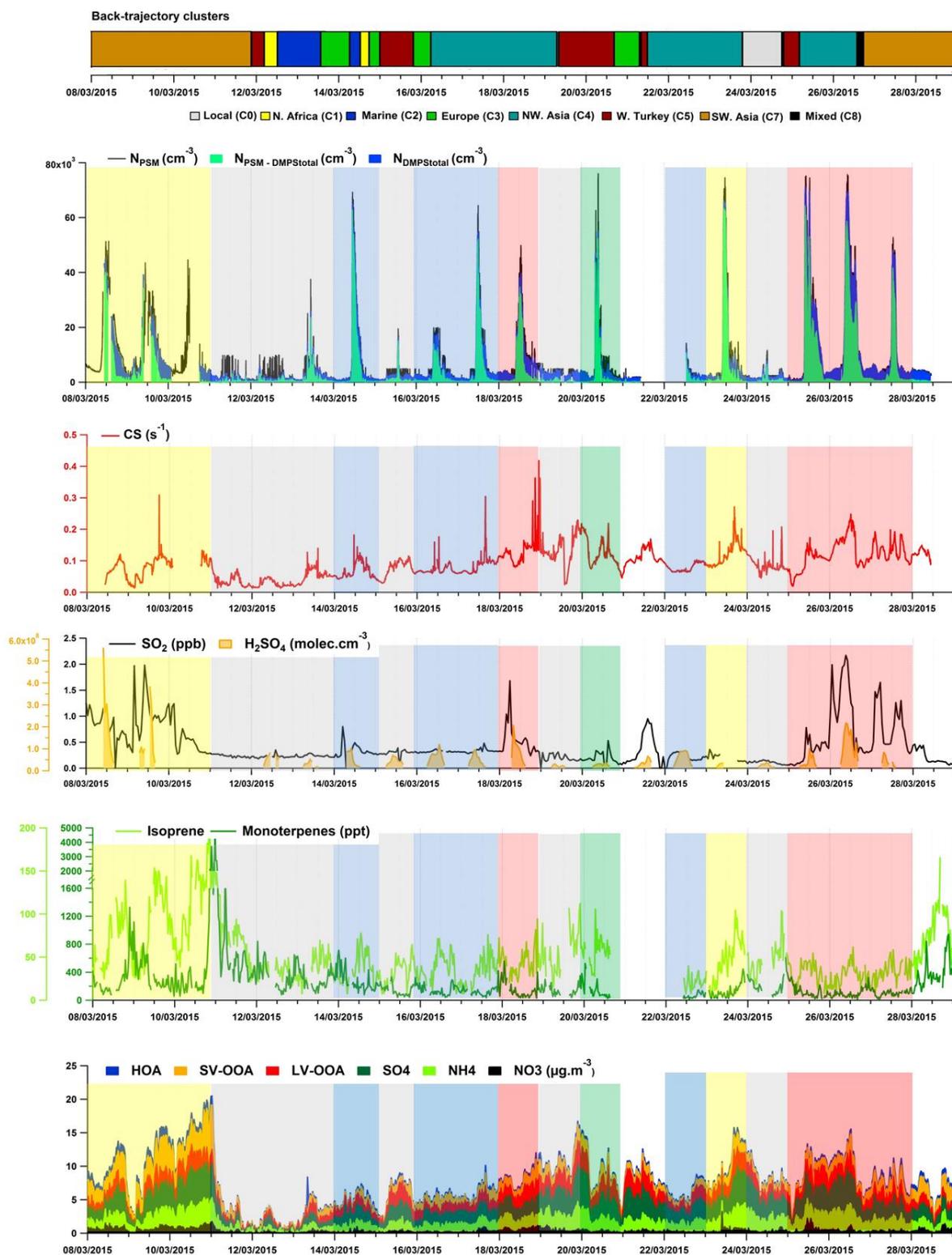


Figure IV.15: Time series of particle number N_{PSM} , N_{DMPS} and CS in comparison with indicators of polluted atmospheric conditions (CO and BC), suspected parameters controlling NPF events (SO_2 , H_2SO_4 , isoprene and monoterpenes) and accumulated time series of VOCs factor and PM_1 contribution.

The color code highlights NPF event days and non-event days (grey periods). Red periods represent NPF1 event days with anthropogenic origin. Yellow periods represent NPF2 event days both with mixed origins (anthropogenic and biogenic). Blue and green periods are respectively for NPF events of marine (NPF3) and biogenic origin (NPF4). Time is given in local time (UTC + 2 h).

2. Driving parameters of biogenic volatile organic compounds and consequences on new particle formation observed at an Eastern Mediterranean background site

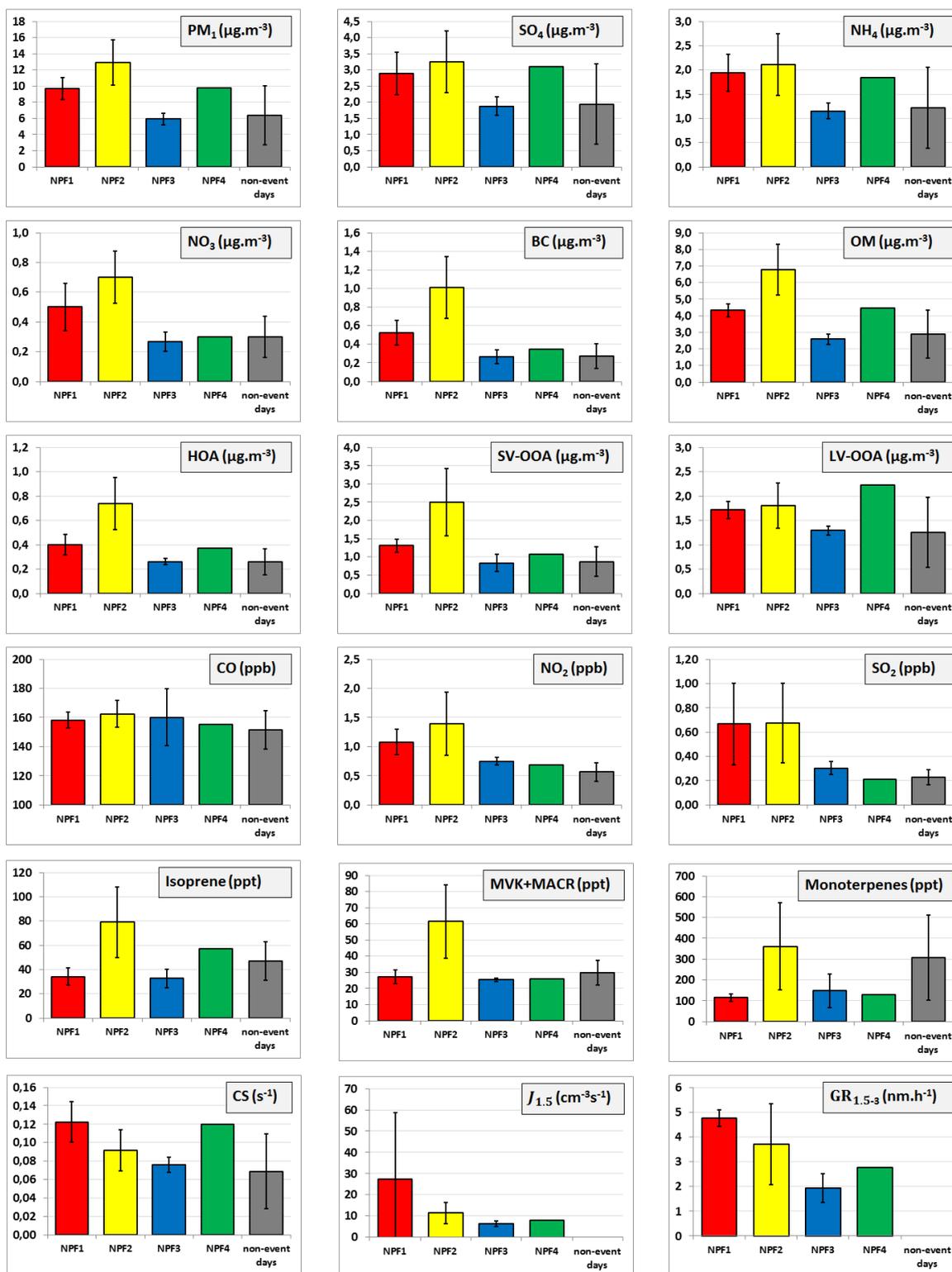


Figure IV.16: Average and standard deviation of CS, particles formation and growth rates ($J_{1.5}$ and $GR_{1.5-3}$, respectively) and atmospheric parameters daily concentrations measured at the CAO station in case of event (NPF1-NPF4) or non-event days (grey bars).

Red bars represent NPF1 event days with anthropogenic origin. Yellow bars represent NPF2 event days both with mixed origins (anthropogenic and biogenic). Blue and green bars are respectively for NPF events of marine (NPF3) and biogenic origin (NPF4).

(2) Effect of meteorological parameters on new particle formation

The intensity of global solar radiation was higher on event days (282 W.m⁻² in average – [figure IV.17](#)) than on non-event days (204 W.m⁻²). This finding was consistent with the literature ([Cavalli et al., 2006](#); [Cusack et al., 2013](#); [Guo et al., 2008](#); [Hamed et al., 2007](#)). Solar radiation was an important parameter in the initial step of atmospheric nucleation, since photochemical reactions among various chemicals were facilitated by stronger solar radiation leading to the production of the nucleating and/or condensing species involved in NPF ([Harrison et al., 2000](#)).

The hourly-average RH followed the opposite temporal pattern as that of the intensity of global radiation. The RH was hence lower on event days (61 % in average - [figure IV.17](#)) than on non-event days (80 %) as observed elsewhere ([Boy and Kulmala, 2002](#); [Guo et al., 2012](#); [Hamed et al., 2007](#)). This could be partly explained by the fact that lower RH days usually have less clouds causing more solar radiation and subsequently producing more OH radicals to form more condensable vapors ([Hamed et al., 2007](#)). Another possible reason could result from an increase in particle hydration with increasing RH, which leads to larger pre-existing particle surface areas and thereby larger condensation sinks, resulting in a possible inhibition of the nucleation ([Birmili et al., 2003](#); [Hamed et al., 2011](#)).

Temperatures were also higher on event days (i. e. NPF1-NPF3: 13.8 °C in average - [figure IV.17](#)) than on non-event days (11.2 °C) and especially during NPF1 event days (15.4 °C). Higher temperatures have been associated with the nucleation events in Germany ([Birmili et al., 2003](#)), in Italy ([Hamed et al., 2007](#)) and in Atlanta ([Woo et al., 2001](#)) which may be induced by higher BVOC emissions ([Guo et al., 2008](#)). Contrarily, lower temperatures have been associated with the nucleation events in Finland ([Boy and Kulmala, 2002](#); [Vehkamäki et al., 2004](#)) and in Hong Kong ([Guo et al., 2012](#)). This finding could be due to lower temperature at the start time of the NPF events may enhance the nucleation of H₂SO₄ with water vapor ([Guo et al., 2012](#)).

2. Driving parameters of biogenic volatile organic compounds and consequences on new particle formation observed at an Eastern Mediterranean background site

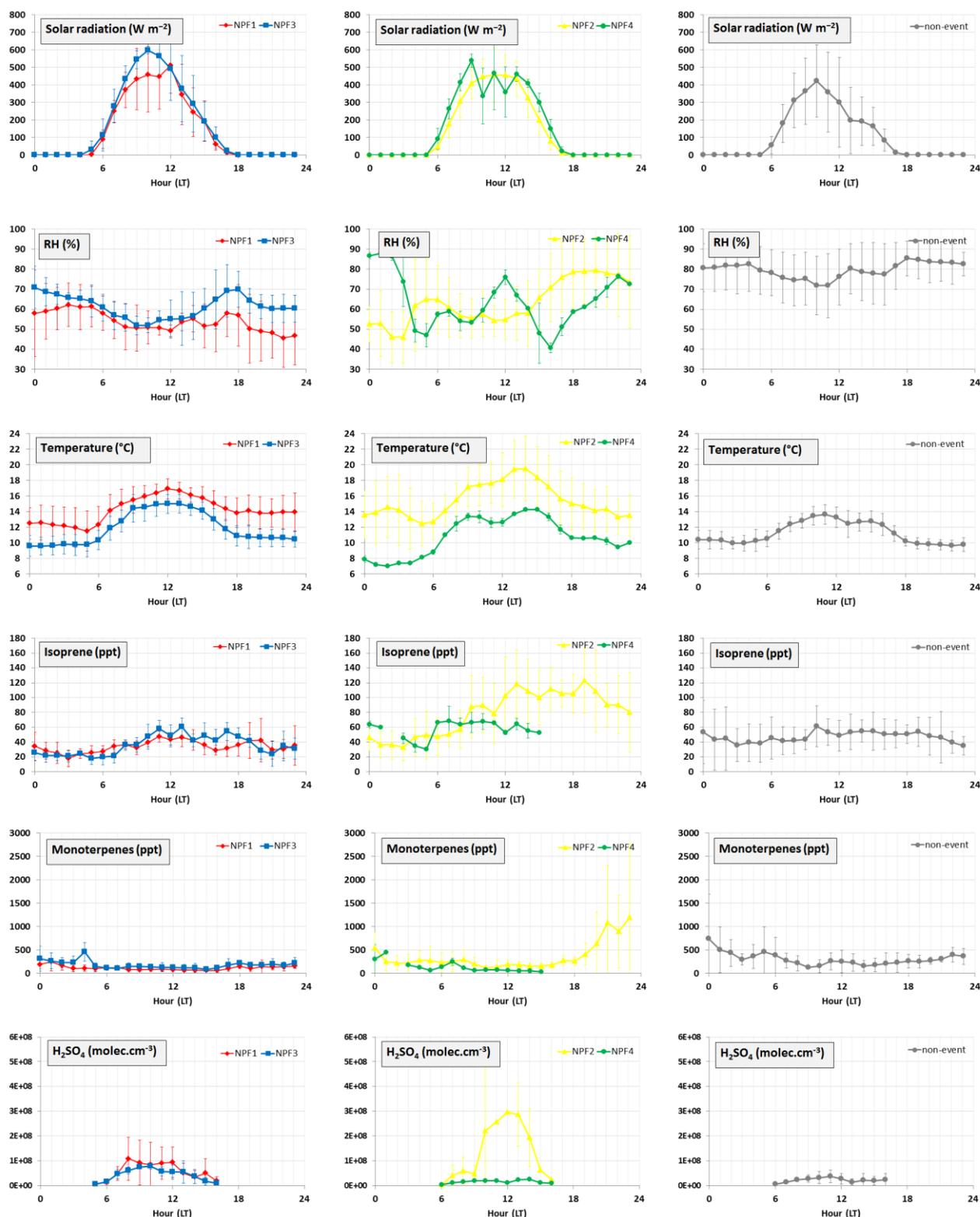


Figure IV.17: Diel variation of meteorological parameters (global solar radiation, relative humidity and temperature), BVOCs (isoprene and monoterpenes) and H_2SO_4 during NPF event days (NPF1-NPF4 displayed as red, yellow, blue and green lines, respectively) and non-event days (grey lines).

Diel variations are represented by daily mean values associated with standard deviation when several days were combined. Time is given in local time (UTC + 2 h).

(3) NPF1 and NPF2 event days: nucleation under polluted atmospheric conditions

NPF1 and NPF2 event days occurred at CAO at high levels of SO₂ (both at 0.7 ppb in average and up to 2.2 ppb – figures IV.16 and IV.17) compared to SO₂ ones on non-event days (0.2 ppb in average and up to 0.4 ppb) suggesting its implication in nucleation formation. Conditions seem to be even more favorable for H₂SO₄ production during NPF2 event days since higher H₂SO₄ concentrations were observed on NPF2 event days ($1.4 \cdot 10^8$ molec.cm⁻³ in average – figure IV.17) than on NPF1 event days ($6.3 \cdot 10^7$ molec.cm⁻³). NPF1 and NPF2 also occurred at high CS (up to 0.4 s⁻¹ – figure IV.15) compared to non-event days (up to 0.2 s⁻¹). High condensation sink might suppress the particle formation and the growth of the newly formed particles as substantial fraction of the vapors could be condensing on the larger particles. Furthermore, the condensation sink is proportional to the coagulation sink of nucleation mode particles on pre-existing particles. Therefore, at high CS, a high growth rate is required for the newly formed particles to survive and grow to larger sizes instead of being scavenged by coagulation (Kulmala et al., 2005). Thus, for NPF1 and NPF2, a high condensable source rate has to compensate the high CS.

What distinguished NPF2 from NPF1 was that isoprene concentrations were particularly high during NPF2 event days (figures IV.16 and IV.17) than contributions during non-event days due to more favorable temperatures (figure IV.17). Similar diurnal variations were also observed between isoprene, temperature and N_{DMPS-PSM} during NPF2 event days suggesting that isoprene and H₂SO₄ can both play a role during NPF2 event days. Contrarily, isoprene concentrations during NPF1 event day were similar to those observed during non-event days that would suggest that NPF1 was mainly induced by H₂SO₄.

Slightly lower PM₁ concentrations were measured during NPF1 event day (9.7 µg.m⁻³) compared to PM₁ concentrations during NPF2 event days (12.9 µg.m⁻³) since lower OM concentrations were observed on NPF1 event days (4.3 vs. 6.8 µg.m⁻³ during NPF1 and NPF2 event days, respectively - figure IV.16) while similar concentrations of SO₄ and NH₄ were noticed during these NPF event days (2.9-1.9 µg.m⁻³ and 3.3-2.1 µg.m⁻³ for SO₄-NH₄ concentrations during NPF1 and NPF2 event days, respectively). Moreover, Semi Volatile Oxygen-like Organic aerosol (SV-OOA) contributed to OM more intensively only during NPF2 event days (up to 86 % - Debevec et al., 2017) while LV-OOA contributions were in the same range during NPF1 and NPF2 event days (1.7-1.8 µg.m⁻³). As a conclusion, isoprene contribution during NPF2 event days coincided with higher PM₁ concentrations due to a higher contribution of SV-OOA.

(4) NPF3 and NPF4 event days: nucleation under clean atmospheric conditions

NPF3 and NPF4 event days occurred at low levels of SO₂ (0.3 vs 0.2 ppb for NPF3 event days and NPF4 event days) inducing low H₂SO₄ concentrations (figure IV.16) that could be not sufficient to initiate nucleation formation. These NPF events started at low CS (0.05 s⁻¹) highlighting a lower uptake of species compounds by condensation and favoring nucleation processes under clean atmospheric condition. Note that, daily CS observed during NPF4 event day were high compared to CS during NPF3 event days and non-event days (figure IV.16) but CS were below 0.1 s⁻¹ when NPF4 event was initiated as depicted in figure IV.15. Additionally, the increase of CS followed the increase of N_{DMPS-PSM} suggesting that the CS time variation was mainly driven by the growth by condensation of newly formed particles.

A steep increase of particle number N_{DMPS-PSM} up to 70000 particles.cm⁻³ was recorded between 08:00-10:00 LT on 20 March (i. e. NPF4 event day) when solar radiation and temperature were expected to be intense. Isoprene concentrations increased since 06:00 on 20 March and remained relatively high (60-110 ppt) during the morning, suggesting a role in NPF formation. Contrarily, isoprene concentrations recorded during NPF3 event days were lower than NPF4 event day and non-event days suggesting that a marine source could be involved in NPF3 events.

(5) NPF2 event days of mixed origins vs. NPF1/NPF4 of simple origin (anthropogenic/biogenic)

On 23 March (mixed NPF2 event type), the NPF event occurred at similar levels of biogenic tracer (isoprene concentrations between 60-110 ppt – figure IV.15) than the ones observed on 20 March (biogenic NPF4 event type) while higher mean particulate formation and grow rates were met during the selected NPF2 event ($J_{1.5}$: 8.97 cm⁻³s⁻¹ - GR_{1.5-3}: 3.18 nm.h⁻¹) compared to the mean rates characterizing the NPF4 event day ($J_{1.5}$: 8.13 cm⁻³s⁻¹ - GR_{1.5-3}: 1.93 nm.h⁻¹). These findings suggest polluted air mixed with high concentrations of biogenic tracers induced more intense particulate formation and faster growth.

Additionally, on 23 March, the NPF2 event occurred at close concentrations of H₂SO₄ (below 0.2.10⁸ molec.cm⁻³) to the ones observed on 27 March (anthropogenic NPF1 event type). Characterized as an apple event type, the particulate formation and growth rates were not calculated for the NPF1 event on 27 March and were hence not compared with the ones associated to NPF event on 23 March. Note that, higher strength (i. e. maximum particle cluster number concentration) was noticed for the selected NPF2 event day (maxima N_{PSM-DMPS} of 63000 cm⁻³ on 23 March and of 41000 cm⁻³ on 27 March). Moreover, at higher H₂SO₄ concentrations than ones observed on 23 March, NPF1 event days have shown contrasted particulate formation rates ($J_{1.5}$: 5.00 cm⁻³s⁻¹ – 49.60 cm⁻³s⁻¹

on 18 March – 25 March, respectively) and both higher mean grow rate and mean CS ($GR_{1.5-3}$: $4.75 \text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$ – CS: 0.12 s^{-1}) than the mean ones associated to NPF2 event days ($GR_{1.5-3}$: $3.70 \text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$ – CS: 0.09 s^{-1}). It seems that polluted air masses, observed at the receptor site during NPF1 event days, were characterized by a high amount of condensable species involved in the particle growth permitting to overcome the increased CS and allowing also a fast growth. At higher H_2SO_4 and BVOC concentrations, NPF2 event days occurring on 8-10 March have shown higher particulate formation rates than the one of NPF event of 23 March ($J_{1.5}$: $12.23 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ in average $\pm 5.62 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ on 8-10 March and $J_{1.5}$: $8.97 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ on 20 March). These findings suggest polluted air mixed with high concentrations of anthropogenic tracers can induce more intense particulate formation.

As a result of these comparisons, chemical or photochemical reactions involving biogenic and anthropogenic species form new compounds which may be involved in nucleation. Several field studies have found an enhancement of biogenic SOA under the influence of anthropogenic emissions (e. g. (Carlton et al., 2010; Shilling et al., 2013)). The enhancement can be a result of increased gas to particle partitioning, increased oxidant concentrations, increased nucleation rate or a change in the reaction pathways (Hoyle et al., 2011; Kanakidou et al., 2000). Laboratory experiments have also shown higher SOA formation levels in mixtures of VOCs (Ahlberg et al., 2017; Flores et al., 2014). Ahlberg et al., 2017 even found that isoprene did not produce much SOA mass in single VOC experiments but contributed to the mass in the cases of VOC mixtures.

As a summary, NPF can occur at a various condensational sink and both under polluted and clean atmospheric conditions. Some NPF events can occur at CAO at low SO_2 concentrations and low CS under clean atmospheric condition. High calculated H_2SO_4 concentrations coupled with high BVOC concentrations seem to be one of the most favorable conditions to observe NPF at CAO in March 2015. Relatively high particulate formation and growth rates were associated to NPF event days of mixed origins suggesting an intense particulate formation and a fast growth. Higher strength was noticed for NPF2 event day under mixed influence (anthropogenic and biogenic – 23 March) than the ones observed both during NPF1 and NPF4 event days under anthropogenic and biogenic origins respectively, for the same levels of precursors (anthropogenic and biogenic, respectively) suggesting combination of biogenic and anthropogenic species form new compounds which may be involved in nucleation. The next part of this section is focused on 8-10 March (mixed NPF event type) to better understand how the combination of BVOCs with anthropogenic compounds can initiate nucleation and early growth.

2.3.4.2 Focus on BVOCs contributions to particle formation and growth: 8-10 March NPF events

Firstly, we will focus our discussion on behaviors of selected parameters during NPF events observed between 8-10 March (represented by yellow periods in figure IV.18), corresponding to the NPF2 type events.

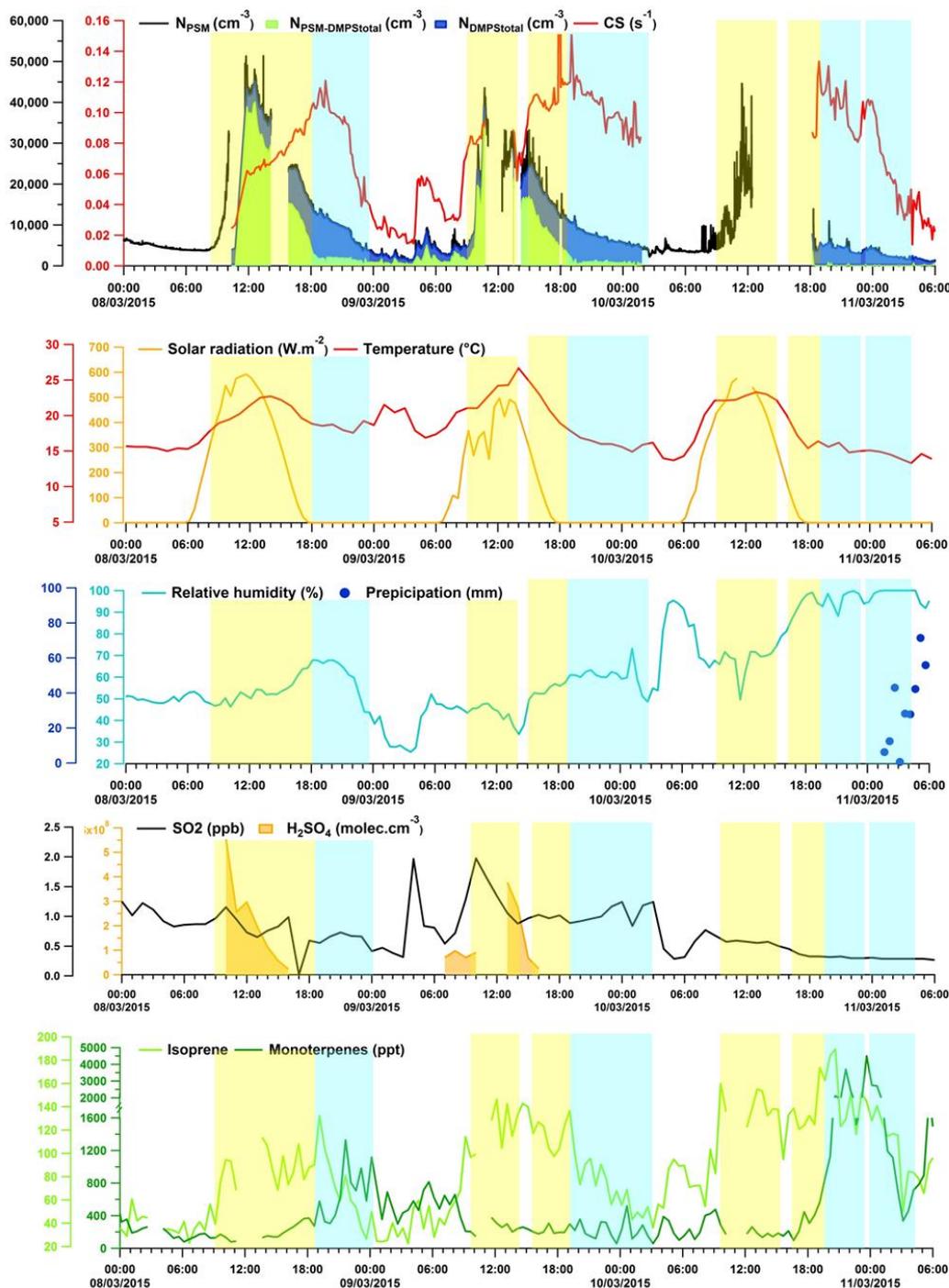


Figure IV.18 (see page 232)

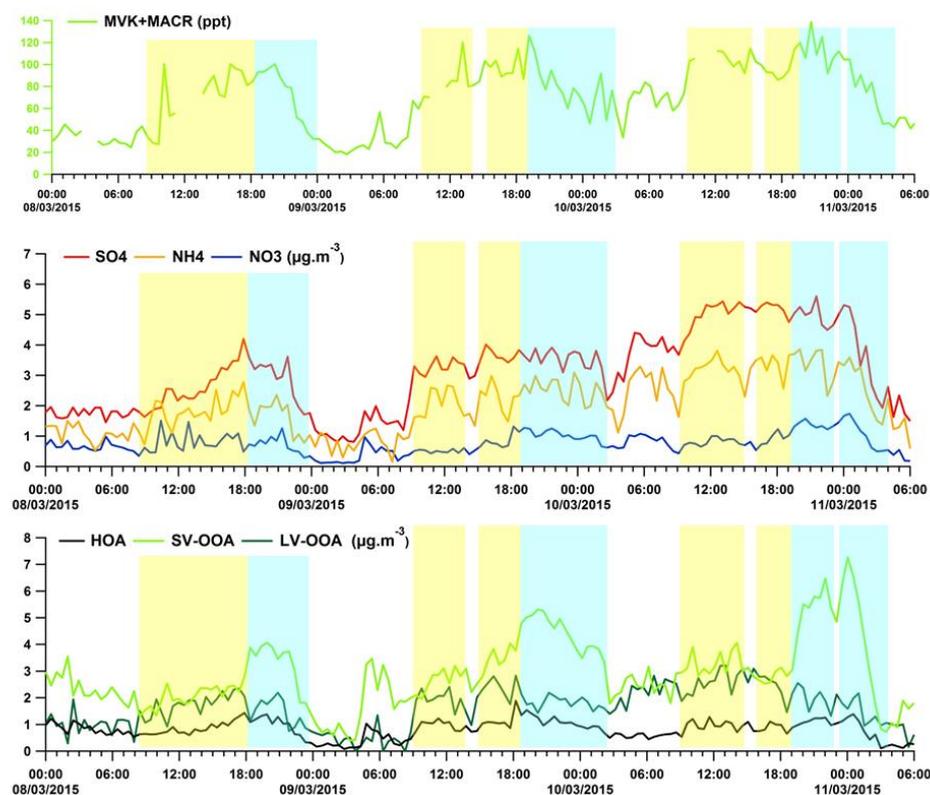


Figure IV.18: Time series of N_{PSM} , N_{DMPS} , $N_{\text{PSM-DMPS}}$ and CS during NPF2 event days (i. e. 08-10 March) in comparison with meteorological parameters (global solar radiation, temperature, relative humidity and precipitation), SO_2 , H_2SO_4 , BVOCs (isoprene, MVK+MACR and monoterpenes) and PM_{10} composition. Time is given in local time (UTC + 2 h). NPF events are represented in yellow and nighttime succeeding these NPF events are depicted in blue.

The three successive NPF events were all initiated at 08:00 LT occurring around 2 hours after sunrise when isoprene concentrations started to increase in agreement with temperature and sun radiation. Daytime variation (06:00-17:00 LT) of $N_{\text{PSM-DMPS}}$ was consistent with MVK+MACR one which could produce new particles by nucleation. Maximal $N_{\text{PSM-DMPS}}$ (between 30000 cm^{-3} and 40000 cm^{-3}) were observed at 11:00-12:00 LT in agreement with daily maximal solar radiation and isoprene concentrations (between 100 and 160 ppt). However, daily maximal $N_{\text{PSM-DMPS}}$ decreased from day to day while slightly higher maximal isoprene daily concentrations were noticed on 9 and 10 March compared to 8 March. This finding might be linked with higher CS recorded at the beginning of NPF events on 9 and 10 March compared to 8 March, which could reduce formation of new particles. As stated before, SO_2 and H_2SO_4 concentrations in the 8-10 March period were among the highest ones observed during the campaign (figure IV.16 and IV.17). H_2SO_4 and SO_2 concentrations started to increase at 09:00 LT on 8 March and at 10:00 LT on 9 March which also correspond to the increase of $N_{\text{PSM-DMPS}}$ concentrations (figure IV.17) suggesting H_2SO_4 play a role in NPF. Additionally, daily maximal H_2SO_4 and SO_2 concentration also decrease from 8 March to 10 March as particle cluster

concentrations did. Monoterpene concentrations remained low during these NPF events (below 400 ppt) but higher concentrations were observed at night suggesting their condensing rather than nucleating role at CAO site. Contrarily, monoterpene oxidation products were shown to produce new particles by nucleation more efficiently than the isoprene oxidation products (Bonn et al., 2014; Spracklen et al., 2008). However, oxidation products of monoterpenes, such as pinonaldehyde or nopinone, may nucleate and condense at an early stage of the new particle formation (Sellegri et al., 2005).

As a summary, during these specific days of the campaign, nucleation mode may be induced by the combination of high H_2SO_4 and isoprene concentrations and under favorable meteorological conditions (high temperature and solar radiation and low relative humidity – figure IV.11), resulting in an increase of SV-/LV-OOA contributions. A similar trend was observed between CS and isoprene concentrations during NPF events only suggesting that these compounds do not only contribute to the nucleation mode for particles but also to aerosol growth directly after nucleation.

We discuss now of variations of the selected parameters during nighttime succeeding these NPF events (periods represented by blue color on figure IV.18) partly to highlight the role of monoterpenes. These nighttime periods were characterized by relatively high CS (up to 0.16 s^{-1}), nocturnal temperatures among the highest ones observed during the campaign and relative humidity ranged between 50 and 100 %. Note that, high isoprene concentrations have still observed even few hours after the sunset consistent with temperature variation (section 2.3.1.2 of this chapter) and could also play a role during nighttime. Blue periods on figure IV.17 highlight periods characterized by a clear increase of SV-OOA contributions while inorganic aerosols concentrations and LV-OOA contributions remained stable. The increase of SV-OOA occurred at high isoprene concentrations, sometimes at high monoterpene concentrations and at high CS, in favor of BVOC condensation onto pre-existing particles. Moreover, after 19:00 LT on 10 March, the highest monoterpene concentrations observed during the campaign (up to 4 ppb) coincided with an increase of SV-OOA contributions up to $7.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, consistent with the fact that oxidation products of monoterpenes are known to contribute to particle growth (Birmili et al., 2003).

As a summary, BVOCs observed at night at CAO potentially play a role in particle growth by condensing onto pre-existing aerosols and significantly influence levels and variations mainly of SV-OOA. The relationship between BVOCs and OA stated in Debevec et al., 2017 was hence confirmed highlighting the importance of the local contribution.

3. Conclusions du chapitre IV

La campagne intensive de Mars 2015 menée à la station CAO a montré l'importance des COVB dans cette station de la région méditerranéenne orientale. Des mesures on-line et off-line de l'isoprène, de huit monoterpènes et de COV oxygénés ont permis d'évaluer les concentrations en COVB dans l'air ambiant, d'améliorer la compréhension de leurs principales sources dans la région et de décrire leurs variabilités ainsi que leurs origines potentielles.

Les COVB primaires étaient principalement composés de monoterpènes avec des pics de concentrations allant jusqu'à 4500 ppt. L' α -pinène et le β -pinène étaient les principaux monoterpènes observés (67 % de la concentration totale en monoterpènes). De plus, l'isoprène et les monoterpènes présentaient deux évolutions journalières bien distinctes (concentrations maximales observées en journée et la nuit, respectivement pour l'isoprène et l' α -pinène), suggérant qu'ils sont émis par deux types différents de sources d'émissions. Le profil nocturne des concentrations en monoterpènes a été en partie attribué aux émissions nocturnes de monoterpènes par des plantes disposant d'organes de stockage (forêts de pins).

Le profil journalier des concentrations en isoprène montrait que ses émissions dépendaient typiquement de paramètres environnementaux (la température et le rayonnement solaire). Cependant, les émissions d'isoprène semblaient se poursuivre quelques heures après le coucher du soleil et pourraient être libérées également par la source responsable de la plupart des émissions des monoterpènes (forêts de pins et de chênes). Pour déterminer les principaux facteurs contrôlant les émissions des espèces biogéniques, l'évolution temporelle des concentrations en pinènes et en isoprène a été étudiée avec celle des paramètres météorologiques. Des variations significatives des concentrations en monoterpènes se sont produites pendant et après des périodes pluvieuses. Les pluies semblent induire un facteur de stress sur la végétation provoquant rapidement une libération accrue de monoterpènes par la végétation. Une humidité relative et une température élevées étaient des conditions favorables pour observer des concentrations élevées en COVB issus des sources biogéniques nocturnes à la station CAO.

Des épisodes de formation de nouvelles particules (NPF) ont été constatés 14 jours sur 20 sur la base d'observations de la distribution granulométrique réalisées avec un DMPS et des concentrations totales en particules supérieures à 1 nm de diamètre mesurées par PSM. Pour l'ensemble des paramètres ayant un rôle potentiel dans les NPF (les paramètres météorologiques, l' H_2SO_4 et les composés gazeux), nous avons présenté leurs teneurs moyennes et leur variation journalière au cours des événements de nucléation (catégorisés selon différentes classes) et des jours sans événement. Les NPF peuvent se produire à différents niveaux de CS et à la fois dans des conditions atmosphériques polluées et propres. Les concentrations élevées en H_2SO_4 couplées à des concentrations élevées en COVB semblent être l'une des conditions les plus favorables à l'observation

de NPF à la station CAO en Mars 2015. Des taux de formation et de croissance de particules relativement élevés ont été associés aux jours d'événements de NPF d'origines mixtes (anthropique et biogénique), suggérant une formation intense de particules et une croissance rapide. Ces taux se sont avérés être plus élevés que ceux observés lors des jours d'événement respectivement d'origines anthropique et biogénique, à mêmes niveaux de précurseurs (anthropiques et biogéniques, respectivement). Cela suggère que la conjonction d'espèces biogéniques et anthropiques a augmenté le potentiel de nucléation. Les NPF d'origine mixte ayant eu lieu entre le 8 et le 10 Mars 2015 ont été étudié plus en détails, ce qui a permis de mettre en évidence que la combinaison de COVB avec des composés anthropiques ont influencé la formation de nouvelles particules et leur croissance.

CHAPITRE V :

Evolution saisonnière des déterminants de la variabilité des COV observés à Chypre

Les chapitres précédents se sont attachés à caractériser la variabilité des COV observés sur un site récepteur (CAO) représentatif de la pollution impactant la région méditerranéenne orientale pour une période d'observation relativement courte. Leurs sources, ainsi que leur devenir atmosphérique, en lien avec la phase organique particulaire, ont ainsi été étudiés en s'appuyant sur les mesures de COV réalisées au cours d'un mois intensif de mesure (Mars 2015). Etant donnée la variabilité des COV à différentes échelles de temps, il est très intéressant d'effectuer des mesures en continu sur de longues périodes pour mieux comprendre l'évolution saisonnière des déterminants de la variabilité des COV. Dans le cadre de la campagne d'observation, nous avons mis en place des outils permettant le suivi des concentrations en COV pendant au moins un an afin de collecter une base de données représentative pour évaluer l'évolution des déterminants de la variabilité des concentrations en COV observées au fil des saisons de l'année d'étude.

Les résultats présentés dans cette partie feront l'objet d'un troisième article scientifique que nous envisageons de soumettre au journal ACP. Cette étude a été conservée telle que nous avons envisagé de la publier et elle figure donc en anglais. Dans un premier temps, les objectifs scientifiques sont détaillés en [section 1](#). Après un bref rappel des mesures menées au cours de la campagne d'observation et des outils pour caractériser les déterminants (sources et origines) de la variabilité des COV ([section 2](#)), les sources modélisées par le modèle PMF seront identifiées par l'examen de leurs profils, leurs variabilités temporelles et leurs origines géographiques ([section 3](#)). Les contributions relatives des sources de COV obtenues pour cette étude seront comparées avec ceux observés lors de la campagne intensive en [section 3.5.1](#) afin d'évaluer l'apport d'une année d'observations sur ce site de fond et les potentielles valeurs ajoutées de la mesure d'une plus large diversité de COV (incluant en particulier les COVO) dans la caractérisation des sources de COV ([section 3.5.2](#)). Finalement, les contributions relatives annuelles et saisonnières seront évaluées et discutées en [section 4](#), en cherchant à mettre l'accent sur l'apport du transport longue-distance sur ces contributions.

Sommaire du Chapitre V :

1 Introduction	240
2 Material and Methods	242
2.1 Sampling site	242
2.2 Experimental Set-up	242
2.2.1 VOCs measurements.....	242
2.2.2 Ancillary gas measurements	243
2.2.3 Meteorological measurement and air-mass origins classification.....	243
2.3 Identification and contribution of major sources of VOCs	243
2.4 Geographical origins of VOCs	245
3 Results	246
3.1 Air mass origin and meteorological conditions	246
3.2 VOCs mixing ratios	249
3.3 Seasonal and diurnal variations	250
3.3.1 Anthropogenic compounds	250
3.3.2 Biogenic compounds.....	253
3.4 Source apportionment of VOCs	254
3.4.1 Biogenic factor (factor 1).....	257
3.4.2 Anthropogenic factors (factors 2-5).....	258
3.4.3 Regional background (factors 6-7).....	263
3.5 Towards the best experimental strategy to characterize variation of VOC concentrations	266
3.5.1 Added values of annual VOC observations	266
3.5.2 Added values of OVOC observations	267
4 Discussions	269
5. Conclusions du chapitre V	273

Seasonal variation and origin in volatile organic compounds observed at an Eastern Mediterranean background site (Cyprus).

Cécile Debevec,^{1,2} Stéphane Sauvage¹, Valérie Gros,² Jean Sciare^{3,2}, Michael Pikridas³, Thierry Leonardis¹, Vincent Gaudion¹, Laurence Depelchin¹, Isabelle Fronval¹, Roland Sarda-Esteve², Dominique Baisnée², Bernard Bonsang², Chrysanthos Savvides⁴, Mihalis Vrekoussis^{3,5,6}, Nadine Locoge¹.

¹Lille Douai, Univ. Lille, SAGE - Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement, 59000 Lille, France

²Equipe CAE, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), Unité Mixte CEA-CNRS-UVSQ, Gif sur Yvette, 91190, France

³Energy, Environment and Water Research Centre, the Cyprus Institute (CyI), Nicosia, 2121, Cyprus

⁴Department of Labour Inspection (DLI), Ministry of Labour, Welfare and Social Insurance, Nicosia, 1493, Cyprus

⁵Institute of Environmental Physics (IUP), University of Bremen, Bremen, 28359, Germany

⁶Center of Marine Environmental Sciences (MARUM), University of Bremen, Bremen, 28359, Germany

Abstract:

Around 30000 atmospheric measurements of seventeen C₂-C₁₀ volatile organic compounds (VOCs) were conducted at a background site in Cyprus during more than one year. This exhaustive and unique dataset included primary anthropogenic and biogenic VOCs measured by two gas chromatographs equipped with a flame ionization detector. This study presents the seasonal and diurnal variabilities of the targeted VOCs and their various associated sources. A preliminary analysis of their temporal variations was performed on the basis of selected independent tracers and meteorological data. Concerning anthropogenic compounds, clear seasonal and diurnal patterns differed from one VOC to another as the results of their different origins and the influence of their environmental parameters. Globally, they showed higher concentrations during winter and fall periods compared to summer and spring ones. Their seasonal variations also highlight differences between winter periods of 2015 and 2016. Biogenic compounds were mainly attributed to a local origin, showed compounds-specific diurnal cycles such as a daily maximum for isoprene and a nighttime maximum for monoterpenes and they showed higher concentrations during the summertime in consistency with temperature variation. Apportionment factorial analysis was then conducted on the database composed of 12 VOCs (or grouped VOCs) using the positive matrix factorization. The objective was hence to identify and characterized covariation factors of VOCs that were representative of primary emissions. A seven-factor PMF solution was selected, namely a biogenic factor (relative contribution of 11 % to the total annual mass of VOCs), four anthropogenic factors (short-lived combustion source, evaporative sources, evaporative and industrial sources and industrial sources; 43 % all together), and two factors mainly composed of long-lived species (regional background, 31 %, and long-lived combustion sources, 17 %). The observation field campaign had the advantage to cover a complete year in order to monitor variation over the year of the main sources impacting VOC concentrations observed at the receptor site. Mean annual factor contributions are the result of higher contribution of anthropogenic

sources in winter, due to different regional influence (different occurrences of air mass origin) as well as enhanced anthropogenic sources (e. g., heating from the west of Asia), which are compensated by their low contributions during summer/spring periods due to photochemical decay and occurrence changes of continental air masses transported towards the CAO station.

1 Introduction

In the context presented in [chapter I](#), this work presents on-line measurements of seventeen primary VOCs, including alkanes, alkenes, alkyne, aromatics and terpenes, performed at the Cyprus Atmospheric Observatory (CAO), a receptor background site located in Cyprus, from 9 January 2015 to 28 February 2016 within the framework of ChArMEx and ENVI-Med CyAr programs. The aim of this work is to provide a better characterization of the seasonal variation in VOC sources impacting the Eastern Mediterranean region, focusing on a high time-resolution detailed chemical composition measured at a representative receptor site. To reach its objective, this study will (1) assess ambient levels of a VOC selection, (2) describe their temporal variations (seasonal and diurnal), (3) identify and characterize their main sources from statistical modellings and (4) quantify and discuss their source contributions on yearly and seasonal bases.

Additionally, an intensive field campaign has been conducted at CAO in March 2015 and an important gaseous database was collected, including over 60 volatile organic compounds measured by different on-line and off-line techniques. These measurements were already presented in [Debevec et al., 2017](#) to provide a better characterization of the sources and fate of VOCs impacting the Eastern Mediterranean region, focusing on a comprehensive high time resolution detailed chemical composition measured at the CAO site. A source apportionment (PMF) was hence performed on a gas database made of 20 selected VOCs, including 6 oxygenated compounds, to identify and characterize covariation factors of VOCs that were representative of primary emissions as well as chemical transformation processes. Chemical profile, variability and origin of these factors were discussed in [Debevec et al., 2017](#) (see [section 3.3.5](#) of [chapter III](#)). Benefiting of this results, one additional objective of this study was to confront the two source apportionment analysis to evaluate the representativity of their source composition and their contributions and hence investigate the complementarity of both experimental strategies to characterize the main sources contributing to VOC levels observed at the receptor site representing the Eastern Mediterranean region.

First, the sampling site along with the analytical techniques and the computational tools for identifying and characterizing the major sources of VOCs are briefly described in [section 2](#). In [section 3](#), we investigate VOC levels and their temporal variations. An accurate identification of PMF factors is proposed in the [section 3.4](#) and we investigate their temporal variations in comparison

with air quality indicators, meteorological parameters and air mass origins. In [section 3.5.1](#), we also compare VOC sources identified with results recorded during the observation field campaign with measurements performed at CAO during the intensive field campaign, contribution of oxygenated compounds incorporated in PMF analysis is discussed in [section 3.5.2](#). Finally, in [section 4](#), we discussed on the source contributions on yearly and seasonal bases.

2 Material and Methods

2.1 Sampling site

Within the framework of two French research programs, ChArMEx and ENVI-Med CyAr, an observation field campaign has been performed at a background site of Cyprus (CAO, 33.05° E - 35.03° N, 532 m above sea level, a.s.l. - [Sciare, 2016](#)) from 9 January 2015 to 29 February 2016. The station CAO is described in [section 1.2](#) of [chapter II](#).

2.2 Experimental Set-up

2.2.1 VOCs measurements

At a time resolution of 30 min, 17 different VOCs, including C₂ to C₈ anthropogenic VOCs and C₅ and C₁₀ BVOCs, were measured using two automated GC-FID (Chromatotec, Saint-Antoine, France). The inlets were approximately 3 m a.g.l. [Table V.1](#) summarizes the characteristics of the methods performed during the observation field campaign and provides a list of the monitored VOCs. More details of these analyzers and their analytical performances (including regular quality checks and uncertainty determination approach) were provided in [sections 2.1 and 2.2](#) of [chapter II](#).

Table V.1: Details of techniques and measurements of VOCs from 9 January 2015 to 29 February 2016.

Instrument	GC-FID ChromaTrap	GC-FID AirmoVOC
Time Resolution (min)	30	30
Number of samples	15953	13685
Temporal coverage (%)	80	68
Detection limit (μg.m ⁻³)	< 0.01 - 0.13	< 0.01 - 0.07
Uncertainties $\frac{U(x)}{x}$ mean	36 [12, 85]	35 [22, 51]
[min, max] (%)		
Species	10 C ₂ - C ₅ ^a VOCs	7 C ₆ - C ₁₀ ^b VOCs
Reference	(Gros et al., 2011)	(Xiang et al., 2012)

^a ethane, ethylene, propene, propane, i-butane, n-butane, acetylene, i-pentane and n-pentane

^b benzene, toluene, ethylbenzene, m,p-xylenes, o-xylene, α-pinene and β-pinene

Very satisfactory detection limits (as 3 σ of the baseline) were found below 0.04 μg.m⁻³ for ChromaTrap, except for ethane and propane (0.13 μg.m⁻³ each), and below 0.03 μg.m⁻³ for AirmoVOC, except for α-pinene and β-pinene (0.07 μg.m⁻³ each). Relative uncertainties of VOCs measured with ChromaTrap analyzer ranged from 12 % (ethane) to 85 % (propene) and from 22 % (benzene) to 51 % (o-xylene) for VOCs measured with the AirmoVOC.

2.2.2 Ancillary gas measurements

A large set of real-time atmospheric measurements was carried out by the DLI at the CAO, in order to characterize trace gases (NO, NO₂, O₃, CO and SO₂). They are presented in more details by [Kleanthous et al., 2014](#). The time resolution was 5 min for each analyzer and the results were provided here on hourly average.

2.2.3 Meteorological measurement and air-mass origins classification

Meteorological parameters (temperature, pressure, relative humidity, wind speed, wind direction and radiation) were measured every 5 min with a Campbell Scientific Europe (Antony, France) weather station during the whole campaign. The presented results were provided only on hourly average.

Investigation of air mass origins has been based on the analysis of the retroplumes computed by the Flexpart lagrangian model (Stohl et al., 2005) using CAO as the receptor site. The Flexpart model calculates trajectories of user-defined ensembles of particles released from three-dimensional boxes. The classification was based on 6 hour resolution model simulations going back in time 5 days, taking into account only the lowest 100 m a.g.l. (footprint plots), even though the 3 km was modeled.

2.3 Identification and contribution of major sources of VOCs

PMF is a multivariate factor analysis tool for identifying and characterizing the p independent sources of n compounds sampled m times at a receptor site (cf. details of the model approach presented in [section 1.2.1](#) of [chapter III](#)). In this present study, EPA PMF 5.0 using a multilinear engine ME-2 ([Paatero, 1999](#)) and additional guidance on the use of PMF ([Norris et al., 2014](#)) were used to analyze the VOC concentrations observed at CAO. The dataset contains a selection of 12 hydrocarbons species or group of species divided into four compounds families: alkanes (ethane, propane, i-butane, n-butane, i-pentane, n-pentane), alkene (ethylene), alkyne (acetylene), terpenes (PIN - sum of α -pinene and β -pinene), aromatics (benzene, toluene, EX – the sum of ethylbenzene and m,p,o-xylenes). We chose to group the C₈-aromatics results into the variable EX due to their proportion of values below their respective detection limits. ChromaTrap has not detected isoprene during the whole campaign (i. e. isoprene was only measured from late April to October 2015) that's why we did not include this species in the PMF model. According to the results of [Debevec et al., 2017](#), presented in [section 3](#) of [chapter III](#), isoprene was apportioned during March 2015 to a local biogenic source mostly composed of oxygenated compounds (i. e. acetaldehyde and methanol) and driven by isoprene emissions. Hence, we decided to investigate isoprene origins and variations independently from the PMF analysis. Note that same PMF solutions were found if we considered α -pinene and β -pinene individually instead of the sum of pinenes. The final chemical database consisted of 6252 atmospheric data points with 1 hour time resolution and covering 61% of the sampling period.

Input information, data processing, analysis of the quality of the VOC dataset and selection of the optimal PMF solution were summarized in [table V.2](#) and were interpreted according to the methodology given in [section 1.2](#) of [chapter III](#).

Several base runs with different numbers of factors were performed initially and examined in order to determine the optimal number of factors following the protocol proposed by [Sauvage et al., 2009](#). The selection of the optimal solution relies on several statistical indicators and the physical meaning of factor profiles (more details are given in [annex I](#)).

Table V.2: Input information and mathematical diagnostic for the results of PMF analysis.

Input information		
Samples	n	6252
Temporal coverage		61%
Species	m	12
Factors	p	7
Runs		100
Nb. Species indicated as weak		0
F_{peak}		0
Model quality		
Q robust	Q(r)	81742
Q true	Q(t)	97929
Q(t)/Q expected		3.14
Maximum individual standard deviation	IM	0.16
Maximum individual column mean	IS	1.72
Mean ratio (modelled vs. measured)	Slope(TVOC)	0.98
TVOC _{modelled} vs. TVOC _{measured}	r^2 (TVOC)	0.99
Nb. of species with $r^2 > 0.6$		12
Nb. of species with $1.1 > \text{slope} > 0.8$		11

The 7-factor PMF model results explained on average 99 % of the total concentration of the 12 species. Individually, almost all the chemical species also displayed both good determination coefficients and slopes (close to 1) between predicted and observed concentrations, with the exception of acetylene (slope: 0.66). Therefore, the limitations of the PMF model to simulate this species should be kept in mind when interpreting the PMF results.

Rotational ambiguity and random errors in a PMF solution were evaluated using DISP (displacement) and BS (bootstrap) error estimation methods ([Norris et al., 2014](#); [Paatero et al., 2014](#); [Brown et al., 2015](#)). No factor swap occurred in the DISP analysis results, thus indicating that the 7-factor PMF solution was sufficiently robust to be used. Bootstrapping was then carried out, executing 100 runs, using a random seed, a block size of 269 samples and a minimum Pearson correlation coefficient of 0.6. All the modeled factors were well mapped over at least 93 % of runs, hence highlighting their reproducibility.

2.4 Geographical origins of VOCs

The local pattern of VOCs sources were identified considering the geographical locations associated with VOC sources can be approached using CPF (Ashbaugh et al., 1985) as performed in several studies (Gaimoz et al., 2011; Kim et al., 2005, 2003; Xiang et al., 2012; Xie and Berkowitz, 2007, 2006). Details of this method are provided in section 2.2 of chapter III.

Since wind measured at a receptor site is not necessarily representative of the initial origin of the air mass, source contributions were averaged in function of air mass origins to investigate potential long-distance pollutions advected to the sampling site. Classification of air mass origins has been based on the analysis of the backward retrorplumes computed by the Flexpart and involved 8 source regions, similar to Kleanthous et al., 2014, identified by a custom-made algorithm combined with visual inspection. The source region map is provided in Chapter III (figures III.4 and III.7) based on the residence time of particles over each source region.

3 Results

3.1 Air mass origin and meteorological conditions

Meteorological parameters (e. g., temperature, relative humidity, sun exposure and wind speed) are known to be key factors governing seasonal and diurnal variations of air pollutant levels and, hence, their monthly and diel variations are depicted in [figure V.1](#).

Air temperatures and global solar radiation observed during the campaign were globally consistent with standard values reported by [Kleanthous et al., 2014](#) (over the period 1997-2013). Temperature reached its maximum monthly mean value during July ([figure V.1](#): 30.8 ± 3.9 °C) and was 0.6 °C above standard July value (30.2 ± 4.5 °C - [Kleanthous et al., 2014](#)). A colder January was observed in 2016 (monthly mean temperature: 9.5 ± 4.3 °C) compared to temperatures recording in winter 2015 (10.9 ± 3.6 °C and 11.2 ± 3.5 °C during January and February 2015, respectively) and to January standard value (11.9 ± 3.3 °C). On the contrary, temperatures observed during February 2016 were more clement (14.2 ± 4.2 °C) compared to standard wintertime temperatures. The opposite tendency is observed for the relative humidity variability ([figure V.1](#)) with the lowest monthly averages recorded in July 2015 (RH = 36 ± 17 %) and the highest in January 2015 (RH = 60 ± 12 %) and higher values during the nighttime (i. e. 19:00-05:00 LT). Same range of relative humidity was observed for both winter periods. Wind speed also showed a seasonal variation, with higher mean values during the wintertime than other seasons (in agreement with [Kleanthous et al., 2014](#)), and diurnal variation, i. e. lower wind speeds during the nighttime which implies a lower dispersion and consequently a tendency to pollutant accumulation.

Wind roses depicted in [figure V.2](#) show a prevalence of western winds during the studied period, due to the air circulation constrained by the two mountains ranges (see [section 1.2](#) of [chapter II](#)). Especially in summer, northerlies winds account for the largest fraction (around 80%) of the overall wind regime. Toward the wet season (October to April), their contribution is smaller mainly due to the enhancement of eastern winds. Wind roses in function of time periods (day/night) exhibit a prevalence of southern winds during the nighttime and northern winds during the daytime and this wind regime was observed all along the studied period. Furthermore, focus was given to the analysis of air mass origins in order to assess the impact of the incoming air masses on the observed VOC levels. [Figure V.3](#) shows the respective contribution of air mass origins observed during the observation field campaign. The CAO station was mostly influenced by continental air masses originating from northwest Asia (cluster 4 – 33 %), the west of Turkey (cluster 5 – 15 %), southwest Asia (cluster 7 – 14 %) and Europe (cluster 3 – 11 %) but also by marine air masses (cluster 2 – 10 %). [Figure V.3](#) also highlights seasonal occurrence of air masses observed at the CAO station. Southwest Asia air masses were mainly observed during winter and late fall periods while the west of Turkey

ones were mainly observed during the summertime. A higher occurrence of northwest Asia air masses was noticed during summer and fall periods compared to other seasons. Note that winters 2015 and 2016 were both influenced by similar origins (i. e. northwest and southwest Asia air masses), but the station was more often influenced by air masses originating from southwest Asia during winter 2015 while more northwest Asia air masses were transported to the station during winter 2016.

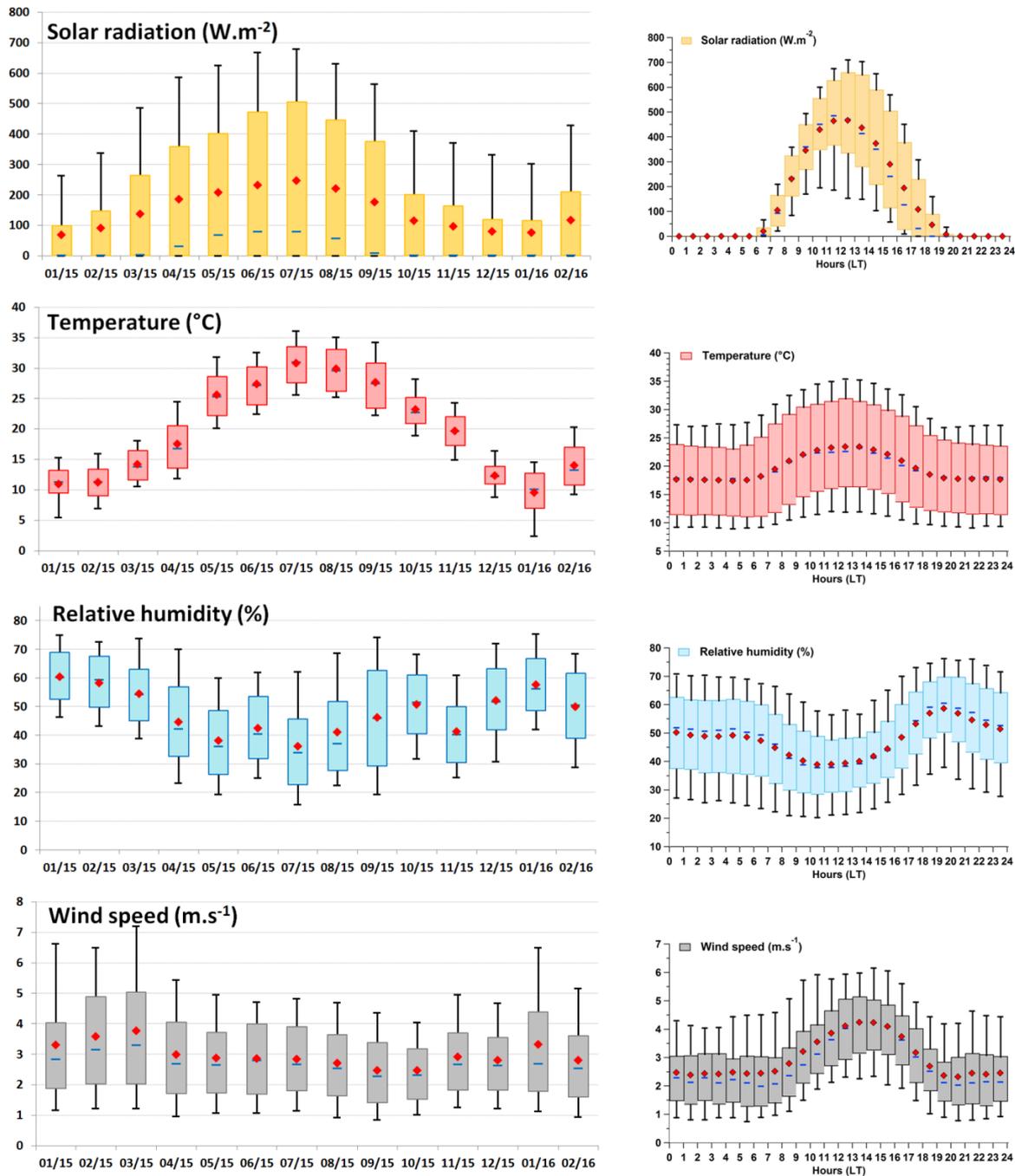


Figure V.1: Monthly and diel variations in meteorological parameters represented by box plots. Blue solid line represents the median value, the red marker represents the mean value and the box shows the interquartile range. The bottom and the top of box depict the first and the third quartiles (i. e. Q1 and Q3). The ends of the whiskers correspond to first and the ninth deciles (i. e. D1 and D9).

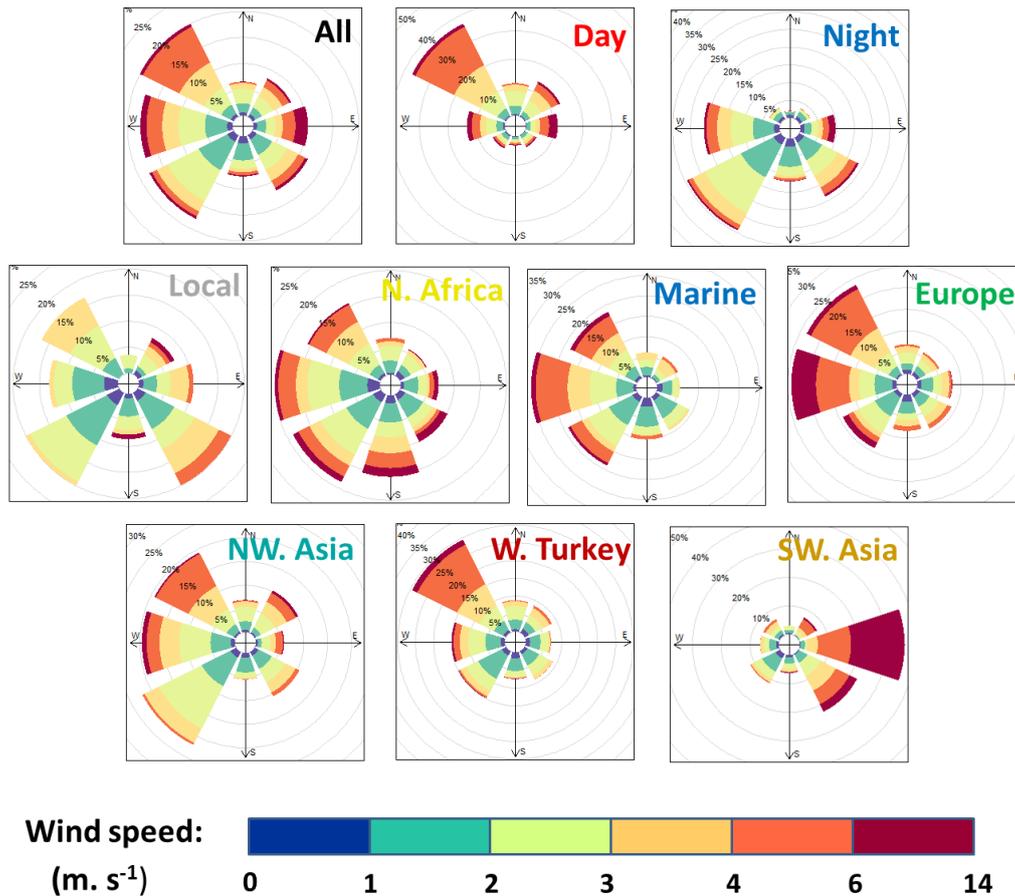


Figure V.2: Wind roses in function of air mass origins and time periods (i. e. day/night). Contribution expressed in percent corresponds to the frequency of counts by wind sector.

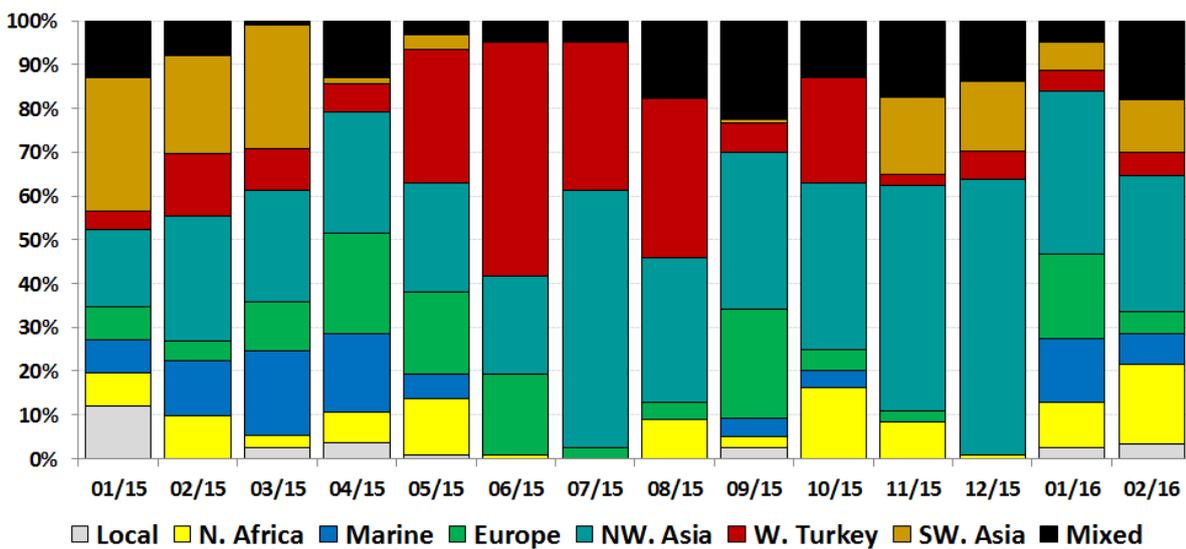


Figure V.3: Mean seasonal variability in the occurrences of air mass origin observed at the CAO station.

In this study, “local origins” will refer to contributions from Cyprus and “regional origins” to air masses originating from the Mediterranean region. However, long-range transport contributions

cannot be easily separated from local contributions. Indeed, winds blowing from east and southeast directions could lead to local influence from Larnaca and its surroundings and were observed when air masses originated from west of Asia and north of Africa (figure V.2). Likewise, a second local anthropogenic influence may come from the Nicosia region corresponding to situations where the winds were observed in the northeast direction and to air masses originating from northwest Asia.

3.2 VOCs mixing ratios

Seventeen VOCs were monitored during the campaign, including primary anthropogenic and biogenic compounds (14 and 3 VOCs, respectively). Statistical analysis, uncertainties and detection limits of the measured VOCs during the observation field campaign were summarized in table V.3. On the annual basis, anthropogenic VOCs were the most abundant (with a total concentration of $6.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, corresponding to 84 % of the total VOC mass) and were mainly composed of VOCs with long lifetime in the atmosphere, i. e., ethane, propane and benzene (63 % of the anthropogenic VOCs). Biogenic compounds were mainly composed of monoterpenes (75 % of the total concentration of BVOCs) and had a small contribution to the total VOC mass on annual average (16 %) but they contributed significantly during the summertime (35 %).

Table V.3: Statistics (mean \pm standard deviation – expressed in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), detection limits (DL - $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and mean relative uncertainties $U(X)/X$ (Unc. - %) of VOC concentrations measured at the site during the observation field campaign.

	Species	All	Winter 2015	Spring 2015	Summer 2015	Fall 2015	Winter 2016	DL	Unc.
ALKANES	Ethane	2.3 \pm 1.1	3.4 \pm 1.0	1.0 \pm 0.5	1.2 \pm 0.3	2.3 \pm 1.3	2.5 \pm 0.6	0.02–0.13	12
	Propane	1.2 \pm 0.9	2.0 \pm 0.9	0.7 \pm 0.4	0.4 \pm 0.2	1.1 \pm 1.1	1.6 \pm 0.6	< 0.01–0.13	29
	i-Butane	0.3 \pm 0.3	0.5 \pm 0.3	0.1 \pm 0.2	0.2 \pm 0.2	0.4 \pm 0.3	0.5 \pm 0.2	0.01–0.04	26
	n-Butane	0.5 \pm 0.6	0.7 \pm 0.7	0.2 \pm 0.3	0.2 \pm 0.1	0.7 \pm 0.8	0.8 \pm 0.5	0.01–0.02	34
	i-Pentane	0.3 \pm 0.3	0.4 \pm 0.4	0.1 \pm 0.3	0.1 \pm 0.2	0.4 \pm 0.4	0.4 \pm 0.2	< 0.01–0.02	41
	n-Pentane	0.2 \pm 0.3	0.3 \pm 0.3	0.1 \pm 0.1	0.1 \pm 0.1	0.3 \pm 0.4	0.3 \pm 0.2	< 0.01–0.02	30
ALKENES	Ethylene	0.2 \pm 0.2	0.4 \pm 0.3	0.2 \pm 0.2	0.1 \pm 0.1	0.2 \pm 0.2	0.2 \pm 0.2	< 0.01–0.04	35
	Propene	0.1 \pm 0.1	0.2 \pm 0.2	0.2 \pm 0.1	0.1 \pm 0.1	0.1 \pm 0.1	0.1 \pm 0.1	< 0.01–0.04	85
ALKYNE	Acetylene	0.5 \pm 0.4	0.9 \pm 0.3	0.3 \pm 0.2	0.3 \pm 0.1	0.3 \pm 0.1	0.7 \pm 0.4	< 0.01–0.04	36
DIENE	Isoprene	0.3 \pm 0.3	NA	0.2 \pm 0.2	0.4 \pm 0.3	0.1 \pm 0.1	NA	0.02	38
TERPENES	α -Pinene	0.5 \pm 0.8	0.6 \pm 1.2	0.4 \pm 0.6	1.0 \pm 1.0	0.3 \pm 0.5	0.3 \pm 0.3	0.01–0.07	28
	β -Pinene	0.4 \pm 0.6	0.3 \pm 0.5	0.4 \pm 0.6	0.8 \pm 0.7	0.4 \pm 0.6	0.4 \pm 0.5	0.01–0.07	33
AROMATICS	Benzene	0.3 \pm 0.2	0.4 \pm 0.2	0.1 \pm 0.1	0.1 \pm 0.1	0.4 \pm 0.2	0.5 \pm 0.2	0.01–0.03	22
	Toluene	0.2 \pm 0.3	0.2 \pm 0.2	0.2 \pm 0.2	0.1 \pm 0.2	0.4 \pm 0.3	0.3 \pm 0.2	0.01–0.03	27
	Ethylbenzene	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.01–0.02	40
	m,p-Xylenes	0.1 \pm 0.1	0.1 \pm 0.1	0.1 \pm 0.1	< 0.1	0.1 \pm 0.1	0.1 \pm 0.1	< 0.01–0.02	41
	o-Xylene	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.01–0.02	51

NA: non-available data.

An overview of VOC concentrations observed at different background locations in the Mediterranean basin is presented in [table V.4](#). Globally, anthropogenic VOC levels measured at CAO were in the range of those measured at the background/remote sites of Cape Corsica (France) and Mt. Cimone (Italy), with the exception of ethane, propane and n-butane that were higher at CAO (in agreement with [Debevec et al., 2017](#)).

Table V.4: Comparison of mean concentrations (mean \pm standard deviation – expressed in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) of selected VOCs with ambient levels observed in the literature in the Mediterranean region

NMHCs	Cyprus Atmospheric Observatory ^a	Cape Corsica (France) ^b	Mt. Cimone (Italy) ^c
	Background 01/15-02/16	Background 06/12-06/14	Remote 01/10-12/14
Ethane	2.27	1.90	
Ethylene	0.22	0.33	
Propane	1.16	0.99	0.75
i-Butane	0.32	0.26	0.18
n-Butane	0.51	0.39	0.34
Acetylene	0.51		0.31
i-Pentane	0.28	0.28	0.25
n-Pentane	0.21	0.25	0.13
Benzene	0.32	0.32	0.29
Toluene	0.24	0.37	0.42

^a this study, ^b ChArMEx database, ^c [Lo Vullo et al., 2016](#)

3.3 Seasonal and diurnal variations

The variability in VOC concentration levels is controlled by a combination of factors including source strengths (e.g., emissions), dispersion and dilution processes as well as photochemical reaction rates with atmospheric oxidants ([Filella and Peñuelas, 2006](#)). At this type of site (background sites), it's also important to consider origin of air masses impacting the site as distant sources can play a significant role comparatively to local sources.

3.3.1 Anthropogenic compounds

Variations of selected trace gases (nitrogen dioxide and carbon monoxide – [figure V.4](#)) and anthropogenic VOCs ([figure V.5](#)), illustrating contrasted primary sources and atmospheric lifetimes, were analyzed at different timescales (monthly/diel variations).

Known as combustion tracers, NO_2 and CO exhibit higher mean concentrations during winter and in late autumn, while lower concentrations appear in summer in summer ([figure V.4](#)). These low levels can be explained by stronger vertical atmospheric mixing compared to the other seasons. Low NO_2 levels can also be explained by greater photochemical reaction rates (linked to higher solar radiation). Another explanation of CO variability is the increase in its concentrations due to home heating fuels consumed in winter. CO monthly concentrations were stable between the two winter

periods covered by the studied period while NO₂ showed higher concentrations in late fall and winter 2016 compared to winter 2015 ones.

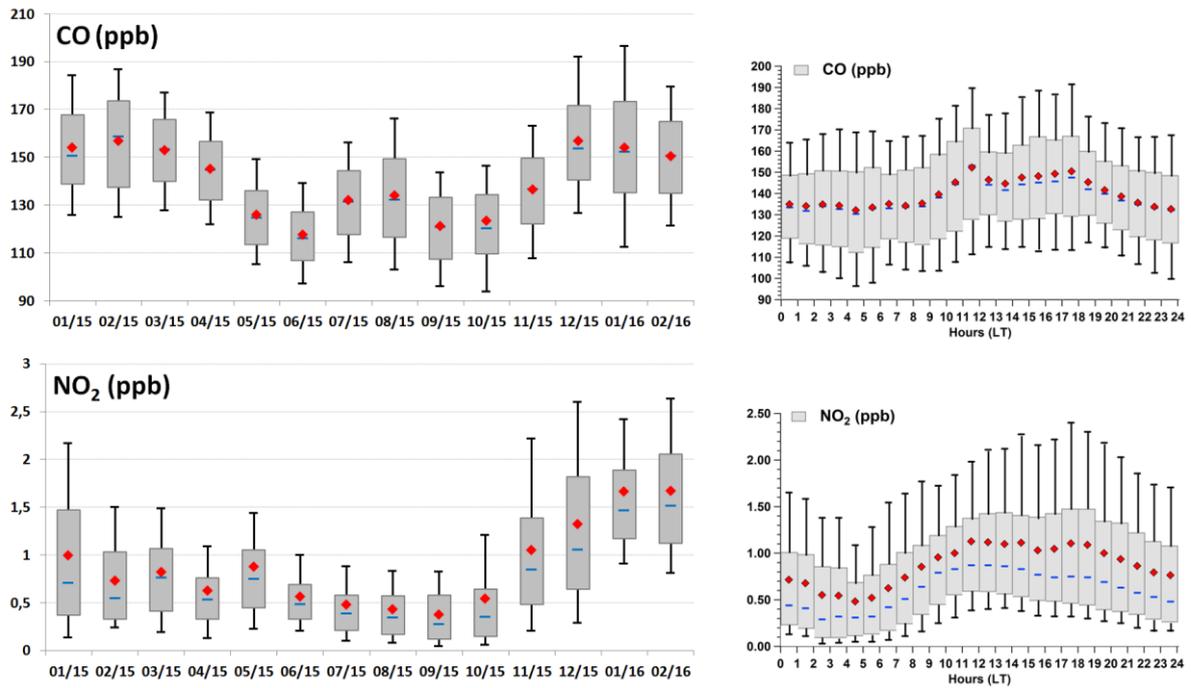


Figure V.4: Monthly and diel variations in a selection of gas tracers (CO and NO₂) represented by box plots.

Blue solid line represents the median value, the red marker represents the mean value and the box shows the interquartile range. The bottom and the top of box depict the first and the third quartiles (i. e. Q1 and Q3). The ends of the whiskers correspond to first and the ninth deciles (i. e. D1 and D9).

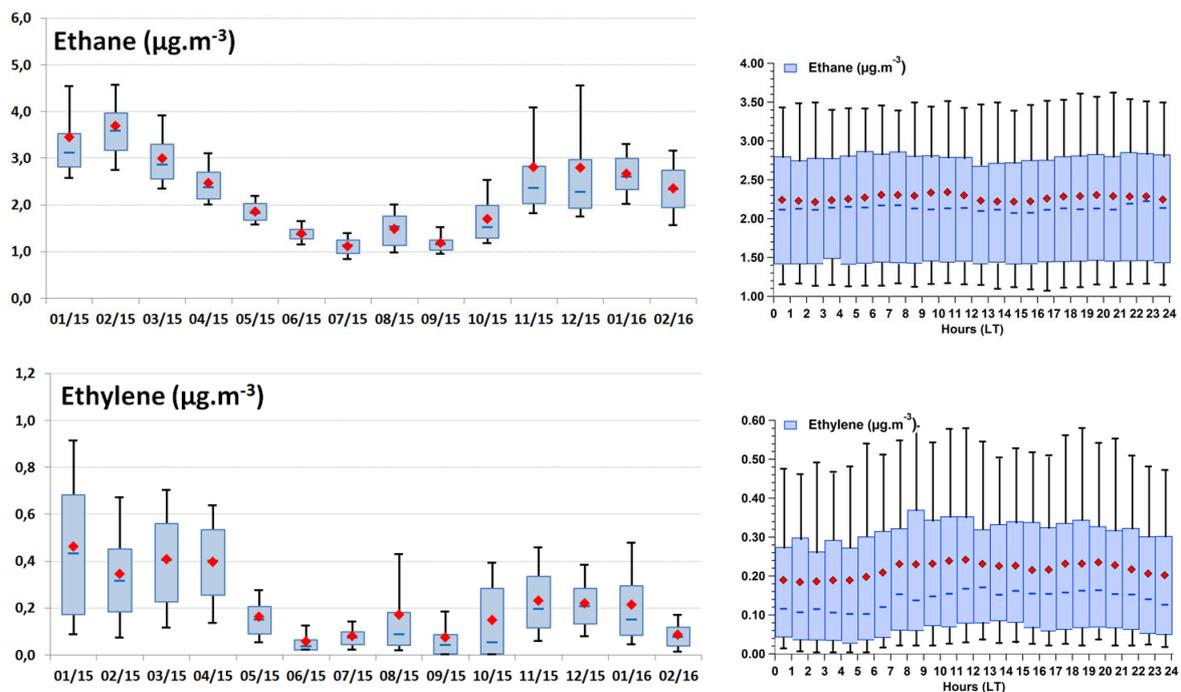


Figure V.5 (see page 252)

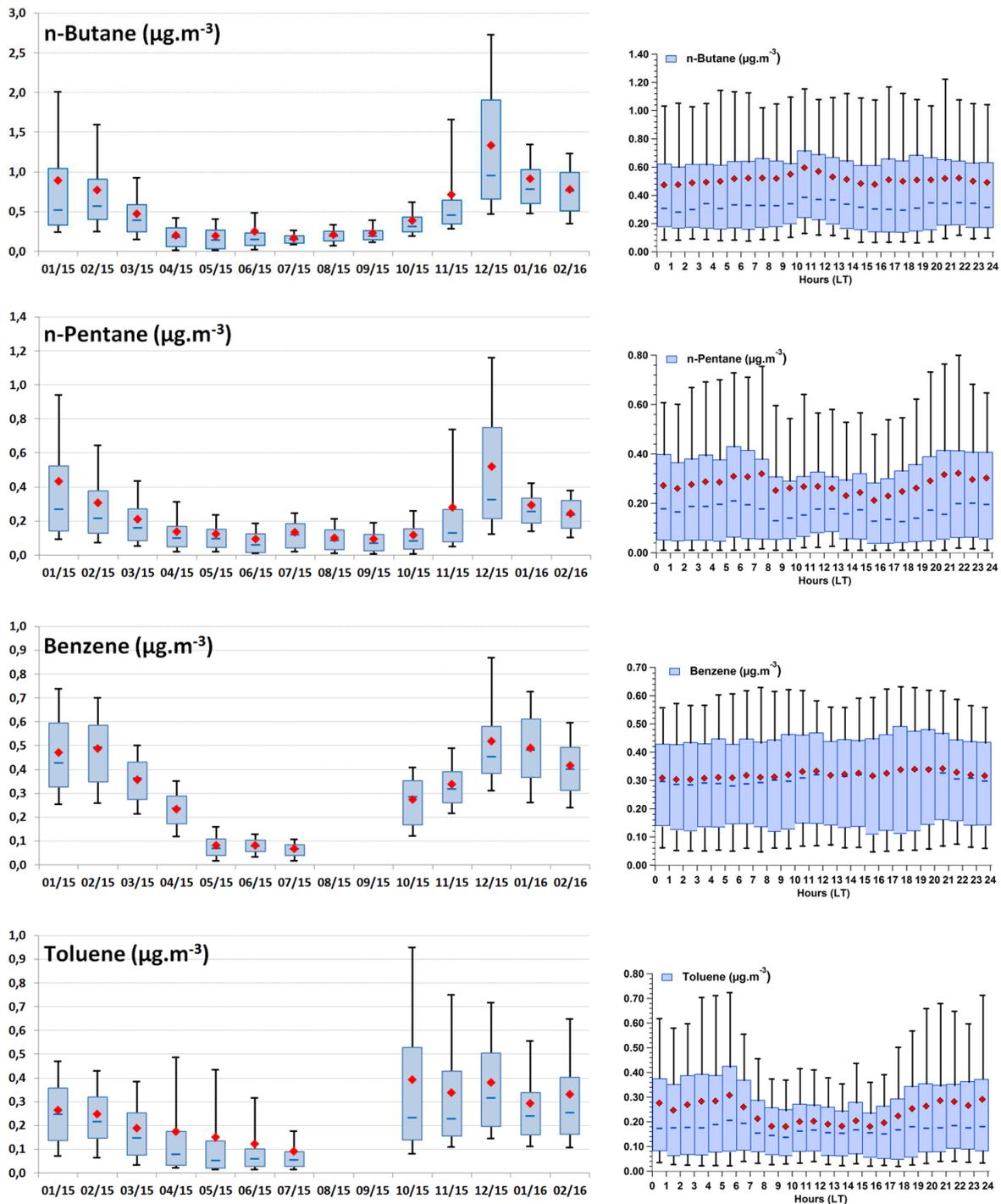


Figure V.5: Monthly variation of a selection in primary anthropogenic VOCs represented by hourly box plots.

Blue solid line represents the median value, the red marker represents the mean value and the box shows the interquartile range. The bottom and the top of box depict the first and the third quartiles (i. e. Q1 and Q3). The ends of the whiskers correspond to first and the ninth deciles (i. e. D1 and D9).

The diurnal pattern of CO is characterized by a double wave profile with an initial peak at 09:00–13:00 LT (maximum at 11:00 LT) and a second one at the end of the afternoon between 16:00 and 19:00 LT, potentially corresponding to traffic periods. NO₂ concentrations are also significantly

enhanced between 07:00 and 20:00 LT (with the maxima around 11:00 and 18:00 LT), potentially corresponding to traffic and/or anthropogenic activity (e. g. industrial sector) periods.

With atmospheric lifetimes from some hours to several days, all of the selected anthropogenic compounds were characterized by almost the same seasonal variation, with an increasing winter trend followed by a decrease in spring/summer. This seasonal variation can be explained by seasonal variations in emission sources (e. g., home heating), higher OH concentrations typically in summertime inducing higher photochemical decay and by seasonal variations of the planetary boundary layer (PBL) as it can lead to more accumulation of VOC species into the troposphere during winter.

Anthropogenic compounds with typically long-lifetime (ethane and benzene) showed similar monthly/diel variations to CO ones, as expected. Nonetheless, benzene concentrations were drastically reduced in the summertime while ethane concentrations remained at $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in average. Ethane also showed slightly higher concentrations during winter 2015 than winter 2016 ones. These two compounds do not show any diel variation (they also showed hourly mean values close to their median ones - [figure V.4](#)). n-Butane, n-pentane and toluene also showed different concentrations between the two winter periods since they are characterized by higher concentrations during late fall and/or winter 2016. n-Pentane and toluene both showed higher concentrations during the nighttime, indicating that they likely be associated with a common source and/or a same origin. Finally, ethylene showed higher concentrations during winter 2015 than during winter 2016.

As a conclusion, VOCs analysis shows that differences appear between the two studied winter seasons. This could be linked to the interannual variability associated to different meteorological conditions as well as contrasted regional influences as shown in [figure V.3](#). This will be more investigated thereafter.

3.3.2 Biogenic compounds

As shown in [figure V.6](#), the temporal variations of isoprene and α -pinene present two distinct diurnal/seasonal evolutions, suggesting that they were not emitted by the same biogenic source (in agreement with [Debevec et al., 2017](#)).

With a daily amplitude of $0.52 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, α -pinene ambient levels were typically low during daytime hours. Then, a significant increase was found to occur after sunset (17:00 LT in winter - 19:00 LT in summer) and concentrations remained high throughout the night, decreasing towards new minima in the afternoon (15:00 LT). Drivers of the variability of α -pinene concentrations were investigated in [section 3.3.2](#) of [chapter IV](#) and they were attributed to nocturnal emissions from monoterpene storing plants, dynamic processes (low removal processes and the shallow nocturnal boundary layer) and prevalent nocturnal winds (originated from southwest, south and southeast

directions) suggested an enrichment of air masses with biogenic emissions during transport over forests located in Troodos Mountains (section 3.3.5.1 of chapter III) located southeastern of the measurement site. As nocturnal emissions were dependent both on ambient temperature and relative humidity (section 3.3.2 of chapter IV), higher α -pinene concentrations were observed mostly during summer but also in late spring/early fall, in agreement with seasonal profiles of temperature and relative humidity depicted in figure V.1. Additionally, α -pinene also showed high concentrations during winter 2015 due to episodic events (e. g., 19 January - 10 March 2015).

Isoprene was detected only from late April to October 2015, when daily temperatures were higher than 22 °C (figure V.1). With a daily amplitude of isoprene mean values of 0.47 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, the observed isoprene pattern followed the typical diel profile with a dependence on environmental parameters (temperature and solar radiation – Geron et al., 2000; Owen et al., 1997). As it can be seen from its diurnal profile depicted in figure V.6, isoprene concentrations started to increase immediately at sunrise (07:00 LT), indicative of local biogenic sources.

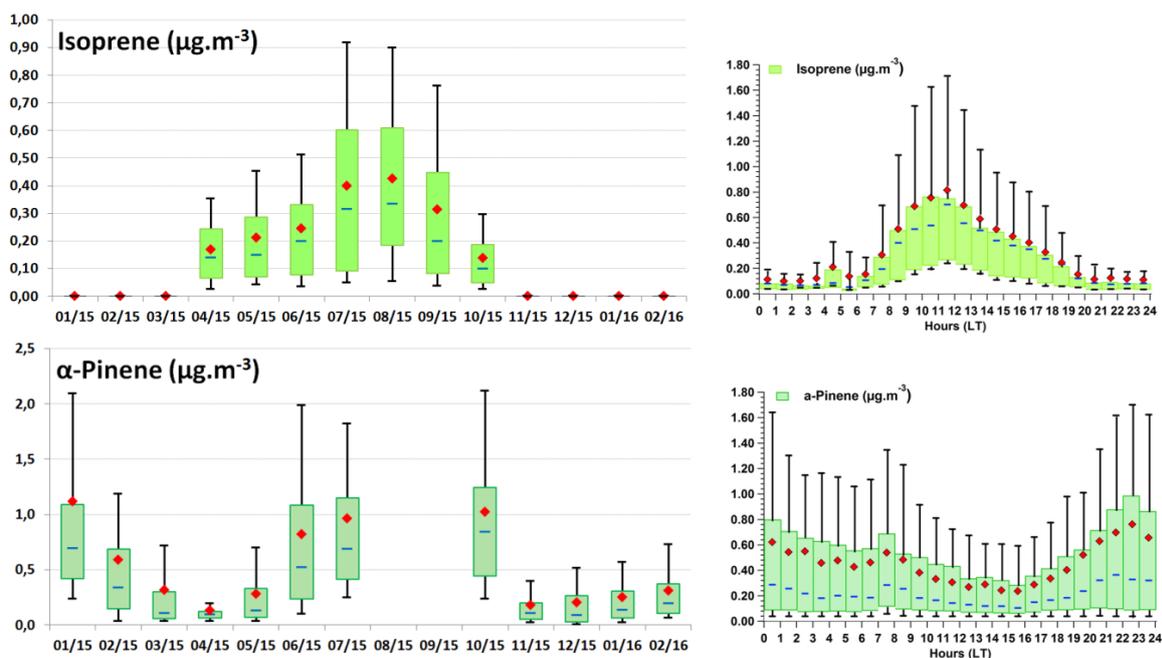


Figure V.6: Monthly variation of a selection of primary biogenic VOCs (isoprene and α -pinene) represented by hourly box plots.

Blue solid line represents the median value, the red marker represents the mean value and the box shows the interquartile range. The bottom and the top of box depict the first and the third quartiles (i. e. Q1 and Q3). The ends of the whiskers correspond to first and the ninth deciles (i. e. D1 and D9).

3.4 Source apportionment of VOCs

In the following section, the 7-factor PMF solution (from simulations described in section 2.3 of this chapter) is presented. Figure V.7 shows the contributions of each factor to the species selected as input for the PMF model as well as the contribution of each species to the 7 factors determined by the PMF

analysis. Figure V.8 shows the time series of the 7 PMF factor contributions. In this section, lifetimes were estimated from kinetic rate constants of the reactions between the species of interest and OH (Atkinson and Arey, 2003a) considering an average OH concentration of in wintertime 2.5×10^6 molecules cm^{-3} in summertime (Spivakovsky et al., 2000). Concerning monoterpenes, we also considered their kinetic rate constants of their reaction with ozone (Atkinson and Arey, 2003a) with an average daily measured O_3 concentration of 1.1×10^{12} molecules cm^{-3} .

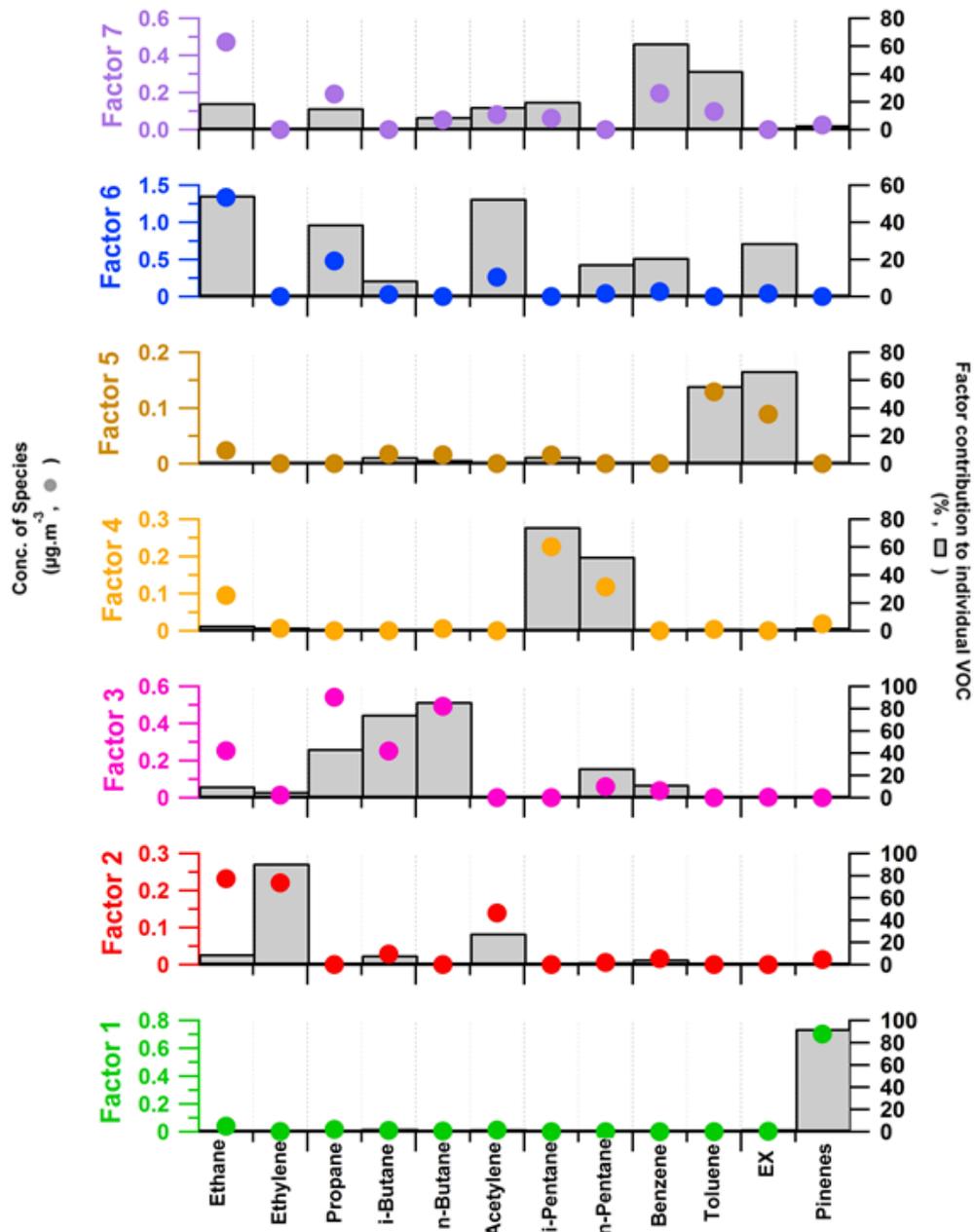


Figure V.7: Chemical profiles of the 7-factor PMF solution (12 VOCs).

The contribution of the factor to each species ($\mu\text{g. m}^{-3}$) and the percent of each species apportioned to the factor are displayed as a grey bar and a color circle, respectively. Factor 1 - biogenic source 1; factor 2 - short-lived combustion source; factor 3 - evaporative sources; factor 4 - industrial and evaporative sources; factor 5 - industrial sources; factor 6 - regional background; factor 7 - long-lived combustion sources.

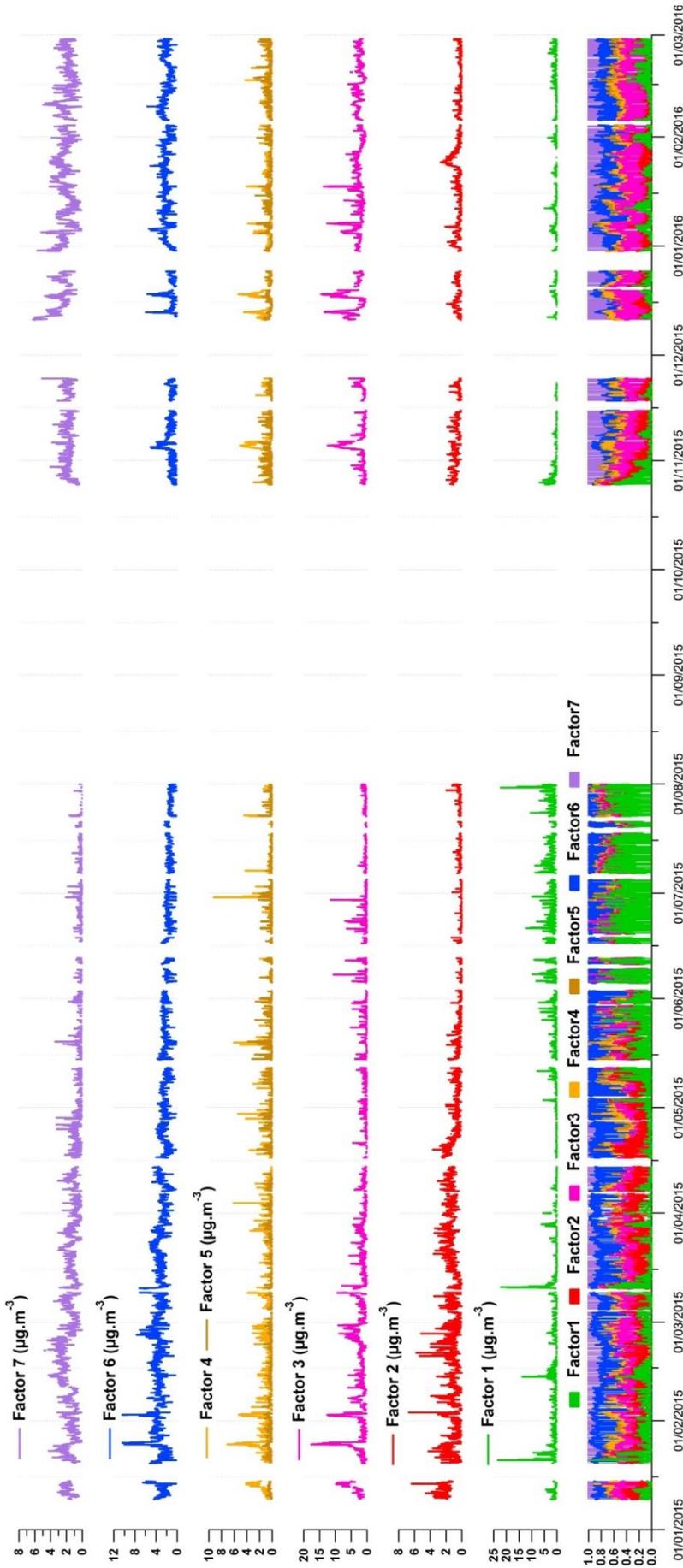


Figure V.8: Time series of VOC factor contributions ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and accumulated relative VOC contributions.

Factor 1 - biogenic source 1; factor 2 - short-lived combustion source; factor 3 - evaporation sources; factor 4 - industrial and evaporative sources; factor 5 - industrial sources; factor 6 - regional background; factor 7 - long-lived combustion sources.

3.4.1 Biogenic factor (factor 1)

The average contribution of **factor 1** is $0.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (11 %) during the studied period peaking up to $24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (e. g., in 31 July). During the late spring/summer periods, it is the main factor observed (45 % in average and up to 80 % - [figure V.8](#)). The profile of factor 1 exhibits a high contribution of pinenes, known chemical markers of biogenic emissions, with more than 92 % of its variability explained by this factor. The relative load of these species for this factor is 87 %. The lifetime of α -pinene and β -pinene in the troposphere was quite short (winter: 1.9 and 3.1 h, respectively - summer: 1.2 and 1.4 h), indicating that these compounds were emitted exclusively by local vegetation. Consequently, factor 1 is labelled “**biogenic factor**”. Monthly variation and origin of this factor are presented in [figures V.9](#). Diurnal profile of factor 1 (not shown) exhibits higher contributions during the nighttime (in agreement with the diurnal variability in α -pinene investigated in [section 3.4.2](#) of [this chapter](#)). Additionally, in [section 3.3.2](#) of [chapter IV](#), we noted that pinene emissions were dependent on ambient temperature and relative humidity. As a result, factor 1 contributions were higher during the warmer days of the summer period and daily amplitude of mean factor 1 contributions were higher in summer, compared to the ones observed in winter periods (not shown), consistent with daily amplitude of temperature and relative humidity mean values. Slightly lower winds during the nighttime of summer 2015 could also be favorable conditions to observe high BVOC concentrations. CPF analysis localizes this source in the south, southeast, east directions ([figure V.9](#)), which were mainly encountered during the nighttime ([figure V.3](#)). In these directions, the area corresponds to pine and/or oaks forests with biogenic nocturnal emissions from plants with BVOC storage compartments ([section 3.3.1](#) of [chapter IV](#)).

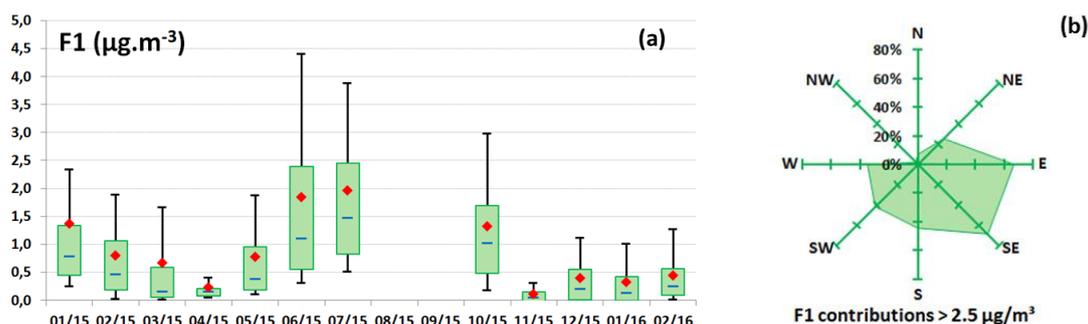


Figure V.9: Variation and origin in the factor 1. (a) Monthly variation of the factor contributions represented by box plots. (b) Rose of the CPF of the factor in summer 2015.

Blue solid line represents the median contribution, the red marker represents the mean contribution and the box shows the interquartile range. The bottom and the top of box depict the first and the third quartiles (i. e. Q1 and Q3). The ends of the whiskers correspond to first and the ninth deciles (i. e. D1 and D9).

3.4.2 Anthropogenic factors (factors 2-5)

Among the seven identified PMF factors, four were attributed to anthropogenic sources (factors 2-5) and were characterized by compounds mainly of short to long lifetimes.

Factor 2 represents 9 % of the sum of measured VOCs. This factor is composed of primary anthropogenic VOCs, ethylene (91 % explained) and acetylene (28%), typical compounds of incomplete combustion process with short to long lifetime (winter: 1.4 days and 13 days for ethylene and acetylene, respectively – summer: 13 hours and 5 days) with a total contribution to this factor of up to 53 %. A small proportion of ethane (9 % explained) also contributes to this factor of 34 %. Variations and origin of this factor are presented in [figure V.10](#). The diurnal profile of factor 2 does not exhibit a clear variability except a slight increase from 05:00 LT to 14:00 LT, followed by a second slight increase in the afternoon/evening (14:00-20:00 LT), both can be attributed to the local activity. Average monthly contributions show a clear seasonal behavior with higher winter values, especially during winter 2015 (i. e. 01-03/15). In fact, ethylene probably rapidly reacted in summer before reaching the receptor site. Regarding the air masses clusters, higher contributions of this factor were observed mainly when the station was influenced by local contribution and regional continental one (i. e. air masses originating from southwest Asia – [figure V.10](#)). CPF analysis of factor 2 does not clearly highlight a wind sector, supporting a local origin of this combustion source. This factor was hence attributed to **“a short-lived combustion source”**.

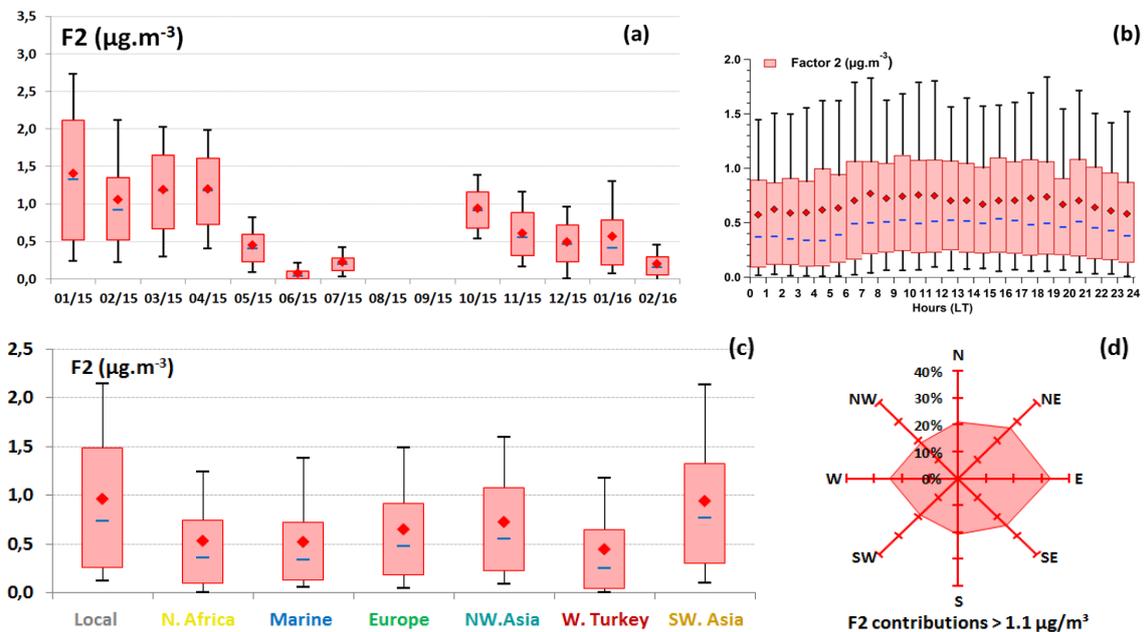


Figure V.10: Variation and origin in the factor 2. (a-b) Monthly and diel variations in the factor contributions represented by box plots. (c) Average contribution of the factor as a function of air mass origins. (d) Rose of the CPF of the factor.

Blue solid line represents the median contribution, the red marker represents the mean contribution and the box shows the interquartile range. The bottom and the top of box depict the first and the third quartiles (i. e. Q1 and Q3). The ends of the whiskers correspond to first and the ninth deciles (i. e. D1 and D9). Time is given as local time.

Factors 3-5 showed same regional and/or local origins that's why their variation and their origin were grouped in figures V.11 to highlight similarities and differences.

The average contribution of **factor 3** is approximately estimated at $1.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (22 %) during the studied period. The profile of this anthropogenic source exhibits a high contribution from alkanes, mostly i-/n-butanes (with lifetimes of 5-6 days in winter, and ~ 2 days in summer) and with more than 74 % of their variabilities explained by this factor, but also ethane (10 %), propane (44 %) and n-pentane (27%) (winter: from 3 to 47 days, summer: from 1.2 to 17 days). The C₄-C₅ alkanes are found in the gasoline composition and evaporation sources (storage, extraction and distribution of gasoline or liquid petroleum gas). Ethane and propane can also appear as a significant profile signature of natural gas use. The total contribution of these compounds to factor 3 is up to 97 %. The diurnal variation in this source exhibits slightly higher contributions during the day (08:00-13:00 LT). Moreover, monthly mean contributions exhibit a seasonal cycle with higher winter values. Evaporative emissions are expected to be lower during the cold season, but the chemical lifetimes of the concerned species are enhanced due to lower OH concentrations, lower rate constants and weaker solar radiation compared to summer. Additionally, high contributions were observed when the station received air masses originating from southwest Asia, which were more observed during wintertime and late fall (figure V.3). As a result, this factor can be viewed as **“evaporative sources” with regional origins**.

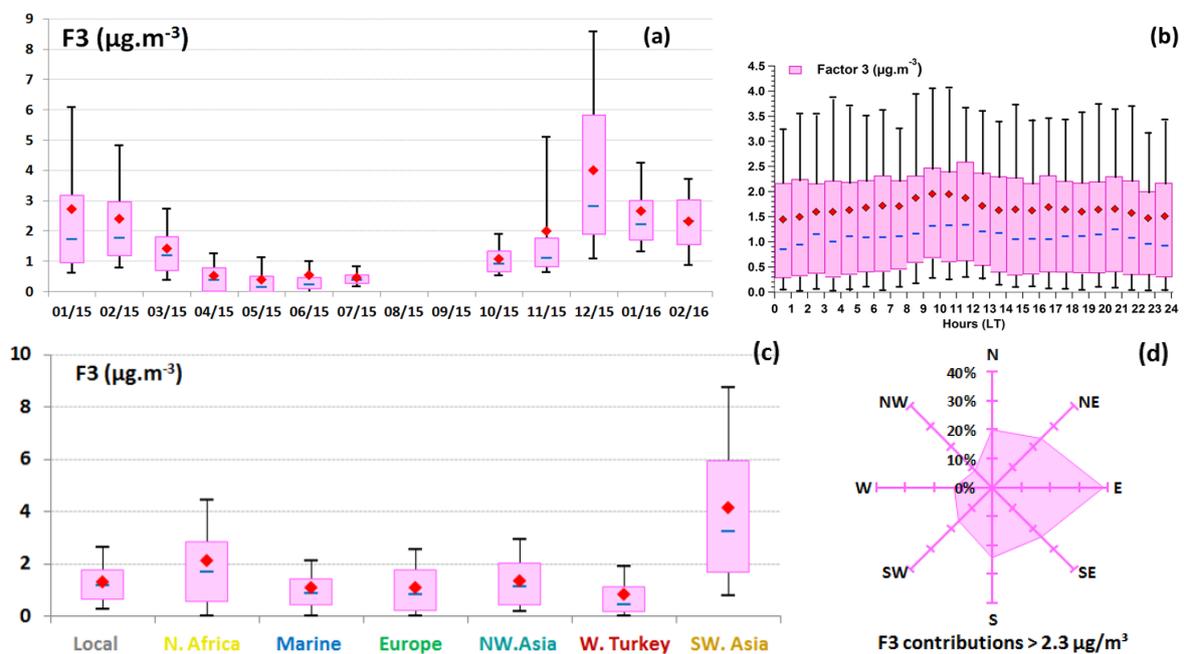


Figure V.11 (see page 260)

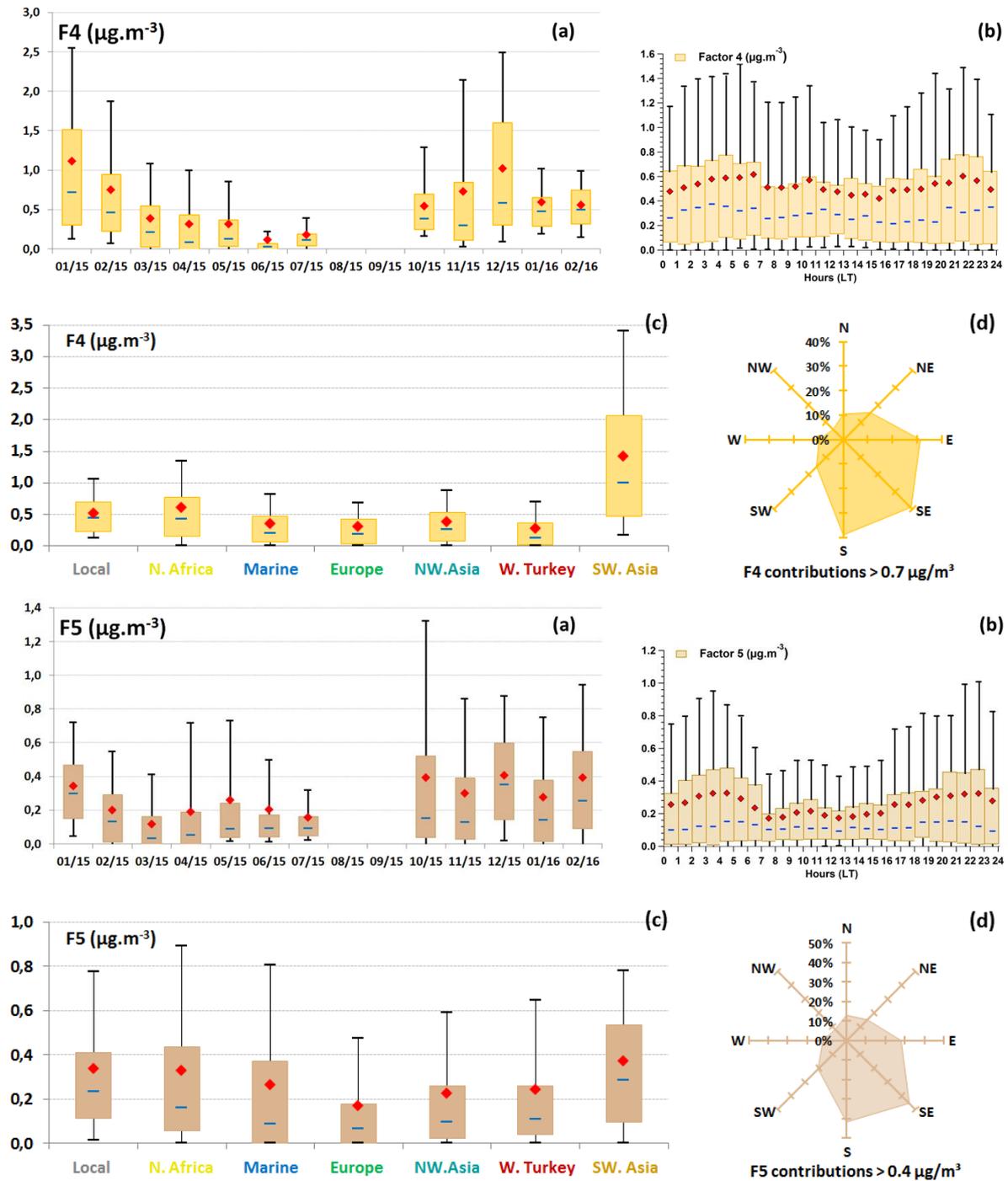


Figure V.11: Variation and origin in the factors 3, 4 and 5 (colored in rose, orange and brown, respectively). (a-b) Monthly and diel variations in the factor contributions represented by box plots. (c) Average contribution of the factor as a function of air mass origins. (d) Rose of the CPF of the factor. Blue solid line represents the median contribution, the red marker represents the mean contribution and the box shows the interquartile range. The bottom and the top of box depict the first and the third quartiles (i. e. Q1 and Q3). The ends of the whiskers correspond to first and the ninth deciles (i. e. D1 and D9). Time is given as local time.

Local origins were also not discarded, especially in summer 2015, when regional influence was reduced compared to winter periods (see section 4 of this chapter). The diurnal variation of this

factor contribution during summer (figure V.12) is characterized by a clear increase at 06:00 LT and a second one in the afternoon (13:00 LT), assuming a source associated to the gasoline evaporation linked to traffic. The CPF plot exhibits high contributions originating from the north, northeast and east wind sectors, e.g., the direction of the Nicosia region with its road traffic (in agreement with Debevec et al., 2017).

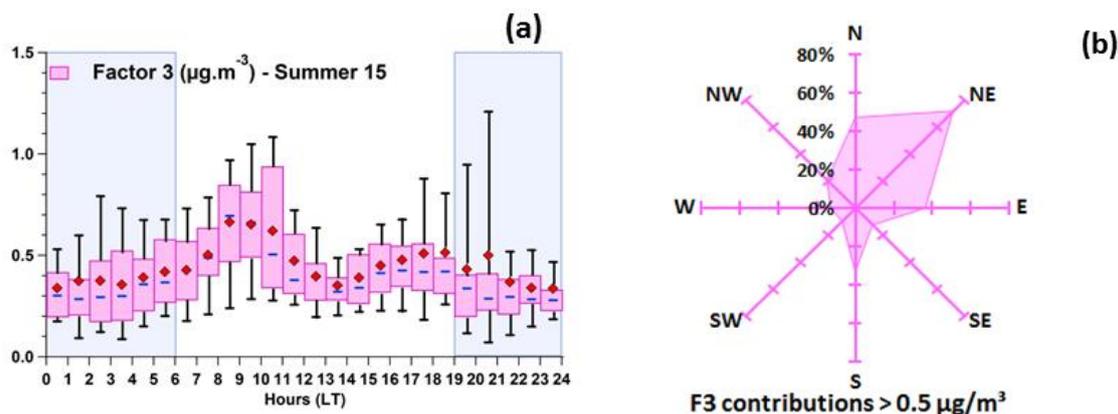


Figure V.12: Variation and origin in the factor 3 (a and b) during summer 15. (a) Diel variations of the factor contributions represented by box plots. (b) Rose of the CPF of the factor.

Blue solid line represents the median contribution, the red marker represents the mean contribution and the box shows the interquartile range. The bottom and the top of box depict the first and the third quartiles (i. e. Q1 and Q3). The ends of the whiskers correspond to first and the ninth deciles (i. e. D1 and D9). Time is given as local time.

Factor 4 represents 9 % of the sum of measured VOCs. This factor is composed of primary anthropogenic species with medium lifetimes, i. e. i-pentane (74 % explained) and n-pentane (53 %), with lifetimes ranging from ~ 1.3 days (in summer) to ~ 3 days (in winter), and typically emitted by gasoline evaporation as factor 3. The total contribution of these compounds to factor 4 is up to 67 %. Despite their similar variations (figure V.5), the PMF model assigned i-/n-butanes and i-/n-pentanes to two different factors. A correlation between factors 3 and 4 can also be noted (r^2 : 0:57 – figure V.13), thus indicating that these two factors are partly related to a common source and/or a common origin. The diurnal pattern of factor 4 (figure V.11) showed high contributions during the nighttime, appearing to be relatively intense compared to other anthropogenic behaviors and probably driven by dynamical processes. Average monthly contributions of factors 3 and 4 both showed a clear seasonal behavior with higher fall and winter values. Higher mean contributions were observed during winter 2015 compared to the ones characterizing winter 2016. Additionally, we investigated the relation between these two factors in function of air mass origins (figure V.13) and it revealed that factor 4 displays fair correlation with factor 3 only when the station was influenced by continental air masses originating from southwest Asia (cluster 7) and north Africa (cluster 1) (r^2 : 0.80 and 0.69, respectively whereas r^2 : 0.21 for contributions obtained when contributions associated with clusters 1 and 7 are not included). The highest contributions of factor 4 were observed under these continental influences,

especially when air masses originating from southwest Asia, compared to other ones (figure V.11). Furthermore, factor 4 was mainly influenced by another geographical location compared to factor 3. The time series of factor 4 presented in figure V.8 has shown that this factor was primarily episodic with a high contribution which seemed to be originating from the south, southeast and east wind sectors, as suggested by the CPF plotted in figure V.11. These directions may correspond to Larnaca region and different industrial implementations (several small industry areas but also industrial plants, e.g. three power plants using heavy fuel and diesel for their boilers - DLI, 2016) (Debevec et al., 2017). Note that, the station was only under the influence of wind coming from these directions during nighttime (figure V.3), explaining the nocturnal influence transported to the site by local wind circulation. As a result, factor 4 was labelled as **“industrial and evaporation sources” with regional and local origins**.

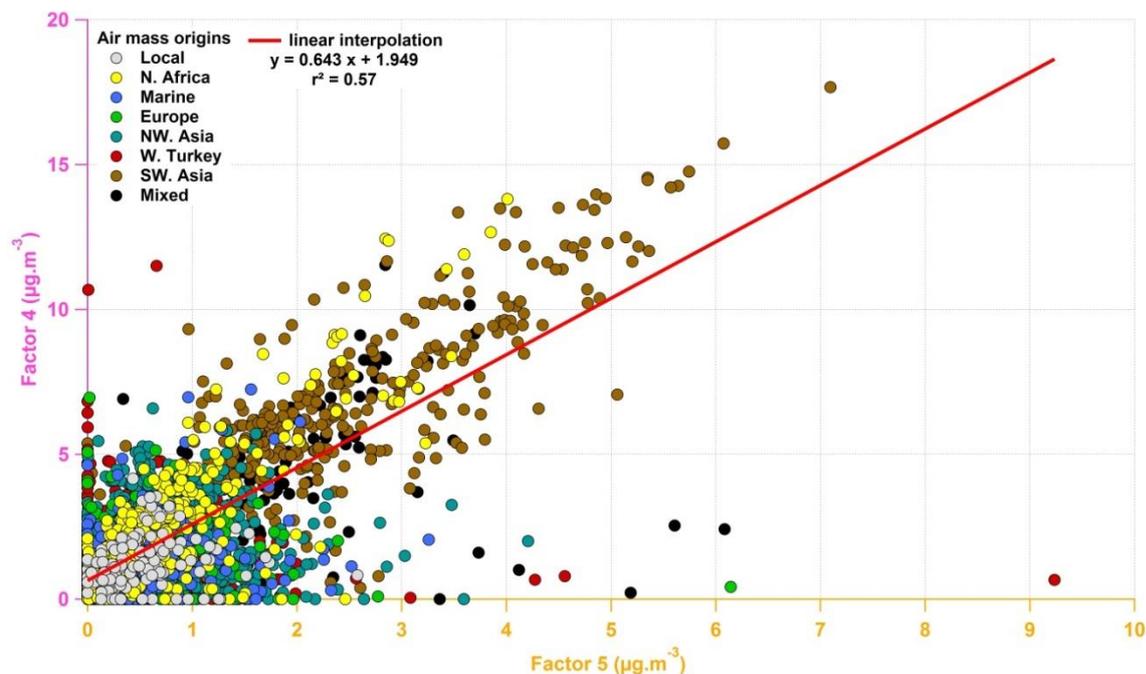


Figure V.13: Correlation between contributions of factors 4 and 5. Contributions are colored as a function of air mass origins.

Factor 5 only represents 3 % of the sum of measured VOCs with an average contribution of approximately estimated at $0.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ during the studied period. This factor is composed of primary anthropogenic VOCs, toluene (56 % explained) and EX (67 %), typically emitted by combustion processes and with short-to-medium lifetime (winter: from 12 h to 2.1 days – summer: from 5 h to 20 h), with a total contribution to this factor of up to 53 %. Toluene, in addition to road traffic, is a good marker for solvents originating from an industrial source (Buzcu and Fraser, 2006), suggesting that this profile could be linked to industrial sources. Factor 5 displays acceptable correlation with factor 4 (r^2 : 0.31). The diurnal pattern of this factor (figure V.11) has shown high contributions during

the nighttime as factor 4. This factor only showed slightly higher contributions during fall 2015 and winter 2016. Mean contributions in function of air mass did not highlight clear regional influence. Furthermore, factor 5 was mainly influenced by the same local origin as factor 4, as suggested by the CPF plotted in [figure V.11](#). This finding confirms its identification as **“industrial source” mainly of local origin**.

3.4.3 Regional background (factors 6-7)

Variation and origin of factors 6 and 7 are presented in [figure V.14](#). With an average contribution estimated to be of $2.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, **factor 6** is the main VOC source observed during the studied period, explaining 31 % of the total VOC concentration. Factor 6 is mainly composed of long-lived primary anthropogenic VOCs, such as ethane (55 % explained by this factor), propane (39 %) and acetylene (53 %) with lifetimes ranging from 11 days to 47 days during winter, and from 4 days to 19 days in summer. These compounds are typically emitted by natural gas use and combustion processes. The total contribution of these compounds to factor 6 was up to 90 %, with more than 58 % only attributed to ethane. Other anthropogenic VOCs with relatively shorter lifetimes compose this factor, such as n-pentane (18 %) and benzene (21 %), although with a low contribution to factor 6 (5 %). Hence, the high abundance of long-lived species, in combination with the lack of shorter-lived compounds, suggests here aged air masses transported towards the sampling site. The lack of diurnal variability in factor 6, except slightly higher contributions during daytime ([figure V.14](#)), confirmed its long-range origin. Mean seasonal contributions exhibit a typical feature for this source with an increasing winter trend, related to tropospheric accumulation followed by a decrease in spring/summer due to photochemical decay. Contributions were particularly high during winter 2015. Mean contributions in function of air mass were of the same range, except higher contribution when the air masses originated from the southwest Asia compared to others continental influences. As a conclusion, factor 6 can be interpreted as a regional contribution of various remote sources of the Mediterranean region, hence showing the **continental regional background**.

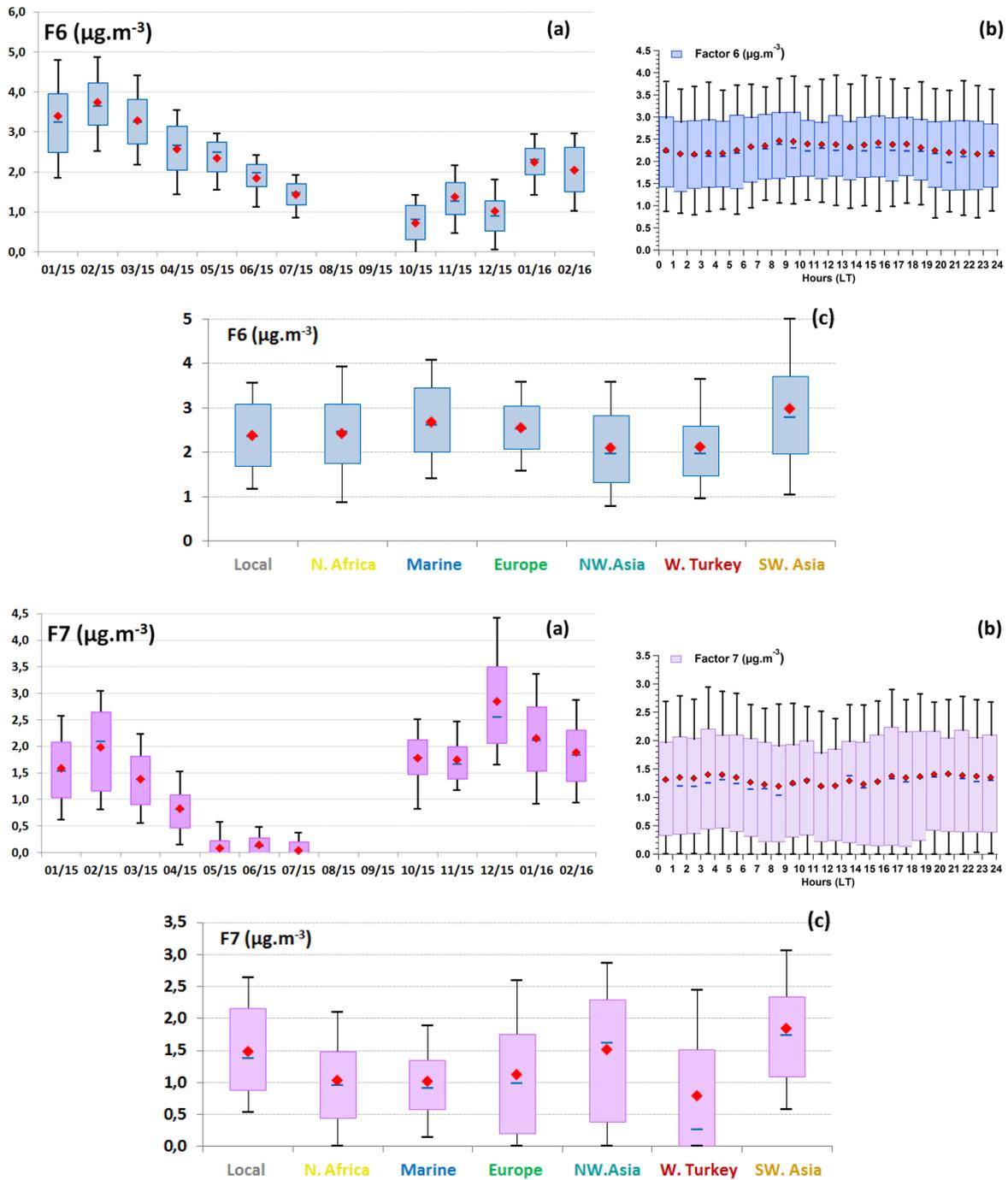


Figure V.14: Variation and origin in the factors 6 and 7 (colored in blue and violet, respectively). (a and b) Monthly and diel variations in the factor contributions represented by box plots. (c) Average contribution of the factor as a function of air mass origins.

Blue solid line represents the median contribution, the red marker represents the mean contribution and the box shows the interquartile range. The bottom and the top of box depict the first and the third quartiles (i. e. Q1 and Q3). The ends of the whiskers correspond to first and the ninth deciles (i. e. D1 and D9). Time is given as local time.

The average contribution of **factor 7** is approximately estimated at $1.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (17 %) during the studied period. The profile of this anthropogenic source exhibits a high contribution of aromatic compounds, i. e. benzene (62 % explained) and toluene (42 %), with lifetimes of 10 days and 2 days in winter, respectively, and of 4 days and 20 hours in summer. A small proportion of alkanes, mostly ethane, propane and i-pentane (16 %-20 %), and of acetylene (16 %) also contributes to this factor of 62 %, with more than the half only attributed to ethane. Aromatics and acetylene could be attributed to vehicle exhaust (e.g., [Badol et al., 2008](#); [Pang et al., 2014](#)). However, this factor is characterized by loading of benzene nearly twice superior to toluene one (15% and 8%, respectively), suggesting it is more related to a residential heating source than a traffic one ([Elbir et al., 2007](#); [Leuchner et al., 2015](#); [Sauvage et al., 2009](#)). As factor 6, its profile, mainly composed of long-lived species and with a low contribution of shorter-lived compounds, suggests here partly aged air masses transported towards the sampling site. Factor 7 exhibits variability similar to CO (not shown), supporting its identification as corresponding to long-lived compounds mainly emitted by combustion processes. The lack of diurnal variability in factor 7, except slightly higher contributions during nighttime ([figure V.14](#)), confirmed its long-range origin. Moreover, monthly mean contributions exhibit a clear seasonal cycle with intense winter values and really low summer ones. The seasonal factor 7 strength variation is more pronounced than factor 6 one, consistent with an elevated use of heating systems during wintertime due to the low temperatures ([figure V.1](#)). Furthermore, high contributions were observed when the station was influenced by local air masses and by continental air masses originating from west Asia. Note that, west Asia air masses were more observed during wintertime and late fall ([figure V.3](#)). Additionally, natural gas and coal make up more than 85 % of the electricity and heat production in Turkey ([ALLPLAN GmbH, 2013](#)). This finding is consistent with the high loadings of ethane and propane. Coal combustion also releases significant amounts of benzene into the atmosphere ([Moreira dos Santos et al., 2004](#)). Domestic wood-burning also represents an important part of the energy consumption by fuel used for home heating (about 24% - [ALLPLAN GmbH, 2013](#)). Tracers commonly associated to wood burning source are ethylene, acetylene and more benzene than toluene ([Baudic et al., 2016](#); [Lanz et al., 2008](#); [Leuchner et al., 2015](#)). Considering its reactivity, ethylene must react before aged air masses reached the receptor site, explaining why this profile is not composed of this species. In Cyprus, diesel and wood are used as fuels for residential heating ([DLI, 2016](#)). As a conclusion this factor can be viewed as **“long-lived combustion sources”, including residential heating, with regional origins.**

3.5 Towards the best experimental strategy to characterize variation of VOC concentrations

3.5.1 Added values of annual VOC observations

the 7-factor PMF solution, modelled with the observation field campaign VOC dataset (from January 2015 to February 2016) was compared with the PMF solution modelled with the 1-month VOC dataset (March 2015). To accurately compare the two PMF source apportionment analyses, a new PMF was performed on a dataset composed of the same 12 VOCs than the annual one (section 2.3 of this chapter) with isoprene in addition (monitored with the PTR-MS), in order to ensure that the source apportionment was not influenced by the incorporation of OVOCs. A five-factor PMF solution was selected and the identification of these factors was performed by comparison to source profiles with the six source profiles modelled in Debevec et al., 2017 (presented in details in annex J). The main difference is that the biogenic source 2, driven by isoprene emissions, is not identified by the five-factor PMF solution, since isoprene is mainly explained by the regional background factor (detailed in section 3.5.2 of this chapter).

Figure K-1 (annex K) summarizes the average relative contribution in weight % of each factor observed during March 2015. The regional background was found to be the largest contributor to the VOC concentrations by both PMF source apportionment analyses, with a contribution of 47-55 %. The deconvolution of long-lived combustion sources from the regional background by the annual PMF solution showed a higher contribution of regional background than the long-lived combustion sources, partly attributed to residential heating and with regional origins (west of Asia – section 3.4.3 of this chapter). The increasing temperature in late winter (figure V.1) probably induced a reduced use of heating systems, in agreement with the March mean contributions of long-lived combustion sources ($1.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ – figure V.14). This finding partly explains why the PMF model performed with the 1-month VOC database did not identify separately these two distant sources inducing an emphasized contribution of regional background. Evaporative sources (factors 3 and 4) were also among the main contributors (with a total contribution of 21-29 % to VOC concentrations) since they showed higher contributions when the station was influenced by air masses imported from southwest Asia (i. e., 6 to 12 and from 26 to 29 March, and potentially originating from the south coast of Turkey - Debevec et al., 2017). The deconvolution of the regional origin of the evaporative and industrial factor from its local origin by the annual PMF solution highlights this source is mainly of regional origins. In March 2015, the biogenic source only contributed of 8-9 % to the VOC concentrations observed at the CAO site by both PMF source apportionment analyses, suggesting a low contribution of this local source due to its few episodic contributions (Debevec et al., 2017). Nonetheless, from 8 to 12 March, its relative contributions reached around 60 % of the total VOC mass (figure V.8), with peaks up to $24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. This biogenic event occurred during the warmest period of the intensive field campaign,

with diurnal temperatures reaching up to 24 °C and under favorable relative humidity condition (i. e., close to 100 %, see [section 3.3.2](#) of [chapter IV](#)).

As a result, all these comparison results support the consistency of the source composition, contribution and variability, during March 2015, of the source apportionment analyses performed with the two field campaign VOC datasets (see [annexes J and K](#)). Annual results offered the possibility to better separate local and regional contributions of anthropogenic sources.

Nevertheless, some differences were observed partly associated with a better representativity of a VOC selection by the annual PMF solution compared to the 1-month PMF one and some change probably induced by the taking into account of the annual VOC database on the whole by the PMF model (in details in [annex J](#)).

3.5.2 Added values of OVOC observations

First, the comparison results (presented in [annex J](#)) support the consistency of the source composition and variability, during March 2015 of the two source apportionment analyses. However, the incorporation of OVOCs in the source apportionment analysis allowed to identify an additional biogenic source mainly composed of OVOCs (see [section 3.3.3](#) of [chapter IV](#)), such as methanol (77 % explained), acetaldehyde (84% explained), acetone (50 % explained - [Debevec et al., 2017](#)) and MEK (59 % explained). Additionally, this factor profile includes isoprene (82 % explained), a known chemical marker of primary biogenic emissions with a short lifetime (2.3 h - [Debevec et al., 2017](#)), and its primary oxidation products: MACR and MVK (77 % explained; lifetime of 9.6 and 13.8 h, respectively). The two biogenic sources are both composed of primary biogenic species but have shown distinct variabilities and origins justifying the division into two factors ([Debevec et al., 2017](#)). OVOCs contributed of 46 % on average to the measured VOCs ([Debevec et al., 2017](#)) and hence their incorporation gave enough weight to this source to be clearly identify by the PMF model (in details in [annex K](#)).

Cumulated concentration of the six OVOCs measured in March 2015 was of 8.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (in average, [table III.3](#)) and was in the same range of the primary anthropogenic VOC one (8.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, fifteen compounds). With the incorporation of OVOCs, the biogenic source 2 and the regional background were found to be the largest contributors to the VOC concentrations, with a total contribution of 74 % as OVOCs were mainly apportioned to these two sources ([section 3.3.3](#) of [chapter IV](#)). Nonetheless, the relative contribution of regional background was reduced to 37 % with the incorporation OVOCs while it was of 55 % with the PMF solution performed with the reduced VOC dataset. On the contrary, the incorporation of OVOCs in the source apportionment analysis induced a higher contribution of local biogenic sources as they contributed up to 41 % instead of 9 %

without the incorporation of OVOCs. As a consequence, it also modifies slightly the contribution of regional anthropogenic influences in the VOC concentrations observed at the receptor site.

As a conclusion, most of the main sources, impacting the VOC levels observed at the CAO station, can be identified (chemical profile and variation) without the incorporation of OVOCs in the source apportionment analysis, with the exception of a biogenic source characterized by diurnal variation. With taking into account OVOCs, the relative contributions of the two main sources are modified, emphasizing the contribution of local biogenic sources and decreasing the contribution of regional anthropogenic influences in the VOC concentrations observed at the receptor site (in details in [annex K](#)).

4 Discussions

In this section, source contributions are examined regarding their seasonal variations in order to determine the dominant drivers for VOC concentrations over the year. The discussion will be mainly focused on regional origins influencing seasonal source contributions since seasonal occurrence of air masses were noticed at the CAO station during the observation field campaign (figure V.3). Seasonal cumulated contributions of the main sources identified as contributing to the total VOC mass observed at the receptor site during the studied period were summarized in figure V.15. The average seasonal contributions of the anthropogenic sources are investigated in function of air mass origin (figure V.16). However, factor 5 (i. e., industrial source) contribution is not presented, since it is mainly associated with local origin and it showed a low annual contribution and a relatively stable monthly contribution over the year (figure V.15).



Figure V.15: Variations of seasonal averaged contributions of the seven modeled VOC sources (expressed in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

Winter 15 - 01-03/15 (completeness of the dataset: 76 %); Spring 15 - 04-06/15 (78 %); Summer 15 - 07-09/15 (27 %); Fall 15 – 10-12/15 (44 %) and Winter 16 - 01-02/16 (93 %).

In spring and summer, the regional background and the local biogenic sources were found to be the largest contributors to the VOC concentrations observed at the background site (figure V.15). The biogenic factor showed higher contributions in summer (explaining 44 % of the total VOC concentration) due to the temperatures typically higher during this season. Considering that parameters governing biogenic sources were largely discussed in sections 3.3.2 and 3.4.1 of this chapter, this section will be then focused on the seasonal anthropogenic source variation. **Evaporative**, **industrial** and **short-lived combustion** sources only contributed from 1 % to 12 % in spring and summer. This low contribution can be explained as they were mainly composed of VOCs with short to medium lifetimes (section 3.4 of this chapter) and which therefore had reacted before reaching the receptor site. **The regional background** contributed from 32 to 45 % of the total VOC concentration observed at the CAO station in spring and summer. Since this source is mainly composed of long-lived species, it suggests that aged air masses transported towards the sampling site significantly influenced VOC concentrations during this period of the year. As a result, the main parameters influencing VOC concentrations in spring and summer were the high temperatures (enhancing biogenic source contributions), elevated OH concentrations inducing higher photochemical decay, and long-range transport. An additional parameter could be the prevalence of air masses from northwest Asia and the west of Turkey observed at the CAO station (corresponded to 57-69 % of the air masses observed during these seasons – figure V.16).

As depicted in figure V.15, during the studied period, the total contribution of the seven factors was higher during fall and winter ($8.0\text{-}10.2\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) than during spring and summer ($4.4\text{-}5.0\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Several parameters can explain this variation. Firstly, during fall and winter, chemical reaction rates decreased due to lower OH concentrations as a consequence of lower available UV light and temperatures. Thus, the VOCs were not depleted as rapidly as during the summer/spring months. In winter and fall, the main contributors to the VOC concentrations were the regional background, the **long-lived combustion sources** and the evaporative sources. Long-lived combustion sources showed higher contributions when the station was influenced by air masses originating from northwest Asia, southwest Asia and the west of Turkey ($2.0\text{-}2.8\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) than other continental air masses ($0.9\text{-}2.1\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). The typical low temperatures during these seasons (figure V.1) may involve an increased use of residential heating and a corresponding higher long-lived combustion source contribution advected to the receptor site. Furthermore, northwest Asian air masses were frequently observed especially in fall and winter 2016 (34-51 %), and southwest Asian air masses were more frequently observed in winter 2015 (27 %) than other seasons (0-11 %), which could partly explain the high long-lived combustion source contribution observed in these seasons. Evaporative sources showed as well higher contributions in winter and fall, especially when the station was influenced by air masses originating from southwest Asia (up to $7.3\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Note that southwest Asia air masses were mainly observed during winter and late fall periods (figure V.3) and a higher occurrence of these

air masses was observed in winter 2015 (27 % - [figure V.16](#)) than in fall 2015 and winter 2016 (9-11 %). Consequently, southwest Asian air masses advected to the CAO station a higher evaporative source contribution in winter 2015 ($3.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) than in winter 2016 ($2.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Additionally, despite their low occurrence in fall, southwest Asian air masses probably influenced significantly the mean seasonal evaporative source contribution, since they advected a mean factor contribution ($7.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) of a factor 5 higher compared to other regional contributions ($1.2\text{-}1.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). In winter 2016, the highest contribution of evaporative sources was observed when the station received air masses originating from north of Africa ($3.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ - [figure V.16](#)) despite their low occurrence (14 %). As a conclusion, the identified factors controlling VOC concentrations observed in winter and fall are lower photochemical decay (favoring long-range transport and as typically observed), the seasonal temperature influencing long-lived combustion emissions, the high continental influence on anthropogenic sources when the site received air masses coming from the Eastern Mediterranean region (i. e., west Asia) and air mass origin occurrences (favoring the advection of southwest Asian air masses to the receptor site).

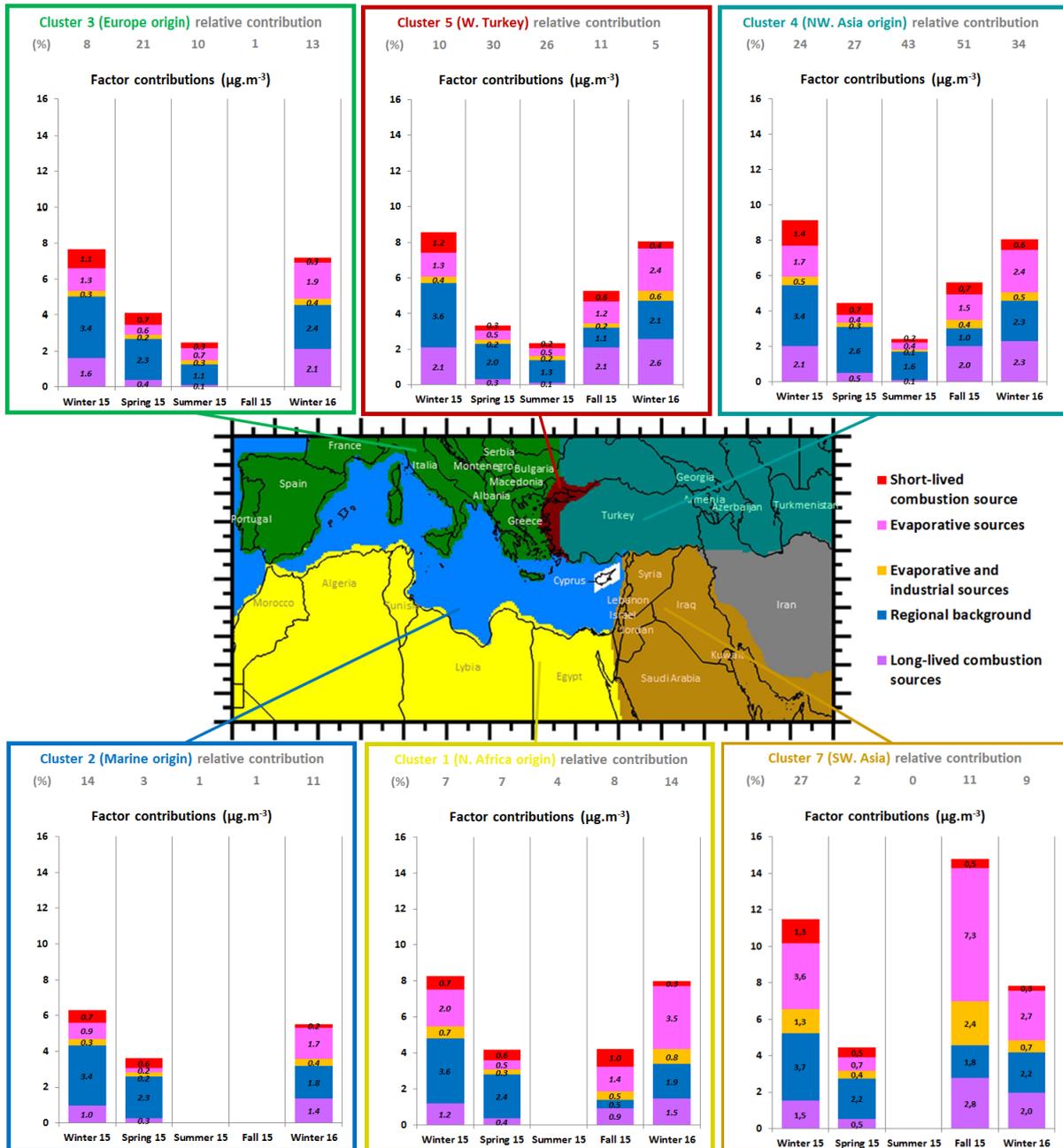


Figure V.16: Accumulated average contributions of the VOC factors per season as a function of air mass origins; (top of each sub-figure – in grey): relative contribution of air masses.

This figure does not included contributions of factor 1 and 5 since they are mainly of local origin and hence, it did not depend on long-range transport.

Winter 15 - 01-03/15 (completeness of the dataset: 76 %); Spring 15 - 04-06/15 (78 %); Summer 15 - 07-09/15 (27 %); Fall 15 – 10-12/15 (44 %) and Winter 16 - 01-02/16 (93 %).

5. Conclusions du chapitre V

Etant donnée la variabilité des COV à différentes échelles de temps, il est particulièrement intéressant d'effectuer des mesures en continu sur de longues périodes pour mieux comprendre l'évolution saisonnière des déterminants de la variabilité des COV. Dans le cadre de la campagne d'observation, nous avons réalisé des mesures de COV entre Janvier 2015 et Février 2016 afin de collecter une base de données représentative pour évaluer l'évolution des déterminants de la variabilité des COV observés au fil des saisons de l'année d'étude.

Une attention particulière a été portée à l'identification et l'évaluation des contributions respectives des différentes sources potentielles de COV. Une analyse factorielle (PMF) a ainsi été conduite pour identifier des signatures de sources, contribuant aux concentrations mesurées sur le site récepteur, qui sont représentatives de profils d'émissions locales ou âgées, suivant la même démarche que celle reportée dans [Debevec et al., 2017](#). La solution PMF sélectionnée a permis de distribuer les COV d'intérêt dans sept différents facteurs qu'il est possible de rapprocher à des sources ; un facteur attribué aux **sources biogéniques** (contrôlées par les émissions de pinènes), quatre facteurs anthropiques (**une source de combustion**, **les sources évaporatives**, **les sources évaporatives et industrielles** et **une source industrielle locale**) et deux facteurs majoritairement constitués de COV anthropiques à longue durée de vie (l'un de ces facteurs a été attribué à **la pollution de fond régionale** et le second à des **sources de combustion liées au chauffage domestique**). La pollution de fond régional, les sources de combustion liées au chauffage domestique et les sources évaporatives sont les sources ayant contribué à hauteur de 69 % aux concentrations en COV observés à la station CAO au cours de l'année d'étude.

Trois composés biogéniques ont été mesurés (isoprène et α -/ β -pinènes) et ont montré des concentrations élevées en période estivale. L'isoprène et l' α -/ β -pinènes ont également montré des profils journaliers bien distincts (concentrations maximales observées de jour pour l'isoprène et de nuit pour l' α -pinène), suggérant qu'ils ne sont pas émis par les mêmes sources biogéniques. Les émissions biogéniques se sont avérées être dépendantes des mêmes déterminants identifiés qu'en Mars 2015 (paramètres environnementaux : principalement la température et le rayonnement solaire). Les concentrations élevées en monoterpènes sont également liées à la prévalence des vents du sud pendant la nuit (advection de masses d'air enrichies en émissions biogéniques du fait de leur passage par des forêts de pins et de chênes), quelle que soit la saison de l'année d'étude, et aux phénomènes de dilution plus réduits liés à la couche limite nocturne plus faible.

Quinze COV anthropiques ont été mesurés et leurs concentrations se sont avérées être plus importantes en hiver, notamment dues à l'action combinée des sources, des dynamiques atmosphériques et des conditions de réactivité. L'étude de la variabilité des sources a mis en évidence que les principaux déterminants qui ont gouverné la variabilité des concentrations de COV

anthropiques étaient des paramètres externes, i. e. les phénomènes de dispersion (origines des masses d'air), d'accumulation (hauteur de couche limite et vitesse de vent) ou de déplétion des polluants (en lien avec la capacité oxydante de l'environnement en fonction des saisons). En hiver, les sources de combustion liées au chauffage domestique et les sources évaporatives contribuent également aux concentrations de COV anthropiques et les paramètres qui régissent leur variabilité étaient l'intensité de leurs émissions, l'enrichissement en ces sources par les masses d'air continentales advectées ainsi que l'occurrence de ces masses d'air. En été, les concentrations en COV anthropiques observées à la station de mesure sont majoritairement expliquées par la pollution de fond régionale, i. e. des sources éloignées advectées par des masses d'air continentales âgées.

La stratégie d'observation de COV sur un site de fond méditerranéen a également été discutée dans ce chapitre. Sur le plan temporel, les résultats obtenus lors du mois de Mars étaient représentatifs dans l'ensemble à ceux obtenus sur une base annuelle (en termes de profils de source, variabilité, et contributions). Les résultats obtenus sur une base annuelle a permis de déconvoluer les sources de combustion liées au chauffage domestique de la pollution de fond régionale et que la pollution de fond régionale a plus contribué aux concentrations en COV en Mars 2015 que les sources de combustion liées au chauffage domestique. Les contributions régionales des sources évaporatives et industrielles ont également été déconvoluées de leurs contributions locales ce qui a souligné l'importance de leurs contributions régionales. Néanmoins, au regard des résultats obtenus sur une base annuelle, il s'est avéré difficile de déconvoluer l'influence de déterminants, ce qui peut apporter des difficultés d'interprétation dans les variations saisonnières/interannuelles, alors que des interprétations plus claires ont pu être faites des résultats obtenus lors du mois de Mars ([chapitre III](#)). A titre d'exemple, en automne 2015, les masses d'air provenant du sud-ouest de l'Asie étaient cinq fois plus enrichies en sources évaporatives que les masses d'air provenant du nord-ouest de l'Asie mais elles n'ont été observées que 11 % du temps alors que les masses d'air provenant du nord-ouest de l'Asie ont été observés de l'ordre de 51 % du temps et ont sans doute plus influencées les concentrations en COV observées en cette saison.

Sur le plan expérimental, l'apport d'espèces oxygénées dans la base d'observations n'a pas eu d'impact notable sur l'identification des sources biogéniques (contrôlées par les émissions de monoterpènes) et anthropiques. Cependant, ils ont permis d'identifier une source biogénique additionnelle (contrôlée par les émissions d'isoprène) et leurs fortes contributions à ce facteur permettent de nuancer quant à la contribution des sources locales aux concentrations en COV observées sur ce site de mesure.

CONCLUSION GENERALE :

Les déterminants de la variabilité des COV en région méditerranéenne orientale

Cette dernière partie du manuscrit reporte les résultats scientifiques les plus importants obtenus dans le cadre de ce travail de thèse.

L'ambition de ce travail de thèse est d'apporter une meilleure caractérisation des déterminants de la concentration en polluants organiques gazeux en région méditerranéenne orientale. A partir d'observations, nous avons tenté de répondre aux questions scientifiques suivantes :

- Quels sont les origines et les déterminants influençant les concentrations en polluants organiques gazeux en région méditerranéenne orientale aux différentes échelles de temps (de la journée à l'année) ?
- Quelle est la contribution de ces polluants gazeux à former des polluants secondaires ?

Dans ce contexte, cette thèse propose la caractérisation expérimentale des concentrations en COV sur un site méditerranéen chypriote récepteur de la pollution à l'échelle régionale à travers deux campagnes de mesures s'inscrivant dans le programme ChArMEx. La stratégie expérimentale développée pour répondre aux objectifs de ce travail a été décrite dans le **chapitre II** et a conjugué mesures sur le terrain (par le déploiement de chaînes analytiques mobiles) et analyses en laboratoire (par le prélèvement d'échantillons d'air sur le terrain et des analyses à posteriori en laboratoire) de composés organiques gazeux et associées aux mesures de la phase particulaire réalisées par d'autres équipes. Le choix des COV mesurés dans le cadre de ces travaux de thèse a été motivé par les objectifs identifiés. Nous avons sélectionné des composés traceurs de sources variées qui ont été observées sur des sites ruraux ou d'observation de pollution de fond. Ces COV ont des temps de vie atmosphériques variés pour caractériser à la fois des sources locales et plus éloignées. Les espèces d'intérêt comportent également des COV présentant d'importants potentiels de formation d'AOS. Une vingtaine de COV primaires, des traceurs de sources variées anthropiques et biogéniques, ont été mesurés par deux chaînes GC-FID dans le cadre de la campagne d'observation réalisée de Janvier 2015 à Février 2016.

CONCLUSION GENERALE :

Le déploiement d'instruments analytiques complémentaires aux GC-FID (i. e., un PTR-MS et des prélèvements sur deux types de cartouches analysées à posteriori par un HLPC-UV ou un ATD-GC-FID) a permis de mesurer plus de 60 COV, comprenant entre autres des composés oxygénés et biogéniques et des COV-I (des alcanes lourds), dans le cadre d'une campagne intensive de Mars 2015.

Pour chacune des cinq techniques de mesure, un programme d'assurance qualité appuie la validation des bases de données et a été décrit dans le **chapitre II**. Cette démarche analytique nous a assuré d'obtenir une bonne robustesse des jeux de données collectés lors des deux campagnes terrain. La richesse des bases de données acquises a ouvert la voie à l'utilisation d'un grand nombre de méthodologies et d'outils de traitements de données, présentés dans le **chapitre III** de ce manuscrit, et dont les résultats scientifiques qui en résultent ont été décrits dans les **chapitres III à V**. Mes travaux de thèse ont ainsi été articulés en **trois grands axes** :

(1) Identification des déterminants de la variabilité des COV au cours d'un mois d'observations

La campagne intensive menée en Mars 2015 sur un site de fond chypriote, a été une occasion unique de donner un aperçu des origines et du devenir des COV en région méditerranéenne orientale (**chapitre III**). Des mesures en temps réel d'un grand nombre de COV, comprenant des alcanes, des alcènes, des alcynes, des composés aromatiques et des COVO, ont permis d'évaluer les concentrations en COV dans l'air ambiant, d'améliorer notre compréhension de leurs principales sources dans la région, en décrivant leurs variabilités et leurs origines géographiques potentielles. La résolution temporelle très fine obtenue permet de mieux appréhender les phénomènes physiques et chimiques, auxquels sont sujets les composants. L'analyse factorielle (PMF) a permis d'identifier six sources majeures impactant les concentrations en COV observées à la station : **deux facteurs biogéniques**, trois facteurs anthropiques (**source de combustion locale**, **sources évaporatives locale/régionale**, **sources évaporatives et industrielles locale/régional**) et un facteur attribué à la **pollution de fond régionale**. Une des deux sources biogéniques ainsi que la pollution de fond régional sont les sources ayant contribué à hauteur de 79 % aux teneurs en COV observés à la station CAO en Mars 2015. Pour étudier la variabilité et l'origine de ces facteurs, nous avons fondé nos observations sur leurs variabilités journalières et sur les analyses des secteurs de vent et de l'origine des masses d'air.

La campagne intensive a eu lieu en fin de saison hivernale/début de printemps. En cette période de l'année, les faibles **concentrations en radicaux OH** sont propices à l'accumulation des polluants qui ne sont pas dégradés aussi rapidement qu'en saison estivale. En outre, la **hauteur de la couche limite** est significativement plus faible en cette période favorisant ainsi l'accumulation relative de composés.

CONCLUSION GENERALE :

Quinze COV anthropiques primaires ont été mesurés en continu et représentaient 49 % de la masse totale de COV observée à la station de mesure. Ces COV étaient majoritairement constitués d'**espèces à longue durée de vie** (éthane, propane, et acétylène). De plus, les COV anthropiques présentaient des concentrations plus élevées sous l'**influence des masses d'air continentales** (provenant de l'Asie occidentale), ce qui indique que le transport à longue distance a grandement contribué à leurs concentrations. La **pollution de fond régionale** et les **sources évaporatives** ont majoritairement influencées les concentrations en ces COV anthropiques, voire leurs variabilités. Les contributions de la pollution de fond régionale étaient relativement stables quelle que soit l'origine des masses d'air continentales (i. e. régions méditerranéennes orientale et occidentale). En revanche, les masses d'air provenant du sud-ouest de l'Asie conduisaient à des contributions plus importantes de **sources évaporatives** en comparaison avec les contributions des autres masses d'air continentales.

Neuf COVB primaires ont été identifiés et quantifiés, et ont contribué à hauteur de 5 % à la concentration totale en COV observée à la station de mesure en Mars 2015. Les COVB étaient majoritairement composés de monoterpènes, notamment d' **α - β -pinènes** (67 % de la concentration totale en monoterpènes). Des concentrations élevées en monoterpènes ont été **observées épisodiquement** en cette période (fin hiver – début printemps) (e. g. des concentrations en α -pinène allant jusqu'à $11,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) notamment les jours où les **températures** étaient **les plus élevées** (i. e., 8-10 Mars 2015). En outre, l'isoprène et l' α -pinène ont montré des **profils journaliers bien distincts** (concentrations maximales observées de jour pour l'isoprène et de nuit pour l' α -pinène), suggérant qu'ils ne sont pas émis par les mêmes sources biogéniques. La variabilité nocturne de concentrations en monoterpènes a été attribuée aux émissions nocturnes de monoterpènes par les plantes disposant d'organes de stockage (tels que les pins), à l'advection de masses d'air enrichies en émissions biogéniques (forêts de pins et de chênes) la nuit, et à la hauteur de la couche limite. La variabilité diurne des concentrations en isoprène observée dépendait typiquement des paramètres environnementaux (température et rayonnement solaire). Compte tenu de ces différents déterminants et d'une variabilité contrastée, le modèle PMF a attribué deux facteurs aux **sources biogéniques**. Le premier de ces facteurs est contrôlé par les émissions des pinènes et le second par celles de l'isoprène. Ils ont montré des variations journalières contrastées (contributions maximales de nuit vs. de jour) et des origines distinctes (forêts de pins et de chênes vs. garrigues). Nous nous sommes également intéressés aux déterminants contrôlant la variabilité des émissions de COVB dans le **chapitre IV** qui se sont avérés être la température ambiante, les précipitations et l'humidité relative.

Les concentrations élevées en **COVO à longue durée de vie** (allant jusqu'à $12,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le méthanol et jusqu'à $6,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour l'acétone) dominaient largement le bilan des COV. Les COVO ont montré des **origines biogéniques et anthropiques dans des proportions variables**. Ils peuvent être émis par des sources primaires (principalement biogéniques) et peuvent être produits par des sources secondaires liées à l'oxydation des COV anthropiques et biogéniques, ce qui rend plus difficile

CONCLUSION GENERALE :

l'évaluation directe de leurs origines. L'analyse factorielle a montré que les concentrations en COVO étaient majoritairement expliquées par la **source biogénique locale** contrôlée par les émissions d'isoprène et ils se sont avérés être majoritairement **d'origine primaire (chapitre IV)** et non d'origines secondaires. La **pollution de fond régionale** contribue également aux concentrations en acétone et en MEK.

(2) Evolution saisonnière et interannuelle des déterminants de la variabilité des COV

Dix-huit COV primaires d'origines anthropiques ou biogéniques ont été mesurés de Janvier 2015 à Février 2016. Les variations annuelle et saisonnière de leurs concentrations ont été étudiées dans le **chapitre V** de ce manuscrit afin d'évaluer l'évolution de leurs déterminants. Une attention particulière a été portée sur l'identification et l'évaluation des contributions respectives des différentes sources potentielles de COV. Une analyse factorielle (PMF) a ainsi été conduite pour mieux identifier des signatures de sources, contribuant aux concentrations mesurées sur le site récepteur, qui sont représentatives de profils d'émissions locaux ou âgés, suivant la même démarche que celle reportée dans le **chapitre III**. La solution PMF sélectionnée a permis de distribuer les COV d'intérêt dans sept différentes sources ; un facteur attribué aux sources biogéniques, quatre facteurs anthropiques (**une source de combustion**, les **sources évaporatives**, les **sources évaporatives et industrielles** et **une source industrielle locale**) et deux facteurs majoritairement constitués de COV anthropiques à longue durée de vie (l'un de ces facteurs a été attribué à la **pollution de fond régionale** et le second à des **sources de combustion liées au chauffage domestique**). La pollution de fond régional, les sources de combustion liées au chauffage domestique et les sources évaporatives sont les sources ayant contribué à hauteur de 69 % aux concentrations en COV observées à la station CAO lors de l'année d'étude.

Trois composés biogéniques ont été mesurés (isoprène et α - β -pinènes). Nous avons observé des **concentrations élevées en ces COVB en période estivale**. L'isoprène et l' α -pinène ont de nouveau montré des **profils journaliers bien distincts** (concentrations maximales observées de jour pour l'isoprène et de nuit pour l' α -pinène), confirmant qu'ils ne sont pas émis par les mêmes sources biogéniques. Les émissions se sont avérées être **dépendantes des mêmes déterminants identifiés** en Mars 2015 (paramètres environnementaux : température, rayonnement solaire et humidité relative). Les concentrations en monoterpènes sont également liées à **la prévalence des vents du sud pendant la nuit** (adveçant des masses d'air enrichies en émissions biogéniques du fait de leur passage par des forêts de pins et de chênes), quelle que soit la saison de l'année d'étude, et aux phénomènes de diffusion.

Les concentrations en composés anthropiques se sont avérées être **plus importantes en hiver**, notamment dues à l'action combinée des **sources**, des **dynamiques atmosphériques** et des **conditions**

CONCLUSION GENERALE :

de réactivité. L'étude de la variabilité saisonnière des sources a mis en évidence que les principaux déterminants qui ont gouverné la variabilité des concentrations de COV anthropiques étaient des **paramètres externes**, i. e. les phénomènes de dispersion (origines des masses d'air), d'accumulation (hauteur de couche limite et vitesse de vent) ou de déplétion des polluants (en lien avec la capacité oxydante de l'environnement en fonction des saisons). En été, les concentrations en COV anthropiques observées à la station de mesure sont majoritairement expliquées par la **pollution de fond régionale**, i. e. des sources éloignées advectées par des masses d'air continentales âgées. En hiver, les **sources de combustion liées au chauffage domestique** et les **sources évaporatives** contribuent également aux concentrations en COV anthropiques et les paramètres qui régissaient leur variabilité étaient l'**intensité de leurs émissions**, l'enrichissement en ces sources par les masses d'air continentales advectées ainsi que l'**occurrence de ces masses d'air**.

(3) Rôle des COV dans la formation d'AOS

Bénéficiant de mesures d'aérosols organiques en temps réel mesurées par l'ACSM en Mars 2015, un **parallèle entre les compositions des phases organique particulaire et gazeuse** a été réalisé dans le **chapitre III** afin de mettre en évidence la relation entre ces deux phases. Les mesures d'aérosol organique (NR-PM1 OA) ont été distribuées au sein de trois facteurs : HOA, SV-OOA et LV-OOA. L'**OA d'origine secondaire** a contribué à hauteur de 88 % aux concentrations d'OA et était majoritairement composé de LV-OOA (molécules très oxydées, i. e., très âgées photo-chimiquement – 56 %). La variabilité diurne de **SV-OOA** a semblé être influencée par les **contributions biogéniques** locales tandis que celle du facteur **LV-OOA** semblait être liée à celle de la **pollution de fond régionale**. Les concentrations en OA les plus élevées (8-10 Mars) ont été observées lorsque la station était sous l'**influence de masses d'air provenant du sud-ouest de l'Asie**. Cet évènement anthropique intense est potentiellement associé au transport de masses d'air provenant des côtes sud de la Turquie et qui ont été enrichies en SV-OOA (molécules oxydées fraîchement formées) mais aussi en sources anthropiques de COV. Cet évènement s'est également produit lors de **jours sous forte influence biogénique** menant à une augmentation des contributions des sources biogéniques de COV, en raison des températures favorables. La fraction organique des aérosols au cours du mois de Mars 2015 a ainsi résulté de la **combinaison de sources biogéniques et anthropiques dans des proportions variables**.

Sur la base d'observations de la distribution granulométrique réalisée avec un DMPS et des concentrations totales en particules supérieures à 1 nm de diamètre mesurées par PSM, des évènements de formation de nouvelles particules (NPF) se sont fréquemment produits en Mars 2015 (14 jours sur 20 - **chapitre IV**). Les concentrations élevées en **H₂SO₄** couplées à des concentrations élevées en **COVB** semblent être l'une des conditions les plus favorables à l'observation de NPF à la station CAO en Mars 2015 et ont caractérisé les **évènements NPF d'origines mixtes** (anthropique et biogénique). Des taux de formation et de croissance de particules relativement élevés ont été associés

CONCLUSION GENERALE :

aux jours d'événements NPF d'origines mixtes, suggérant une formation intense de particules et une croissance rapide. Lors de ces événements, la nucléation a pu être induite par la combinaison de concentrations élevées en H_2SO_4 et en isoprène, à des conditions météorologiques favorables (température élevée, rayonnement solaire intense et humidité relative faible) et à un faible CS, menant à une augmentation des concentrations en aérosols organiques secondaires. Les COVB ont également pu contribuer à la **croissance des aérosols** en se condensant sur des particules préexistantes. Des concentrations élevées en COVB ont été observées durant les nuits succédant les événements NPF d'origines mixtes, en accord avec les variations de CS, ce qui a induit à une augmentation significative des concentrations en SV-OOA (molécules peu oxydées).

PERSPECTIVES SCIENTIFIQUES :

Finally, these thesis works open the way to new research perspectives, which aim to provide a more complete vision of our study of COV characterization, of their sources and of their evolution, in the eastern Mediterranean region.

(1) Etude des déterminants de la variabilité des COV en région méditerranéenne orientale

In the short term, we envisage to deepen the influence of long-distance transport on the variability of COV concentrations on an annual basis by performing a statistical analysis of back-trajectories of air masses (CF). It will be to identify potential emission zones at the origin of the concentrations observed on our site over the course of the study year.

(2) Etude des déterminants de la variabilité des COV en région méditerranéenne

COV were measured between 2012 and 2014 at the Cap Corse station, a representative site of pollution impacting the eastern Mediterranean region and their concentrations were compared to those we obtained at the CAO station between January 2015 and February 2016 (**chapter V**). Anthropogenic COV concentrations measured in Cyprus were in the same ranges as those measured at Cap Corse, with the exception of ethane, propane and n-butane which showed higher concentrations during our observation campaign.

Our results obtained in March 2015 were also compared to those reported by [Michoud et al., 2017](#) obtained during the intensive campaign in summer 2013 at Cap Corse (**chapter III**). The specificity of the eastern basin was thus discussed. [Michoud et al., 2017](#) performed a factorial analysis (PMF) of a database consisting of 42 COV, including primary anthropogenic and biogenic COV and COVO. Despite different reactivity conditions (March vs. July/August), in both cases, the factors attributed to anthropogenic sources were separated according to the lifetime of the compounds, suggesting a homogeneous phenomenon in the eastern basin. A factor, mainly composed of long-lived species (e.g., ethane, methanol and acetone) was also attributed to the background pollution.

régionale, et ses contributions ont été influencées par des sources distantes. A Chypre, la pollution de fond régionale a plus fortement contribué aux concentrations en COV (à hauteur de 36 %) qu'au Cap Corse (16-17 %). Au Cap Corse, un seul facteur a été attribué aux sources biogéniques primaires, contrairement aux deux sources identifiées à Chypre. Il expliquait à la fois l'isoprène et les monoterpènes et a montré des contributions plus élevées en journée. Les sources biogéniques primaires ont montré de plus fortes contributions aux concentrations en COV observées à Chypre (à hauteur de 36 %) qu'au Cap Corse (20 %). Les concentrations en composés oxygénés ont été expliquées différemment par les deux études. Les sources secondaires de COVO ont été clairement définies par [Michoud et al., 2017](#) alors que nous avons pu constater que les sources biogéniques ont majoritairement contribué aux concentrations en COVO à Chypre.

En conséquence, l'effort sera porté tout d'abord sur les comparaisons des concentrations en COV et de leurs déterminants impactant les régions orientale et occidentale méditerranéennes. Nous envisageons donc d'effectuer une analyse factorielle des résultats obtenus au Cap Corse entre 2012 et 2014. Bénéficiant de la composition des aérosols organiques en temps réel mesurée par un ACSM lors des deux campagnes d'observation, nous pourrions également réaliser un parallèle entre les compositions des phases organiques particulaire et gazeuse.

(3) Stratégie de mesure des COV sur site de fond méditerranéen

La stratégie d'observation de COV sur un site de fond méditerranéen a également été discutée dans le **chapitre V**. Les analyses réalisées dans ces travaux ont permis de distinguer les espèces pertinentes pour une mesure en site de fond.

Sur le plan temporel, les résultats obtenus lors du mois de Mars étaient représentatifs, dans l'ensemble, à ceux obtenus sur une base annuelle (en termes de profils de source, variabilité, et contributions). Les résultats obtenus sur une base annuelle ont en plus permis de déconvoluer les sources de combustion liées au chauffage domestique de la pollution de fond régionale. Les contributions régionales des sources évaporatives et industrielles ont également été déconvoluées de leurs contributions locales ce qui a souligné l'importance de leurs contributions régionales. Néanmoins, au regard des résultats obtenus sur une base annuelle, il s'est avéré difficile de déconvoluer l'influence de ces déterminants, ce qui peut apporter des difficultés d'interprétation dans les variations saisonnières/interannuelles, alors que des interprétations plus claires ont pu être faites des résultats obtenus lors du mois de Mars. Une alternative pourrait être de réaliser des campagnes d'une durée plus courte (de l'ordre du mois) en période hivernale sur plusieurs années successives pour étudier les variations interannuelles des concentrations en COV impactant la région méditerranéenne. Ayant connaissance des sources majoritaires impactant les concentrations en COV à ce site de fond, il pourrait être utile de contraindre les futures analyses factorielles. Concernant les

futures campagnes d'observation, il serait important d'adopter les mêmes protocoles de collecte de données et de traitement.

Sur le plan expérimental, l'apport d'espèces oxygénées dans la base d'observations n'a pas eu d'impact notable sur l'identification des sources biogéniques (contrôlées par les émissions de monoterpènes) et anthropiques. Cependant, ils ont permis d'identifier une source biogénique additionnelle (contrôlée par les émissions d'isoprène) et leurs fortes contributions à ce facteur permettent de nuancer quant à la contribution des sources locales aux concentrations en COV observées sur ce site de mesure. La mesure de COVO en période estivale, pourrait également permettre de mieux caractériser l'apport des sources secondaires (anthropiques et biogéniques) et éventuellement de mieux statuer concernant les variations d'intensité saisonnières des émissions anthropiques. La liste des COVO à mesurer pourrait être plus exhaustive, en prenant en compte, par exemple, des acides organiques (acides formique et acétique) ou l'éthanol ([Michoud et al., 2017](#); [Seco et al., 2013](#)).

La liste des COVB mesurés dans ces travaux de thèse n'est également pas exhaustive, les perspectives futures devraient se concentrer en particulier sur les mesures des produits d'oxydation des COVB (telles que la pinonaldéhyde et la nopinone) et des sesquiterpènes qui sont très réactifs et d'intérêt pour l'étude des NPF.

Les mesures en mode off-line de composés gazeux de faible volatilité ont mis en évidence leurs faibles concentrations ambiantes en ce site de pollution de fond. La résolution temporelle de leurs mesures (3 heures) n'était pas idéale pour bien caractériser leurs variabilités. Malgré leur rôle important en tant que précurseurs d'AOS ([Ait-Helal, 2013](#)), les études concernant les COV-I et leur impact sur la formation d'AOS à partir d'observations sur le terrain sont encore parcellaires. Ces composés restent très peu mesurés, notamment en phase gazeuse, du fait qu'ils peuvent se partager entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Afin de renseigner plus finement ces composés, il faudrait alors développer leurs méthodes de prélèvements et affiner la résolution temporelle de leurs mesures.

Pour finir, des campagnes de mesures simultanées sur plusieurs sites récepteurs de pollution de fond, telles que la station CAO et celle du Cap Corse, impactant la région méditerranéenne pourraient également fournir des informations essentielles quant aux déterminants qui gouvernent la pollution atmosphérique gazeuse sur l'ensemble de la région méditerranéenne appuyées notamment par une analyse factorielle multi-sites. Il serait également important d'adopter les mêmes protocoles de collecte et de traitement de données.

(4) Rôle des COV dans la formation de nouvelles particules

Les différentes caractéristiques des événements NPF (fréquence, intensité, durée, etc.) peuvent être influencées par les variables météorologiques (température, humidité relative et rayonnement solaire) (Birmili et al., 2003; Sihto et al., 2006), mais aussi par la disponibilité des précurseurs gazeux, tant par leur nature que par leur quantité. Il serait intéressant de poursuivre les mesures à la fois de la phase gazeuse et de la phase particulaire à la station CAO sur de plus longues périodes pour mieux estimer la fréquence des événements de FNP et confirmer les résultats obtenus à la station.

Des mesures de radicaux, notamment des radicaux hydroxyles pourraient permettre de caractériser les oxydants susceptibles de réagir avec les COVB précurseurs d'AOS. De même, des mesures de radicaux peroxydes semblent essentielles pour identifier les voies réactionnelles principales des monoterpènes, que ce soit avec le radical OH ou avec l'ozone. Enfin, la mesure de réactivité OH serait intéressante pour faire une évaluation de la charge totale en espèces réactives gazeuses.

De nombreuses questions subsistent, parmi lesquelles l'identité des précurseurs gazeux impliqués dans les processus de nucléation et de croissance. En effet, même si nous avons apporté, à partir de mesures de la composition chimique de la phase gazeuse, des indices concernant l'implication d'espèces chimiques (COVB, H₂SO₄), c'est la mesure directe de la composition chimique des embryons qui pourrait nous permettre de réellement connaître les précurseurs gazeux de la nucléation, et éventuellement les mécanismes de formation initiale des embryons. Une instrumentation en perpétuel développement permet d'approcher de plus en plus cette information pour les embryons chargés (tel que l'API-ToF (Atmospheric pressure interface – Time of Flight)).

D'une manière générale, il est nécessaire dans le futur de poursuivre l'installation de stations dans des environnements variés permettant des mesures sur le long terme afin de pouvoir, comme nous l'avons fait ici, détecter les particularités du processus de NPF propres à chaque environnement, et également identifier les caractéristiques communes du processus.

En outre, les bases de données constituées dans le cadre de cette thèse seront susceptibles d'aider à la modélisation des impacts des COV sur l'AOS et sur l'ozone.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES:

- ACTRIS** Measurement Guidelines VOC, **2014**. WP4-NA4: Trace gases networking: Volatile organic carbon and nitrogen oxides Deliverable D4.9: Final SOPs for VOCs measurements.
- Ahlberg**, E., Falk, J., Eriksson, A., Holst, T., Brune, W.H., Kristensson, A., Roldin, P., Svenningsson, B., **2017**. Secondary organic aerosol from VOC mixtures in an oxidation flow reactor. *Atmos. Environ.* 161, 210–220. doi:10.1016/j.atmosenv.2017.05.005
- Ait-Helal**, W., **2013**. Les Composés Organiques Gazeux en périphérie de deux Mégapoles, Paris et Los Angeles : Sources, Variabilité et Impact sur L'Aérosols Organique Secondaire. Université Lille 1, Lille.
- Ait-Helal**, W., Borbon, A., Sauvage, S., de Gouw, J.A., Colomb, A., Gros, V., Freutel, F., Crippa, M., Afif, C., Baltensperger, U., Beekmann, M., Doussin, J.-F., Durand-Jolibois, R., Fronval, I., Grand, N., Leonardis, T., Lopez, M., Michoud, V., Miet, K., Perrier, S., Prévôt, A.S.H., Schneider, J., Siour, G., Zapf, P., Locoge, N., **2014**. Volatile and intermediate volatility organic compounds in suburban Paris: variability, origin and importance for SOA formation. *Atmos Chem Phys* 14, 10439–10464. doi:10.5194/acp-14-10439-2014
- Allan**, J.D., Delia, A.E., Coe, H., Bower, K.N., Alfarra, M.R., Jimenez, J.L., Middlebrook, A.M., Drewnick, F., Onasch, T.B., Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., **2004**. A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data. *J. Aerosol Sci.* 35, 909–922. doi:10.1016/j.jaerosci.2004.02.007
- ALLPLAN GmbH**, **2013**. Energy Efficiency Finance, Task 1 Energy Efficiency Potential, Country Report: Turkey. Vienna.
- Almeida**, J., Schobesberger, S., Kurten, A., Ortega, I.K., Kupiainen-Maatta, O., Praplan, A.P., Adamov, A., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Dommen, J., Donahue, N.M., Downard, A., Dunne, E., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R.C., Franchin, A., Guida, R., Hakala, J., Hansel, A., Heinritzi, M., Henschel, H., Jokinen, T., Junninen, H., Kajos, M., Kangasluoma, J., Keskinen, H., Kupc, A., Kurten, T., Kvashin, A.N., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Leiminger, M., Leppa, J., Loukonen, V., Makhmutov, V., Mathot, S., McGrath, M.J., Nieminen, T., Olenius, T., Onnela, A., Petaja, T., Riccobono, F., Riipinen, I., Rissanen, M., Rondo, L., Ruuskanen, T., Santos, F.D., Sarnela, N., Schallhart, S., Schnitzhofer, R., Seinfeld, J.H., Simon, M., Sipila, M., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tome, A., Trostl, J., Tsagkogeorgas, G., Vaattovaara, P., Viisanen, Y., Virtanen, A., Virtala, A., Wagner, P.E., Weingartner, E., Wex, H., Williamson, C., Wimmer, D., Ye, P., Yli-Juuti, T., Carslaw, K.S., Kulmala, M., Curtius, J., Baltensperger, U., Worsnop, D.R., Vehkamäki, H., Kirkby, J., **2013**. Molecular understanding of sulphuric acid-amine particle nucleation in the atmosphere. *Nature* 502, 359–363.
- Alves**, C.A., Gonçalves, C., Pio, C.A., Mirante, F., Caseiro, A., Tarelho, L., Freitas, M.C., Viegas, D.X., **2010**. Smoke emissions from biomass burning in a Mediterranean shrubland. *Atmos. Environ.* 44, 3024–3033. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.05.010
- Ammann**, C., Spirig, C., Neftel, A., Steinbacher, M., Komenda, M., Schaub, A., **2004**. Application of PTR-MS for measurements of biogenic VOC in a deciduous forest. *Proton Transf. React. Mass Spectrom.* 239, 87–101. doi:10.1016/j.ijms.2004.08.012
- Anderson**, L.G., Lanning, J.A., Barrell, R., Miyagishima, J., Jones, R.H., Wolfe, P., **1996**. Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde: An analysis of Denver's ambient concentration data. *WMA Int. Spec. Conf. Reg. Photochem. Meas. Model.* 30, 2113–2123. doi:10.1016/1352-2310(95)00175-1
- Ashbaugh**, L.L., Malm, W.C., Sadeh, W.Z., **1985**. A residence time probability analysis of sulfur concentrations at grand Canyon National Park. *Atmospheric Environ.* **1967** 19, 1263–1270. doi:10.1016/0004-6981(85)90256-2
- Atkinson**, R., **2007**. Rate constants for the atmospheric reactions of alkoxy radicals: An updated estimation method. *Atmos. Environ.* 41, 8468–8485. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.07.002
- Atkinson**, R., **2000**. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmos. Environ.* 34, 2063–2101. doi:10.1016/S1352-2310(99)00460-4
- Atkinson**, R., Arey, J., **2003a**. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chem. Rev.* 103, 4605–4638. doi:10.1021/cr0206420

- Atkinson, R., Arey, J., 2003b.** Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. 1997 South. Calif. Ozone Study SCOS97-NARSTO Dedic. Mem. Dr Glen Cass 1947-2001 37, Supplement 2, 197–219. doi:10.1016/S1352-2310(03)00391-1
- Aumont, B., Szopa, S., Madronich, S., 2005.** Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach. *Atmos Chem Phys* 5, 2497–2517. doi:10.5194/acp-5-2497-2005
- Aydin, Y., Yaman, B., Koca, H., Altioek, H., Dumanoglu, Y., Kara, M., Bayram, A., Tolunay, D., Odabasi, M., Elbir, T., 2014a.** Comparison of biogenic volatile organic compound emissions from broad leaved and coniferous trees in Turkey. *WIT Trans. Ecol. Environ.* 181, 647–658.
- Aydin, Y.M., Yaman, B., Koca, H., Dasdemir, O., Kara, M., Altioek, H., Dumanoglu, Y., Bayram, A., Tolunay, D., Odabasi, M., Elbir, T., 2014b.** Biogenic volatile organic compound (BVOC) emissions from forested areas in Turkey: Determination of specific emission rates for thirty-one tree species. *Sci. Total Environ.* 490, 239–253. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.04.132
- Badol, C., 2005.** Caractérisation des Composés Organiques Volatils dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle : de l'identification à la contribution des sources. Université Lille 1.
- Badol, C., Locoge, N., Galloo, J.-C., 2008a.** 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. *Sci. Total Environ.* 389, 429–440. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.09.002
- Badol, C., Locoge, N., Galloo, J.-C., 2008b.** 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. *Sci. Total Environ.* 389, 429–440. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.09.002
- Baudic, A., Gros, V., Sauvage, S., Locoge, N., Sanchez, O., Sarda-Estève, R., Kalogridis, C., Petit, J.-E., Bonnaire, N., Baisnée, D., Favez, O., Albinet, A., Sciare, J., Bonsang, B., 2016.** Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France). *Atmos Chem Phys* 16, 11961–11989. doi:10.5194/acp-16-11961-2016
- Bergamo, A., Tafuro, A.M., Kinne, S., De Tomasi, F., Perrone, M.R., 2008.** Monthly-averaged anthropogenic aerosol direct radiative forcing over the Mediterranean based on AERONET aerosol properties. *Atmos Chem Phys* 8, 6995–7014. doi:10.5194/acp-8-6995-2008
- Birmili, W., Berresheim, H., Plass-Dülmer, C., Elste, T., Gilge, S., Wiedensohler, A., Uhrner, U., 2003.** The Hohenpeissenberg aerosol formation experiment (HAFEX): a long-term study including size-resolved aerosol, H₂SO₄, OH, and monoterpenes measurements. *Atmos Chem Phys* 3, 361–376. doi:10.5194/acp-3-361-2003
- Blake, R.S., Monks, P.S., Ellis, A.M., 2009.** Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry. *Chem. Rev.* 109, 861–896. doi:10.1021/cr800364q
- Blifford, I.H., Meeker, G.O., 1967.** A factor analysis model of large scale pollution. *Atmospheric Environ.* 1967 1, 147–157. doi:10.1016/0004-6981(67)90042-X
- Bon, D.M., Ulbrich, I.M., de Gouw, J.A., Warneke, C., Kuster, W.C., Alexander, M.L., Baker, A., Beyersdorf, A.J., Blake, D., Fall, R., Jimenez, J.L., Herndon, S.C., Huey, L.G., Knighton, W.B., Ortega, J., Springston, S., Vargas, O., 2011.** Measurements of volatile organic compounds at a suburban ground site (T1) in Mexico City during the MILAGRO 2006 campaign: measurement comparison, emission ratios, and source attribution. *Atmos Chem Phys* 11, 2399–2421. doi:10.5194/acp-11-2399-2011
- Bonn, B., Bourtsoukidis, E., Sun, T.S., Bingemer, H., Rondo, L., Javed, U., Li, J., Axinte, R., Li, X., Brauers, T., Sonderfeld, H., Koppmann, R., Sogachev, A., Jacobi, S., Spracklen, D.V., 2014.** The link between atmospheric radicals and newly formed particles at a spruce forest site in Germany. *Atmos Chem Phys* 14, 10823–10843. doi:10.5194/acp-14-10823-2014
- Borbon, A., Locoge, N., Veillerot, M., Galloo, J.C., Guillermo, R., 2002.** Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources. *Sci. Total Environ.* 292, 177–191. doi:10.1016/S0048-9697(01)01106-8
- Bougiatioti, A., Stavroulas, I., Kostenidou, E., Zarpas, P., Theodosi, C., Kouvarakis, G., Canonaco, F., Prévôt, A.S.H., Nenes, A., Pandis, S.N., Mihalopoulos, N., 2014.** Processing of biomass-

- burning aerosol in the eastern Mediterranean during summertime. *Atmos Chem Phys* 14, 4793–4807. doi:10.5194/acp-14-4793-2014
- Bouvier-Brown, N.C., Goldstein, A.H., Gilman, J.B., Kuster, W.C., de Gouw, J.A., 2009.** In-situ ambient quantification of monoterpenes, sesquiterpenes, and related oxygenated compounds during BEARPEX 2007: implications for gas- and particle-phase chemistry. *Atmos Chem Phys* 9, 5505–5518. doi:10.5194/acp-9-5505-2009
- Boy, M., Kulmala, M., 2002.** Nucleation events in the continental boundary layer: Influence of physical and meteorological parameters. *Atmospheric Chem. Phys.* 2, 1–16.
- Boy, M., Rannik, Ü., Lehtinen, K.E.J., Tarvainen, V., Hakola, H., Kulmala, M., 2003.** Nucleation events in the continental boundary layer: Long-term statistical analyses of aerosol relevant characteristics. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 108, n/a-n/a. doi:10.1029/2003JD003838
- Bressi, M., Sciare, J., Ghersi, V., Mihalopoulos, N., Petit, J.-E., Nicolas, J.B., Moukhtar, S., Rosso, A., Féron, A., Bonnaire, N., Poulakis, E., Theodosi, C., 2014.** Sources and geographical origins of fine aerosols in Paris (France). *Atmos Chem Phys* 14, 8813–8839. doi:10.5194/acp-14-8813-2014
- Brilli, F., Gioli, B., Ciccioli, P., Zona, D., Loreto, F., Janssens, I.A., Ceulemans, R., 2014.** Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometric (PTR-TOF-MS) determination of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a biomass fire developed under stable nocturnal conditions. *Atmos. Environ.* 97, 54–67. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.08.007
- Brilli, F., Ruuskanen, T.M., Schnitzhofer, R., Müller, M., Breitenlechner, M., Bittner, V., Wohlfahrt, G., Loreto, F., Hansel, A., 2011.** Detection of Plant Volatiles after Leaf Wounding and Darkening by Proton Transfer Reaction “Time-of-Flight” Mass Spectrometry (PTR-TOF). *PLOS ONE* 6, e20419. doi:10.1371/journal.pone.0020419
- Brown, S.G., Eberly, S., Paatero, P., Norris, G.A., 2015.** Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results. *Sci. Total Environ.* 518–519, 626–635. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.01.022
- Brown, S.G., Frankel, A., Hafner, H.R., 2007.** Source apportionment of VOCs in the Los Angeles area using positive matrix factorization. *Atmos. Environ.* 41, 227–237. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.08.021
- Brunekreef, B., Holgate, S.T., 2002.** Air pollution and health. *The Lancet* 360, 1233–1242. doi:10.1016/S0140-6736(02)11274-8
- Buzcu, B., Fraser, M.P., 2006.** Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX. *Atmos. Environ.* 40, 2385–2400. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.12.020
- Camredon, M., Aumont, B., 2007.** I - L’ozone troposphérique : production/consommation et régimes chimiques. *Pollut. Atmos.* 193, 51–60.
- Carlton, A.G., Pinder, R.W., Bhave, P.V., Pouliot, G.A., 2010.** To What Extent Can Biogenic SOA be Controlled? *Environ. Sci. Technol.* 44, 3376–3380. doi:10.1021/es903506b
- Cavalli, F., Facchini, M., Decesari, S., Emblico, L., Mircea, M., Jensen, N., Fuzzi, S., 2006.** Size-segregated aerosol chemical composition at a boreal site in southern Finland, during the QUEST project. *Atmospheric Chem. Phys.* 6, 993–1002.
- Cerqueira, M.A., Pio, C.A., Gomes, P.A., Matos, J.S., Nunes, T.V., 2003.** Volatile organic compounds in rural atmospheres of central Portugal. *Sci. Total Environ.* 313, 49–60. doi:10.1016/S0048-9697(03)00250-X
- Charron, A., Plaisance, H., Sauvage, S., Coddeville, P., Galloo, J.-C., Guillermo, R., 2000.** A study of the source–receptor relationships influencing the acidity of precipitation collected at a rural site in France. *Atmos. Environ.* 34, 3665–3674. doi:10.1016/S1352-2310(00)00096-0
- Chen, T.-M., Kuschner, W.G., Gokhale, J., Shofer, S., 2007.** Outdoor Air Pollution: Ozone Health Effects. *Am. J. Med. Sci.* 333, 244–248. doi:10.1097/MAJ.0b013e31803b8e8c
- Cheng, A.-X., Lou, Y.-G., Mao, Y.-B., Lu, S., Wang, L.-J., Chen, X.-Y., 2007.** Plant Terpenoids: Biosynthesis and Ecological Functions. *J. Integr. Plant Biol.* 49, 179–186. doi:10.1111/j.1744-7909.2007.00395.x
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P., Maenhaut, W., 2004.** Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene. *Science* 303, 1173–1176. doi:10.1126/science.1092805

- Clements**, N., Hannigan, M.P., Miller, S.L., Peel, J.L., Milford, J.B., **2016**. Comparisons of urban and rural PM₁₀ – 2.5 and PM_{2.5} mass concentrations and semi-volatile fractions in northeastern Colorado. *Atmos Chem Phys* 16, 7469–7484. doi:10.5194/acp-16-7469-2016
- Crippa**, M., DeCarlo, P., Slowik, J., Mohr, C., Heringa, M., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., **2013**. Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris. *Atmospheric Chem. Phys.* 13, 961–981.
- Curci**, G., Beekmann, M., Vautard, R., Smiatek, G., Steinbrecher, R., Theloke, J., Friedrich, R., **2009**. Modelling study of the impact of isoprene and terpene biogenic emissions on European ozone levels. *Nat. Biog. Emiss. Environ. Relev. Atmospheric Trace Const. Eur.* 43, 1444–1455. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.02.070
- Cusack**, M., Alastuey, A., Querol, X., **2013**. Case studies of new particle formation and evaporation processes in the western Mediterranean regional background. *Atmos. Environ.* 81, 651–659. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.09.025
- Dab**, W., Ségala, C., Dor, F., Festy, B., Lameloise, P., Moullec, Y.L., Tertre, A.L., Médina, S., Quénel, P., Wallaert, B., Zmirou, et D., **2001**. Pollution Atmosphérique et Santé: Corrélation ou Causalité? Le Cas de la Relation entre l'Exposition aux Particules et la Mortalité Cardiopulmonaire. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 51, 203–219. doi:10.1080/10473289.2001.10464268
- Dai**, A., **2011**. Drought under global warming: a review. *Wiley Interdiscip. Rev. Clim. Change* 2, 45–65. doi:10.1002/wcc.81
- Dal Maso**, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P.P., Lehtinen, K.E., **2005**. Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland. *Boreal Environ. Res.* 10, 323.
- Davison**, B., Taipale, R., Langford, B., Misztal, P., Fares, S., Matteucci, G., Loreto, F., Cape, J.N., Rinne, J., Hewitt, C.N., **2009**. Concentrations and fluxes of biogenic volatile organic compounds above a Mediterranean macchia ecosystem in western Italy. *Biogeosciences* 6, 1655–1670.
- de Gouw**, J., Warneke, C., **2007**. Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.* 26, 223–257. doi:10.1002/mas.20119
- de Gouw**, J.A., Goldan, P.D., Warneke, C., Kuster, W.C., Roberts, J.M., Marchewka, M., Bertman, S.B., Pszenny, A.A.P., Keene, W.C., **2003**. Validation of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) measurements of gas-phase organic compounds in the atmosphere during the New England Air Quality Study (NEAQS) in 2002. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 108, 4682. doi:10.1029/2003JD003863
- 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 England Air Quality Study in 2002. *J. Geophys. Res.* 110, D16305. doi:10.1029/2004JD005623
- Debevec**, C., Sauvage, S., Gros, V., Sciare, J., Pikridas, M., Stavroulas, I., Salameh, T., Leonardis, T., Gaudion, V., Depelchin, L., Fronval, I., Sarda-Estève, R., Baisnée, D., Bonsang, B., Savvides, C., Vrekoussis, M., Locoge, N., **2017**. Origin and variability in volatile organic compounds observed at an Eastern Mediterranean background site (Cyprus). *Atmos Chem Phys* 17, 11355–11388. doi:10.5194/acp-17-11355-2017
- Degenhardt**, J., Köllner, T.G., Gershenson, J., **2009**. Monoterpene and sesquiterpene syntheses and the origin of terpene skeletal diversity in plants. *Evol. Metab. Divers.* 70, 1621–1637. doi:10.1016/j.phytochem.2009.07.030
- Delmas**, R., Mégie, G., Peuch, V.-H., **2005**. *Physique et chimie de l'atmosphère*, Belin. ed. ISBN 2-7011-3700-4.
- Derstroff**, B., Hüser, I., Sander, R., Bourtsoukidis, E., Crowley, J.N., Fischer, H., Gromov, S., Harder, H., Kesselmeier, J., Lelieveld, J., Mallik, C., Martínez, M., Novelli, A., Parchatka, U., Phillips, G.J., Sauvage, C., Schuladen, J., Stöner, C., Tomsche, L., Williams, J., **2016**.

- Volatile organic compounds (VOCs) in photochemically aged air from the Eastern and Western Mediterranean. *Atmos Chem Phys Discuss* 2016, 1–44. doi:10.5194/acp-2016-746
- Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Saunders, S.M., 1996.** Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions. *Atmos. Environ.* 30, 181–199. doi:10.1016/1352-2310(95)00303-G
- Detournay, A., 2011.** Etude de COV oxygénés et biogéniques en milieu rural : du développement météorologique à l'évaluation de l'impact sur la chimie atmosphérique. Ecole des mines de Douai et Université Lille 1.
- Detournay, A., Sauvage, S., Locoge, N., Gaudion, V., Leonardis, T., Fronval, I., Kaluzny, P., Galloo, J.-C., 2011.** Development of a sampling method for the simultaneous monitoring of straight-chain alkanes, straight-chain saturated carbonyl compounds and monoterpenes in remote areas. *J. Environ. Monit.* 13, 983–990. doi:10.1039/C0EM00354A
- Detournay, A., Sauvage, S., Riffault, V., Wroblewski, A., Locoge, N., 2013.** Source and behavior of isoprenoid compounds at a southern France remote site. *Atmos. Environ.* 77, 272–282. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.03.041
- Dewick, P.M., 2002.** The biosynthesis of C5-C25 terpenoid compounds. *Nat. Prod. Rep.* 19, 181–222. doi:10.1039/B002685I
- DLI, 2016.** Cyprus Informative Inventory Report 2014 (inventories of Cyprus). Ministry of Labour, Welfare and Social Insurance Department of Labour Inspection, Nicosia, Cyprus.
- Docherty, K.S., Lewandowski, M., Jimenez, J.L., 2015.** Effect of Vaporizer Temperature on Ambient Non-Refractory Submicron Aerosol Composition and Mass Spectra Measured by the Aerosol Mass Spectrometer. *Aerosol Sci. Technol.* 49, 485–494. doi:10.1080/02786826.2015.1042100
- Dolgorouky, C., 2012.** Mesure de la réactivité atmosphérique totale avec les radicaux hydroxyyles (OH) : développements et applications en Ile-de-France. Université Paris Sud - Paris XI.
- Draxler, R.R., Hess, G.D., 1997.** Description of the HYSPLIT_4 modeling system. NOAA Tech. Memo. ERL ARL-224 NOAA Air Resour. Lab. Silver Spring, 24 pp.
- Duffy, B.L., Nelson, P.F., Ye, Y., Weeks, I.A., 1999.** Speciated hydrocarbon profiles and calculated reactivities of exhaust and evaporative emissions from 82 in-use light-duty Australian vehicles. *Atmos. Environ.* 33, 291–307. doi:10.1016/S1352-2310(98)00163-0
- Dulac, F., 2014.** An overview of the Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment (ChArMEx). Presented at the EGU General Assembly Conference Abstracts, p. 11441.
- Edwards, R.D., Jurvelin, J., Koistinen, K., Saarela, K., Jantunen, M., 2001.** VOC source identification from personal and residential indoor, outdoor and workplace microenvironment samples in EXPOLIS-Helsinki, Finland. *Atmos. Environ.* 35, 4829–4841. doi:10.1016/S1352-2310(01)00271-0
- Elbir, T., Cetin, B., Cetin, E., Bayram, A., Odabasi, M., 2007.** Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) and Their Sources in the Air of Izmir, Turkey. *Environ. Monit. Assess.* 133, 149–160. doi:10.1007/s10661-006-9568-z
- Fall, P.L., 2012.** Modern vegetation, pollen and climate relationships on the Mediterranean island of Cyprus. *Rev. Palaeobot. Palynol.* 185, 79–92. doi:10.1016/j.revpalbo.2012.08.002
- Fall, R., Karl, T., Hansel, A., Jordan, A., Lindinger, W., 1999.** Volatile organic compounds emitted after leaf wounding: On-line analysis by proton-transfer-reaction mass spectrometry. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 104, 15963–15974. doi:10.1029/1999JD900144
- Fall, R., Karl, T., Jordan, A., Lindinger, W., 2001.** Biogenic C5 VOCs: release from leaves after freeze-thaw wounding and occurrence in air at a high mountain observatory. *Atmos. Environ.* 35, 3905–3916. doi:10.1016/S1352-2310(01)00141-8
- FAO, 2013.** Etat des forêts méditerranéennes 2013.
- Filella, I., Peñuelas, J., 2006.** Daily, weekly, and seasonal time courses of VOC concentrations in a semi-urban area near Barcelona. *Atmos. Environ.* 40, 7752–7769. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.08.002
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N., 2000.** Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere Theory, Experiments, and Applications, Academic Press. ed.
- Flores, J.M., Zhao, D.F., Segev, L., Schlag, P., Kiendler-Scharr, A., Fuchs, H., Watne, Å.K., Bluvshstein, N., Mentel, T.F., Hallquist, M., Rudich, Y., 2014.** Evolution of the complex

- refractive index in the UV spectral region in ageing secondary organic aerosol. *Atmos Chem Phys* 14, 5793–5806. doi:10.5194/acp-14-5793-2014
- Fontaine, H., Galloo, J., 2002.** Volatile organic compound emission factors in the exhaust gases of light duty vehicles: uncertainties, influence of fuel formulation and new data. Technical report, Department of Chemistry and Environment, Ecole des Mines de Douai, Douai, France, Final report PRIMEQUAL-PREDIT 1999.
- Forster, C., Stohl, A., Wind, P., Beneditow, A., 2005.** Intercontinental air pollution transport, Transboundary Acidification, Eutrophication and ground level ozone in Europe in 2003 (No. EMEP report 1/2005). Norwegian Meteorological Institute, Norway.
- Fortems-Cheiney, A., Chevallier, F., Pison, I., Bousquet, P., Saunois, M., Szopa, S., Cressot, C., Kurosu, T.P., Chance, K., Fried, A., 2012.** The formaldehyde budget as seen by a global-scale multi-constraint and multi-species inversion system. *Atmos Chem Phys* 12, 6699–6721. doi:10.5194/acp-12-6699-2012
- Fuentes, J.D., Gu, L., Lerdau, M., Atkinson, R., Baldocchi, D., Bottenheim, J.W., Ciccioli, P., Lamb, B., Geron, C., Guenther, A., Sharkey, T.D., Stockwell, W., 2000.** Biogenic Hydrocarbons in the Atmospheric Boundary Layer: A Review. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 81, 1537–1575. doi:10.1175/1520-0477(2000)081<1537:BHITAB>2.3.CO;2
- Fujita, E.M., 2001.** Hydrocarbon source apportionment for the 1996 Paso del Norte Ozone Study. *US-Mex. Transbound. Air Pollut. Stud.* 276, 171–184. doi:10.1016/S0048-9697(01)00778-1
- Gaimoz, C., Sauvage, S., Gros, V., Herrmann, F., Williams, J., Locoge, N., Perrussel, O., Bonsang, B., d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., Sciare, J., 2011.** Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part II: source apportionment using positive matrix factorisation. *Environ. Chem.* 8, 91–103.
- Galbally, I.E., Kirstine, W., 2002.** The Production of Methanol by Flowering Plants and the Global Cycle of Methanol. *J. Atmospheric Chem.* 43, 195–229. doi:10.1023/A:1020684815474
- Geron, C., Guenther, A., Sharkey, T., Arnts, R.R., 2000a.** Temporal variability in basal isoprene emission factor. *Tree Physiol.* 20, 799–805.
- Geron, C., Rasmussen, R., R. Arnts, R., Guenther, A., 2000b.** A review and synthesis of monoterpene speciation from forests in the United States. *Atmos. Environ.* 34, 1761–1781. doi:10.1016/S1352-2310(99)00364-7
- Giannakopoulos, C., Le Sager, P., Bindi, M., Moriondo, M., Kostopoulou, E., Goodess, C.M., 2009.** Climatic changes and associated impacts in the Mediterranean resulting from a 2 °C global warming. *Glob. Planet. Change* 68, 209–224. doi:10.1016/j.gloplacha.2009.06.001
- GIEC, 2013.** Résumé à l'intention des décideurs – Changements climatique 2013 : Les éléments scientifiques. Contribution du Groupe Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat, Tech. Rep. Cambridge, Royaume-Uni et New-York (Etat de New York), USA.
- Gilbert, R.O., 1987.** Statistical methods for environmental pollution monitoring. John Wiley & Sons.
- Giorgi, F., 2006.** Climate change hot-spots. *Geophys. Res. Lett.* 33, n/a-n/a. doi:10.1029/2006GL025734
- Goldstein, A.H., Galbally, I.E., 2007.** Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1514–1521. doi:10.1021/es072476p
- Goldstein, A.H., Schade, G.W., 2000.** Quantifying biogenic and anthropogenic contributions to acetone mixing ratios in a rural environment. *Sixth Sci. Conf. Int. Glob. Atmospheric* 34, 4997–5006. doi:10.1016/S1352-2310(00)00321-6
- Griffin, R.J., Cocker, D.R., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1999.** Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 104, 3555–3567. doi:10.1029/1998JD100049
- Gros, V., Sciare, J., Yu, T., 2011.** Air-quality measurements in megacities: Focus on gaseous organic and particulate pollutants and comparison between two contrasted cities, Paris and Beijing. *Impact Chang. Clim. Glob. Sur Qual. Air À L'échelle Régionale* 339, 764–774. doi:10.1016/j.crte.2007.08.007
- Grote, R., Ülo Niinemets, 2008.** Modeling volatile isoprenoid emissions - A story with split ends. *Plant Biol.* 10, 8–28. doi:10.1055/s-2007-964975

- Gryparis, A., Forsberg, B., Katsouyanni, K., Analitis, A., Touloumi, G., Schwartz, J., Samoli, E., Medina, S., Anderson, H.R., Niciu, E.M., 2004.** Acute effects of ozone on mortality from the “air pollution and health: a European approach” project. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 170, 1080–1087.
- Guenther, A., Geron, C., Pierce, T., Lamb, B., Harley, P., Fall, R., 2000.** Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmos. Environ.* 34, 2205–2230. doi:10.1016/S1352-2310(99)00465-3
- Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., 1995.** A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 100, 8873–8892. doi:10.1029/94JD02950
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P.I., Geron, C., 2006.** Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmos Chem Phys* 6, 3181–3210. doi:10.5194/acp-6-3181-2006
- Guieu, C., Ridame, C., Pulido-Villena, E., Bressac, M., Desboeufs, K., Dulac, F., 2014.** Impact of dust deposition on carbon budget: a tentative assessment from a mesocosm approach. *Biogeosciences* 11, 5621–5635. doi:10.5194/bg-11-5621-2014
- Guo, H., Ding, A., Morawska, L., He, C., Ayoko, G., Li, Y., Hung, W., 2008.** Size distribution and new particle formation in subtropical eastern Australia. *Environ. Chem.* 5, 382–390.
- Guo, H., So, K.L., Simpson, I.J., Barletta, B., Meinardi, S., Blake, D.R., 2007.** C1–C8 volatile organic compounds in the atmosphere of Hong Kong: Overview of atmospheric processing and source apportionment. *Atmos. Environ.* 41, 1456–1472. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.10.011
- Guo, H., Wang, D.W., Cheung, K., Ling, Z.H., Chan, C.K., Yao, X.H., 2012.** Observation of aerosol size distribution and new particle formation at a mountain site in subtropical Hong Kong. *Atmos Chem Phys* 12, 9923–9939. doi:10.5194/acp-12-9923-2012
- Hallquist, M., Wenger, J.C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N.M., George, C., Goldstein, A.H., Hamilton, J.F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M.E., Jimenez, J.L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T.F., Monod, A., Prévôt, A.S.H., Seinfeld, J.H., Surratt, J.D., Szmigielski, R., Wildt, J., 2009.** The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos Chem Phys* 9, 5155–5236. doi:10.5194/acp-9-5155-2009
- Hamed, A., Joutsensaari, J., Mikkonen, S., Sogacheva, L., Dal Maso, M., Kulmala, M., Cavalli, F., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Decesari, S., Mircea, M., Lehtinen, K.E.J., Laaksonen, A., 2007.** Nucleation and growth of new particles in Po Valley, Italy. *Atmos Chem Phys* 7, 355–376. doi:10.5194/acp-7-355-2007
- Hamed, A., Korhonen, H., Sihto, S.-L., Joutsensaari, J., Järvinen, H., Petäjä, T., Arnold, F., Nieminen, T., Kulmala, M., Smith, J.N., Lehtinen, K.E.J., Laaksonen, A., 2011.** The role of relative humidity in continental new particle formation. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 116, n/a-n/a. doi:10.1029/2010JD014186
- Hansel, A., Jordan, A., Warneke, C., Holzinger, R., Wisthaler, A., Lindinger, W., 1999.** Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at volume mixing ratios of a few pptv. *Lasma Sources Sci. Technol.* 8, 332. doi:10.1088/0963-0252/8/2/314
- Harley, P., Greenberg, J., Niinemets, Ü., Guenther, A., 2007.** Environmental controls over methanol emission from leaves. *Biogeosciences* 4, 1083–1099. doi:10.5194/bg-4-1083-2007
- Harley, R.A., Hannigan, M.P., Cass, G.R., 1992.** Respeciation of organic gas emissions and the detection of excess unburned gasoline in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol. States* 26.
- Harrison, D., Hunter, M., Lewis, A., Seakins, P., Nunes, T., Pio, C., 2001.** Isoprene and monoterpene emission from the coniferous species *Abies Borisii-regis*—implications for regional air chemistry in Greece. *Atmos. Environ.* 35, 4687–4698. doi:10.1016/S1352-2310(01)00092-9
- Harrison, R.M., Grenfell, J.L., Savage, N., Allen, A., Clemitshaw, K., Penkett, S., Hewitt, C.N., Davison, B., 2000.** Observations of new particle production in the atmosphere of a moderately

- polluted site in eastern England. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 105, 17819–17832. doi:10.1029/2000JD900086
- Heiden**, A.C., Hoffmann, T., Kahl, J., Kley, D., Klockow, D., Langebartels, C., Mehlhorn, H., Sandermann, H., Schraudner, M., Schuh, G., Wildt, J., **1999**. Emission of volatile organic compounds from ozone-exposed plants. *Ecol. Appl.* 9, 1160–1167. doi:10.1890/1051-0761(1999)009[1160:EOVOCF]2.0.CO;2
- Heikes**, B.G., Chang, W., Pilson, M.E.Q., Swift, E., Singh, H.B., Guenther, A., Jacob, D.J., Field, B.D., Fall, R., Riemer, D., Brand, L., **2002**. Atmospheric methanol budget and ocean implication. *Glob. Biogeochem. Cycles* 16, 1133. doi:10.1029/2002GB001895
- Hellén**, H., Hakola, H., Laurila, T., **2003**. Determination of source contributions of NMHCs in Helsinki (60°N, 25°E) using chemical mass balance and the Unmix multivariate receptor models. *Atmos. Environ.* 37, 1413–1424. doi:10.1016/S1352-2310(02)01049-X
- Hellen**, H., Hakola, H., Pirjola, L., Laurila, T., Pystynen, K.-H., **2006**. Ambient air concentrations, source profiles, and source apportionment of 71 different C2– C10 volatile organic compounds in urban and residential areas of Finland. *Environ. Sci. Technol.* 40, 103–108.
- Hellén**, H., Hakola, H., Reissell, A., Ruuskanen, T.M., **2004**. Carbonyl compounds in boreal coniferous forest air in Hyytiälä, Southern Finland. *Atmos Chem Phys* 4, 1771–1780. doi:10.5194/acp-4-1771-2004
- Hellén**, H., Tykkä, T., Hakola, H., **2012**. Importance of monoterpenes and isoprene in urban air in northern Europe. *Atmos. Environ.* 59, 59–66. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.04.049
- Helmig**, D., **1999**. Air analysis by gas chromatography. *J. Chromatogr. A* 843, 129–146. doi:10.1016/S0021-9673(99)00173-9
- Helmig**, D., **1997**. Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases. *Atmos. Environ.* 31, 3635–3651. doi:10.1016/S1352-2310(97)00144-1
- Hemmerlin**, A., Harwood, J.L., Bach, T.J., **2012**. A raison d’être for two distinct pathways in the early steps of plant isoprenoid biosynthesis? *Prog. Lipid Res.* 51, 95–148. doi:10.1016/j.plipres.2011.12.001
- Henry**, R.C., **2003**. Multivariate receptor modeling by N-dimensional edge detection. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 65, 179–189. doi:10.1016/S0169-7439(02)00108-9
- Henry**, R.C., **1997**. History and fundamentals of multivariate air quality receptor models. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 37, 37–42.
- Hirsikko**, A., Bergman, T., Laakso, L., Dal Maso, M., Riipinen, I., Hörrak, U., Kulmala, M., **2007**. Identification and classification of the formation of intermediate ions measured in boreal forest. *Atmos Chem Phys* 7, 201–210. doi:10.5194/acp-7-201-2007
- Hirsikko**, A., Laakso, L., Hörrak, U., Aalto, P.P., Kerminen, V., Kulmala, M., **2005**. Annual and size dependent variation of growth rates and ion concentrations in boreal forest. *Boreal Environ. Res.* 10, 357.
- Hoffmann**, T., Odum, J., Bowman, F., Collins, D., Klockow, D., Flagan, R., Seinfeld, J., **1997**. Formation of Organic Aerosols from the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons. *J. Atmospheric Chem.* 26, 189–222. doi:10.1023/A:1005734301837
- Holzinger**, R., Jordan, A., Hansel, A., Lindinger, W., **2001**. Methanol measurements in the lower troposphere near Innsbruck (047°16'N; 011°24'E), Austria. *Atmos. Environ.* 35, 2525–2532. doi:10.1016/S1352-2310(00)00430-1
- Holzinger**, R., Warneke, C., Hansel, A., Jordan, A., Lindinger, W., Scharffe, D.H., Schade, G., Crutzen, P.J., **1999**. Biomass burning as a source of formaldehyde, acetaldehyde, methanol, acetone, acetonitrile, and hydrogen cyanide. *Geophys. Res. Lett.* 26, 1161–1164. doi:10.1029/1999GL900156
- Hopke**, P.K., **2003**. Recent developments in receptor modeling. *J. Chemom.* 17, 255–265. doi:10.1002/cem.796
- Hopke**, P.K., **2000**. A guide to positive matrix factorization. Presented at the Workshop on UNMIX and PMF as Applied to PM2, p. 600.
- Hoyle**, C.R., Boy, M., Donahue, N.M., Fry, J.L., Glasius, M., Guenther, A., Hallar, A.G., Huff Hartz, K., Petters, M.D., Petäjä, T., Rosenoern, T., Sullivan, A.P., **2011**. A review of the

- anthropogenic influence on biogenic secondary organic aerosol. *Atmos Chem Phys* 11, 321–343. doi:10.5194/acp-11-321-2011
- 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., Worsnop, D.R., **2010**. Highly time-resolved chemical characterization of atmospheric submicron particles during 2008 Beijing Olympic Games using an Aerodyne High-Resolution Aerosol Mass Spectrometer. *Atmos Chem Phys* 10, 8933–8945. doi:10.5194/acp-10-8933-2010
- Hufty**, A., **2001**. Introduction à la climatologie: le rayonnement et la température, l'atmosphère, l'eau, le climat et l'activité humaine. Presses Université Laval.
- Hüve**, K., Christ, M., Kleist, E., Uerlings, R., Niinemets, Ü., Walter, A., Wildt, J., **2007**. Simultaneous growth and emission measurements demonstrate an interactive control of methanol release by leaf expansion and stomata. *J. Exp. Bot.* 58, 1783–1793. doi:10.1093/jxb/erm038
- IARC**, **2013**. Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths. Press Release.
- Im**, U., Kanakidou, M., **2012**. Impacts of East Mediterranean megacity emissions on air quality. *Atmos Chem Phys* 12, 6335–6355. doi:10.5194/acp-12-6335-2012
- IPCC**, **2007**. Changements climatiques 2007 - Rapport de synthèse.
- IPCC**, **2014**. Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC, Geneva, Switzerland.
- Jacob**, D.J., **2000**. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmos. Environ.* 34, 2131–2159. doi:10.1016/S1352-2310(99)00462-8
- Jacob**, D.J., Field, B.D., Jin, E.M., Bey, I., Li, Q., Logan, J.A., Yantosca, R.M., Singh, H.B., **2002**. Atmospheric budget of acetone. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 107, ACH 5-1. doi:10.1029/2001JD000694
- Jacob**, D.J., Field, B.D., Li, Q., Blake, D.R., de Gouw, J., Warneke, C., Hansel, A., Wisthaler, A., Singh, H.B., Guenther, A., **2005**. Global budget of methanol: Constraints from atmospheric observations. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 110, D08303. doi:10.1029/2004JD005172
- Janson**, R., **1992**. Monoterpene concentrations in and above a forest of scots pine. *J. Atmospheric Chem.* 14, 385–394. doi:10.1007/BF00115246
- Janson**, R., de Serves, C., **2001**. Acetone and monoterpene emissions from the boreal forest in northern Europe. *Atmos. Environ.* 35, 4629–4637. doi:10.1016/S1352-2310(01)00160-1
- Janson**, R.W., **1993**. Monoterpene emissions from Scots pine and Norwegian spruce. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 98, 2839–2850. doi:10.1029/92JD02394
- Jardine**, K., Harley, P., Karl, T., Guenther, A., Lerda, M., Mak, J.E., **2008**. Plant physiological and environmental controls over the exchange of acetaldehyde between forest canopies and the atmosphere. *Biogeosciences* 5, 1559–1572. doi:10.5194/bg-5-1559-2008
- Jenkin**, M.E., Clemitshaw, K.C., **2000**. Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmos. Environ.* 34, 2499–2527. doi:10.1016/S1352-2310(99)00478-1
- Jönsson**, O., Andersson, C., Forsberg, B., Johansson, C., **2013**. Air pollution episodes in Stockholm regional background air due to sources in Europe and their effects on human population. *Boreal Environ. Res.* 18, 280–302.
- Jordan**, A., Haidacher, S., Hanel, G., Hartungen, E., Märk, L., Seehauser, H., Schottkowsky, R., Sulzer, P., Märk, T.D., **2009**. A high resolution and high sensitivity proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS). *Int. J. Mass Spectrom.* 286, 122–128. doi:10.1016/j.ijms.2009.07.005
- Jordan**, C.E., Ziemann, P.J., Griffin, R.J., Lim, Y.B., Atkinson, R., Arey, J., **2008**. Modeling SOA formation from OH reactions with C8–C17 n-alkanes. *Atmos. Environ.* 42, 8015–8026. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.06.017
- Jorquera**, H., Rappenglück, B., **2004**. Receptor modeling of ambient VOC at Santiago, Chile. *Atmos. Environ.* 38, 4243–4263. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.04.030
- Kalabokas**, P., Bartzis, J.G., Bomboi, T., Ciccioli, P., Cieslik, S., Dlugi, R., Foster, P., Kotzias, D., Steinbrecher, R., **1997**. BEMA: A European Commission Project on Biogenic Emissions in the Mediterranean Area Ambient atmospheric trace gas concentrations and meteorological

- parameters during the first BEMA measuring campaign on May 1994 at Castelporziano, Italy. *Atmos. Environ.* 31, 67–77. doi:10.1016/S1352-2310(97)00075-7
- Kalogridis, A.-C., 2014.** Caractérisation des composées organiques volatils en région méditerranéenne. Université Paris Sud - Paris XI.
- Kalogridis, C., Gros, V., Sarda-Esteve, R., Langford, B., Loubet, B., Bonsang, B., Bonnaire, N., Nemitz, E., Genard, A.-C., Boissard, C., Fernandez, C., Ormeño, E., Baisnée, D., Reiter, I., Lathièrre, J., 2014.** Concentrations and fluxes of isoprene and oxygenated VOCs at a French Mediterranean oak forest. *Atmos Chem Phys* 14, 10085–10102. doi:10.5194/acp-14-10085-2014
- Kanakidou, M., 2007.** Aerosols in Global Models – Focus on Europe, in: Mellouki, A., Ravishankara, A.R. (Eds.), *Regional Climate Variability and Its Impacts in The Mediterranean Area*, NATO Science Series: IV: Earth and Environmental Sciences. Springer Netherlands, pp. 143–154.
- Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Kindap, T., Im, U., Vrekoussis, M., Gerasopoulos, E., Dermizaki, E., Unal, A., Koçak, M., Markakis, K., Melas, D., Kouvarakis, G., Youssef, A.F., Richter, A., Hatzianastassiou, N., Hilboll, A., Ebojie, F., Wittrock, F., von Savigny, C., Burrows, J.P., Ladstaetter-Weissenmayer, A., Moubasher, H., 2011.** Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean. *Atmos. Environ.* 45, 1223–1235. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.11.048
- 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. *Atmos Chem Phys* 5, 1053–1123. doi:10.5194/acp-5-1053-2005
- Kanakidou, M., Tsigaridis, K., Dentener, F.J., Crutzen, P.J., 2000.** Human-activity-enhanced formation of organic aerosols by biogenic hydrocarbon oxidation. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 105, 9243–9354. doi:10.1029/1999JD901148
- Karl, T., Guenther, A., Jordan, A., Fall, R., Lindinger, W., 2001.** Eddy covariance measurement of biogenic oxygenated VOC emissions from hay harvesting. *Atmos. Environ.* 35, 491–495. doi:10.1016/S1352-2310(00)00405-2
- Karl, T., Hansel, A., Cappellin, L., Kaser, L., Herdinger-Blatt, I., Jud, W., 2012.** Selective measurements of isoprene and 2-methyl-3-buten-2-ol based on NO⁺ ionization mass spectrometry. *Atmos Chem Phys* 12, 11877–11884. doi:10.5194/acp-12-11877-2012
- Karl, T., Jobson, T., Kuster, W.C., Williams, E., Stutz, J., Shetter, R., Hall, S.R., Goldan, P., Fehsenfeld, F., Lindinger, W., 2003.** Use of proton-transfer-reaction mass spectrometry to characterize volatile organic compound sources at the La Porte super site during the Texas Air Quality Study 2000. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 108, 4508. doi:10.1029/2002JD003333
- Karl, T., Potosnak, M., Guenther, A., Clark, D., Walker, J., Herrick, J.D., Geron, C., 2004.** Exchange processes of volatile organic compounds above a tropical rain forest: Implications for modeling tropospheric chemistry above dense vegetation. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 109, n/a-n/a. doi:10.1029/2004JD004738
- Karl, T.G., Christian, T.J., Yokelson, R.J., Artaxo, P., Hao, W.M., Guenther, A., 2007.** The Tropical Forest and Fire Emissions Experiment: method evaluation of volatile organic compound emissions measured by PTR-MS, FTIR, and GC from tropical biomass burning. *Atmos Chem Phys* 7, 5883–5897. doi:10.5194/acp-7-5883-2007
- Kaser, L., Karl, T., Schnitzhofer, R., Graus, M., Herdinger-Blatt, I.S., DiGangi, J.P., Sive, B., Turnipseed, A., Hornbrook, R.S., Zheng, W., Flocke, F.M., Guenther, A., Keutsch, F.N., Apel, E., Hansel, A., 2013.** Comparison of different real time VOC measurement techniques in a ponderosa pine forest. *Atmos Chem Phys* 13, 2893–2906. doi:10.5194/acp-13-2893-2013
- Kesselmeier, J., Staudt, M., 1999.** Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology. *J. Atmospheric Chem.* 33, 23–88. doi:10.1023/A:1006127516791
- Kim, E., Brown, S.G., Hafner, H.R., Hopke, P.K., 2005.** Characterization of non-methane volatile organic compounds sources in Houston during 2001 using positive matrix factorization. *Atmos. Environ.* 39, 5934–5946. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.06.045

- Kim, E., Hopke, P.K., Edgerton, E.S., 2003.** Source Identification of Atlanta Aerosol by Positive Matrix Factorization. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 53, 731–739. doi:10.1080/10473289.2003.10466209
- Kim, S., Karl, T., Guenther, A., Tyndall, G., Orlando, J., Harley, P., Rasmussen, R., Apel, E., 2010.** Emissions and ambient distributions of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC) in a ponderosa pine ecosystem: interpretation of PTR-MS mass spectra. *Atmos Chem Phys* 10, 1759–1771. doi:10.5194/acp-10-1759-2010
- Kirkby, J., Curtius, J., Almeida, J., Dunne, E., Duplissy, J., Ehrhart, S., Franchin, A., Gagne, S., Ickes, L., Kurten, A., Kupc, A., Metzger, A., Riccobono, F., Rondo, L., Schobesberger, S., Tsagkogeorgas, G., Wimmer, D., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Dommen, J., Downard, A., Ehn, M., Flagan, R.C., Haider, S., Hansel, A., Hauser, D., Jud, W., Junninen, H., Kreissl, F., Kvashin, A., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Lima, J., Lovejoy, E.R., Makhmutov, V., Mathot, S., Mikkila, J., Minginette, P., Mogo, S., Nieminen, T., Onnela, A., Pereira, P., Petaja, T., Schnitzhofer, R., Seinfeld, J.H., Sipila, M., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tome, A., Vanhanen, J., Viisanen, Y., Vrtala, A., Wagner, P.E., Walther, H., Weingartner, E., Wex, H., Winkler, P.M., Carslaw, K.S., Worsnop, D.R., Baltensperger, U., Kulmala, M., 2011.** Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation. *Nature* 476, 429–433. doi:10.1038/nature10343
- Kirkby, J., Duplissy, J., Sengupta, K., Frege, C., Gordon, H., Williamson, C., Heinritzi, M., Simon, M., Yan, C., Almeida, J., Tröstl, J., Nieminen, T., Ortega, I.K., Wagner, R., Adamov, A., Amorim, A., Bernhammer, A.-K., Bianchi, F., Breitenlechner, M., Brilke, S., Chen, X., Craven, J., Dias, A., Ehrhart, S., Flagan, R.C., Franchin, A., Fuchs, C., Guida, R., Hakala, J., Hoyle, C.R., Jokinen, T., Junninen, H., Kangasluoma, J., Kim, J., Krapf, M., Kürten, A., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Makhmutov, V., Mathot, S., Molteni, U., Onnela, A., Peräkylä, O., Piel, F., Petäjä, T., Praplan, A.P., Pringle, K., Rap, A., Richards, N.A.D., Riipinen, I., Rissanen, M.P., Rondo, L., Sarnela, N., Schobesberger, S., Scott, C.E., Seinfeld, J.H., Sipilä, M., Steiner, G., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tomé, A., Virtanen, A., Vogel, A.L., Wagner, A.C., Wagner, P.E., Weingartner, E., Wimmer, D., Winkler, P.M., Ye, P., Zhang, X., Hansel, A., Dommen, J., Donahue, N.M., Worsnop, D.R., Baltensperger, U., Kulmala, M., Carslaw, K.S., Curtius, J., 2016.** Ion-induced nucleation of pure biogenic particles. *Nature* 533, 521–526.
- Kleanthous, S., Vrekoussis, M., Mihalopoulos, N., Kalabokas, P., Lelieveld, J., 2014.** On the temporal and spatial variation of ozone in Cyprus. *Sci. Total Environ.* 476–477, 677–687. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.101
- Kleindienst, T.E., Corse, E.W., Blanchard, F.T., Lonneman, W.A., 1998.** Evaluation of the Performance of DNPH-Coated Silica Gel and C18 Cartridges in the Measurement of Formaldehyde in the Presence and Absence of Ozone. *Environ. Sci. Technol.* 32, 124–130. doi:10.1021/es970205g
- Kopf, S., 2010.** Development and Climate Change - world development report 2010. The World Bank.
- Kroll, J.H., Seinfeld, J.H., 2008.** Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 42, 3593–3624. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.01.003
- Krupa, S.V., Manning, W.J., 1988.** Atmospheric ozone: Formation and effects on vegetation. *Toxic Subst. Environ.* 50, 101–137. doi:10.1016/0269-7491(88)90187-X
- Kulmala, M., Kerminen, V.-M., 2008.** On the formation and growth of atmospheric nanoparticles. 17th Int. Conf. Nucleation Atmospheric Aerosols ICNAA07 ODowd SI 90, 132–150. doi:10.1016/j.atmosres.2008.01.005
- Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H.E., Nieminen, T., Petäjä, T., Sipilä, M., Schobesberger, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Järvinen, E., Äijälä, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aalto, P.P., Paasonen, P., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Aalto, J., Hakola, H., Makkonen, U., Ruuskanen, T., Mauldin, R.L., Duplissy, J., Vehkamäki, H., Bäck, J., Kortelainen, A., Riipinen, I., Kurtén, T., Johnston, M.V., Smith, J.N., Ehn, M., Mentel, T.F., Lehtinen, K.E.J., Laaksonen, A., Kerminen, V.-M., Worsnop, D.R., 2013.** Direct

- Observations of Atmospheric Aerosol Nucleation. *Science* 339, 943. doi:10.1126/science.1227385
- Kulmala, M., Maso, M.D., Mäkelä, J.M., Pirjola, L., Väkevä, M., Aalto, P., Miiikkulainen, P., Hämeri, K., O'Dowd, C.D., 2001.** On the formation, growth and composition of nucleation mode particles. *Tellus B* 53, 479–490. doi:10.1034/j.1600-0889.2001.530411.x
- Kulmala, M., Petäjä, T., Mönkkönen, P., Koponen, I.K., Dal Maso, M., Aalto, P.P., Lehtinen, K.E.J., Kerminen, V.-M., 2005.** On the growth of nucleation mode particles: source rates of condensable vapor in polluted and clean environments. *Atmos Chem Phys* 5, 409–416. doi:10.5194/acp-5-409-2005
- Kulmala, M., Riipinen, I., Sipilä, M., Manninen, H.E., Petäjä, T., Junninen, H., Maso, M.D., Mordas, G., Mirme, A., Vana, M., Hirsikko, A., Laakso, L., Harrison, R.M., Hanson, I., Leung, C., Lehtinen, K.E.J., Kerminen, V.-M., 2007.** Toward Direct Measurement of Atmospheric Nucleation. *Science* 318, 89. doi:10.1126/science.1144124
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.-M., Birmili, W., McMurry, P.H., 2004.** Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *J. Aerosol Sci.* 35, 143–176. doi:10.1016/j.jaerosci.2003.10.003
- Kürten, A., Bergen, A., Heinritzi, M., Leiminger, M., Lorenz, V., Piel, F., Simon, M., Sitals, R., Wagner, A.C., Curtius, J., 2016.** Observation of new particle formation and measurement of sulfuric acid, ammonia, amines and highly oxidized organic molecules at a rural site in central Germany. *Atmos Chem Phys* 16, 12793–12813. doi:10.5194/acp-16-12793-2016
- Kuster, W.C., Jobson, B.T., Karl, T., Riemer, D., Apel, E., Goldan, P.D., Fehsenfeld, F.C., 2004.** Intercomparison of Volatile Organic Carbon Measurement Techniques and Data at La Porte during the TexAQS2000 Air Quality Study. *Environ. Sci. Technol.* 38, 221–228. doi:10.1021/es034710r
- Lamb, B., Westberg, H., Allwine, G., Quarles, T., 1985.** Biogenic hydrocarbon emissions from deciduous and coniferous trees in the United States. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 90, 2380–2390. doi:10.1029/JD090iD01p02380
- Lanz, V.A., Hueglin, C., Buchmann, B., Hill, M., Locher, R., Staehelin, J., Reimann, S., 2008.** Receptor modeling of C2–C7 hydrocarbon sources at an urban background site in Zurich, Switzerland: changes between 1993–1994 and 2005–2006. *Atmos Chem Phys* 8, 2313–2332. doi:10.5194/acp-8-2313-2008
- Laothawornkitkul, J., Taylor, J.E., Paul, N.D., Hewitt, C.N., 2009.** Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. *New Phytol.* 183, 27–51. doi:10.1111/j.1469-8137.2009.02859.x
- Latella, A., Stani, G., Cobelli, L., Duane, M., Junninen, H., Astorga, C., Larsen, B.R., 2005.** Semicontinuous GC analysis and receptor modelling for source apportionment of ozone precursor hydrocarbons in Bresso, Milan, 2003. 27th Int. Symp. Capill. Chromatogr. 2004 1071, 29–39. doi:10.1016/j.chroma.2004.12.043
- Lawrence, M.G., Rasch, P.J., von Kuhlmann, R., Williams, J., Fischer, H., de Reus, M., Lelieveld, J., Crutzen, P.J., Schultz, M., Stier, P., Huntrieser, H., Heland, J., Stohl, A., Forster, C., Elbern, H., Jakobs, H., Dickerson, R.R., 2003.** Global chemical weather forecasts for field campaign planning: predictions and observations of large-scale features during MINOS, CONTRACE, and INDOEX. *Atmos Chem Phys* 3, 267–289. doi:10.5194/acp-3-267-2003
- Le Cloirec, P., 1998.** Les composés organiques volatils, COV, dans l'environnement. Tec & doc-Lavoisier.
- Lee, A., Goldstein, A.H., Kroll, J.H., Ng, N.L., Varutbangkul, V., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2006.** Gas-phase products and secondary aerosol yields from the photooxidation of 16 different terpenes. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 111, n/a-n/a. doi:10.1029/2006JD007050
- Lee, A., Schade, G.W., Holzinger, R., Goldstein, A.H., 2005.** A comparison of new measurements of total monoterpene flux with improved measurements of speciated monoterpene flux. *Atmos Chem Phys* 5, 505–513. doi:10.5194/acp-5-505-2005
- Legreid, G., Lööv, J.B., Staehelin, J., Hueglin, C., Hill, M., Buchmann, B., Prevot, A.S.H., Reimann, S., 2007.** Oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) at an urban background site in

- Zürich (Europe): Seasonal variation and source allocation. *Atmos. Environ.* 41, 8409–8423. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.07.026
- Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, P.J., Dentener, F.J., Fischer, H., Feichter, J., 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., Warneke, C., Williams, J., Ziereis, H., 2002.** Global Air Pollution Crossroads over the Mediterranean. *Science* 298, 794–799.
- Lelieveld, J., Hadjinicolaou, P., Kostopoulou, E., Giannakopoulos, C., Pozzer, A., Tanarhte, M., Tyrllis, E., 2014.** Model projected heat extremes and air pollution in the eastern Mediterranean and Middle East in the twenty-first century. *Reg. Environ. Change* 14, 1937–1949. doi:10.1007/s10113-013-0444-4
- Lerdau, M., Keller, M., 1997.** Controls on isoprene emission from trees in a subtropical dry forest. *Plant Cell Environ.* 20, 569–578. doi:10.1111/j.1365-3040.1997.00075.x
- Leuchner, M., Gubo, S., Schunk, C., Wastl, C., Kirchner, M., Menzel, A., Plass-Dülmer, C., 2015.** Can positive matrix factorization help to understand patterns of organic trace gases at the continental Global Atmosphere Watch site Hohenpeissenberg? *Atmos Chem Phys* 15, 1221–1236. doi:10.5194/acp-15-1221-2015
- Liakakou, E., Bonsang, B., Williams, J., Kalivitis, N., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., 2009.** C₂–C₈ NMHCs over the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and impact on regional oxidation chemistry. *Atmos. Environ.* 43, 5611–5621. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.07.067
- Liakakou, E., Vrekoussis, M., Bonsang, B., Donousis, C., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., 2007.** Isoprene above the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the atmosphere. *Atmos. Environ.* 41, 1002–1010.
- Lindinger, W., Fall, R., Karl, T., 2001.** ENVIRONMENTAL, FOOD AND MEDICAL APPLICATIONS OF PROTON-TRANSFER-REACTION MASS SPECTROMETRY (PTR-MS).
- Lindinger, W., Hansel, A., 1997.** Analysis of trace gases at ppb levels by proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS). *Plasma Sources Sci. Technol.* 6, 111. doi:10.1088/0963-0252/6/2/004
- Lindinger, W., Hansel, A., Jordan, A., 1998.** On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 173, 191–241. doi:10.1016/S0168-1176(97)00281-4
- Lindinger, W., Jordan, A., 1998.** Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels. *Chem Soc Rev* 27, 347–375. doi:10.1039/A827347Z
- Lionello, P., Malanotte-Rizolli, P., Boscolo, R., Alpert, P., Artale, V., Li, L., 2006.** The Mediterranean climate: an overview of the main characteristics and issues. *Dev Earth Env. Sci* 4, 1–26.
- Liu, C., Xu, Z., Du, Y., Guo, H., 2000.** Analyses of volatile organic compounds concentrations and variation trends in the air of Changchun, the northeast of China. *Atmos. Environ.* 34, 4459–4466. doi:10.1016/S1352-2310(00)00102-3
- Liu, P.S.K., Deng, R., Smith, K.A., Williams, L.R., Jayne, J.T., Canagaratna, M.R., Moore, K., Onasch, T.B., Worsnop, D.R., Deshler, T., 2007.** Transmission Efficiency of an Aerodynamic Focusing Lens System: Comparison of Model Calculations and Laboratory Measurements for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Aerosol Sci. Technol.* 41, 721–733. doi:10.1080/02786820701422278
- Liu, Q., Sun, Y., Hu, B., Liu, Z., Akio, S., Wang, Y., 2012.** In situ measurement of PM₁ organic aerosol in Beijing winter using a high-resolution aerosol mass spectrometer. *Chin. Sci. Bull.* 57, 819–826. doi:10.1007/s11434-011-4886-0
- Lo Vullo, E., Furlani, F., Arduini, J., Giostra, U., Graziosi, F., Cristofanelli, P., Williams, M.L., Maione, M., 2016.** Anthropogenic non-methane volatile hydrocarbons at Mt. Cimone (2165 m a.s.l., Italy): Impact of sources and transport on atmospheric composition. *Atmos. Environ.* 140, 395–403. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.05.060

- Logan, J.A., 1985.** Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 90, 10463–10482. doi:10.1029/JD090iD06p10463
- Loreto, F., Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Fabozzi, C., Tricoli, D., 1996.** Evidence of the Photosynthetic Origin of Monoterpenes Emitted by *Quercus ilex* L. Leaves by ¹³C Labeling. *Plant Physiol.* 110, 1317. doi:10.1104/pp.110.4.1317
- Loreto, F., Schnitzler, J.-P., 2010.** Abiotic stresses and induced BVOCs. *Spec. Issue Induc. Biog. Volatile Org. Compd. Plants* 15, 154–166. doi:10.1016/j.tplants.2009.12.006
- Manninen, H.E., Franchin, A., Schobesberger, S., Hirsikko, A., Hakala, J., Skromulis, A., Kangasluoma, J., Ehn, M., Junninen, H., Mirme, A., Mirme, S., Sipilä, M., Petäjä, T., Worsnop, D.R., Kulmala, M., 2011.** Characterisation of corona-generated ions used in a Neutral cluster and Air Ion Spectrometer (NAIS). *Atmos Meas Tech* 4, 2767–2776. doi:10.5194/amt-4-2767-2011
- Matsunaga, S., Mochida, M., Kawamura, K., 2003.** Growth of organic aerosols by biogenic semi-volatile carbonyls in the forestal atmosphere. *Atmos. Environ.* 37, 2045–2050. doi:10.1016/S1352-2310(03)00089-X
- Médail, F., Quézel, P., 1999.** Biodiversity Hotspots in the Mediterranean Basin: Setting Global Conservation Priorities. *Conserv. Biol.* 13, 1510–1513. doi:10.1046/j.1523-1739.1999.98467.x
- MetED, 2012.** Teaching and Training resources for the Geoscience community.
- Michoud, V., Sciare, J., Sauvage, S., Dusanter, S., Léonardis, T., Gros, V., Kalogridis, C., Zannoni, N., Féron, A., Petit, J.-E., Crenn, V., Baisnée, D., Sarda-Estève, R., Bonnaire, N., Marchand, N., DeWitt, H.L., Pey, J., Colomb, A., Gheusi, F., Szidat, S., Stavroulas, I., Borbon, A., Locoge, N., 2017.** Organic carbon at a remote site of the western Mediterranean Basin: sources and chemistry during the ChArMEx SOP2 field experiment. *Atmos Chem Phys* 17, 8837–8865. doi:10.5194/acp-17-8837-2017
- Mikkonen, S., Romakkaniemi, S., Smith, J.N., Korhonen, H., Petäjä, T., Plass-Duelmer, C., Boy, M., McMurry, P.H., Lehtinen, K.E.J., Joutsensaari, J., Hamed, A., Mauldin III, R.L., Birmili, W., Spindler, G., Arnold, F., Kulmala, M., Laaksonen, A., 2011.** A statistical proxy for sulphuric acid concentration. *Atmos Chem Phys* 11, 11319–11334. doi:10.5194/acp-11-11319-2011
- Miller, S.L., Anderson, M.J., Daly, E.P., Milford, J.B., 2002.** Source apportionment of exposures to volatile organic compounds. I. Evaluation of receptor models using simulated exposure data. *Atmos. Environ.* 36, 3629–3641. doi:10.1016/S1352-2310(02)00279-0
- Millet, D.B., Guenther, A., Siegel, D.A., Nelson, N.B., Singh, H.B., de Gouw, J.A., Warneke, C., Williams, J., Eerdekens, G., Sinha, V., Karl, T., Flocke, F., Apel, E., Riemer, D.D., Palmer, P.I., Barkley, M., 2010.** Global atmospheric budget of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints from in-situ and satellite observations. *Atmos Chem Phys* 10, 3405–3425. doi:10.5194/acp-10-3405-2010
- Mirme, A., Tamm, E., Mordas, G., Vana, M., Uin, J., Mirme, S., Bernotas, T., Laakso, L., Hirsikko, A., Kulmala, M., 2007.** A wide-range multi-channel Air Ion Spectrometer. *Boreal Environ. Res.* 12.
- Mirme, S., Mirme, A., 2013.** The mathematical principles and design of the NAIS – a spectrometer for the measurement of cluster ion and nanometer aerosol size distributions. *Atmos Meas Tech* 6, 1061–1071. doi:10.5194/amt-6-1061-2013
- Misztal, P.K., Nemitz, E., Langford, B., Di Marco, C.F., Phillips, G.J., Hewitt, C.N., MacKenzie, A.R., Owen, S.M., Fowler, D., Heal, M.R., Cape, J.N., 2011.** Direct ecosystem fluxes of volatile organic compounds from oil palms in South-East Asia. *Atmos Chem Phys* 11, 8995–9017. doi:10.5194/acp-11-8995-2011
- Mittermeier, R., Gil, P.R., Hoffman, M., Pilgrim, J., Brooks, T., Mittermeier, C.G., Lamoreux, J., da Fonseca, G., Seligmann, P., Ford, H., 2005.** Hotspots Revisited: Earth's Biologically Richest and Most Endangered Terrestrial Ecoregions. Conservation International.
- Montero, L., Duane, M., Manfredi, U., Astorga, C., Martini, G., Carriero, M., Krasenbrink, A., Larsen, B.R., 2010.** Hydrocarbon emission fingerprints from contemporary vehicle/engine technologies with conventional and new fuels. *Atmos. Environ.* 44, 2167–2175. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.03.027

- Moosmüller**, H., Chakrabarty, R.K., Arnott, W.P., **2009**. Aerosol light absorption and its measurement: A review. *Light Scatt. Mie More Commem. 100 Years Mies 1908 Publ.* 110, 844–878. doi:10.1016/j.jqsrt.2009.02.035
- Moreira** dos Santos, C.Y., de Almeida Azevedo, D., de Aquino Neto, F.R., **2004**. Atmospheric distribution of organic compounds from urban areas near a coal-fired power station. *Atmos. Environ.* 38, 1247–1257. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.11.026
- Moschonas**, N., Glavas, S., **2000**. Non-methane hydrocarbons at a high-altitude rural site in the Mediterranean (Greece). *Atmos. Environ.* 34, 973–984. doi:10.1016/S1352-2310(99)00205-8
- Na**, K., Pyo Kim, Y., **2007**. Chemical mass balance receptor model applied to ambient C2–C9 VOC concentration in Seoul, Korea: Effect of chemical reaction losses. *Atmos. Environ.* 41, 6715–6728. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.04.054
- Nabat**, P., Somot, S., Mallet, M., Michou, M., Sevault, F., Driouech, F., Meloni, D., di Sarra, A., Di Biagio, C., Formenti, P., Sicard, M., Léon, J.-F., Bouin, M.-N., **2015**. Dust aerosol radiative effects during summer 2012 simulated with a coupled regional aerosol–atmosphere–ocean model over the Mediterranean. *Atmos Chem Phys* 15, 3303–3326. doi:10.5194/acp-15-3303-2015
- Navazo**, M., Durana, N., Alonso, L., Gómez, M.C., García, J.A., Ilardia, J.L., Gangoiti, G., Iza, J., **2008**. High temporal resolution measurements of ozone precursors in a rural background station. A two-year study. *Environ. Monit. Assess.* 136, 53–68. doi:10.1007/s10661-007-9720-4
- Nelson**, P.F., Tibbett, A.R., Day, S.J., **2008**. Effects of vehicle type and fuel quality on real world toxic emissions from diesel vehicles. *Atmos. Environ.* 42, 5291–5303. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.02.049
- 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. *Atmos Chem Phys* 10, 4625–4641. doi:10.5194/acp-10-4625-2010
- Ng**, N.L., Herndon, S.C., Trimborn, A., Canagaratna, M.R., Croteau, P.L., Onasch, T.B., Sueper, D., Worsnop, D.R., Zhang, Q., Sun, Y.L., Jayne, J.T., **2011**. An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol. *Aerosol Sci. Technol.* 45, 780–794. doi:10.1080/02786826.2011.560211
- Ng**, N.L., Kroll, J.H., Chan, A.W.H., Chhabra, P.S., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., **2007**. Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene. *Atmos Chem Phys* 7, 3909–3922. doi:10.5194/acp-7-3909-2007
- Niinemets**, Ü., Loreto, F., Reichstein, M., **2004**. Physiological and physicochemical controls on foliar volatile organic compound emissions. *Trends Plant Sci.* 9, 180–186. doi:10.1016/j.tplants.2004.02.006
- Norris**, G., Duvall, R., Brown, S., Bai, S., **2014**. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 fundamentals and User Guide Prepared for the US Environmental Protection Agency Office of Research and Development, Washington, DC. by the National Exposure Research Laboratory, Research Triangle Park; Sonoma Technology, Inc., Petaluma.
- Oltmans**, S.J., Levy, H., **1994**. Surface ozone measurements from a global network. *Atmos. Environ.* 28, 9–24. doi:10.1016/1352-2310(94)90019-1
- Owen**, S., Boissard, C., Street, R.A., Duckham, S.C., Csiky, O., Hewitt, C.N., **1997**. Screening of 18 Mediterranean plant species for volatile organic compound emissions. *BEMA Eur. Commission Proj. Biog. Emissions Mediterr. Area* 31, Supplement 1, 101–117. doi:10.1016/S1352-2310(97)00078-2
- Owen**, S.M., Boissard, C., Hewitt, C.N., **2001**. Volatile organic compounds (VOCs) emitted from 40 Mediterranean plant species: VOC speciation and extrapolation to habitat scale. *Atmos. Environ.* 35, 5393–5409. doi:10.1016/S1352-2310(01)00302-8
- Paatero**, P., **1999**. The Multilinear Engine—A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, Including the n-Way Parallel Factor Analysis Model. *J. Comput. Graph. Stat.* 8, 854–888. doi:10.1080/10618600.1999.10474853

- Paatero, P., 1997.** Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 37, 23–35. doi:10.1016/S0169-7439(96)00044-5
- Paatero, P., Eberly, S., Brown, S.G., Norris, G.A., 2014.** Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions. *Atmos Meas Tech* 7, 781–797. doi:10.5194/amt-7-781-2014
- Paatero, P., Hopke, P.K., 2003.** Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Pap. Present. 8th Int. Conf. Chemom. Anal. Chem.* 490, 277–289. doi:10.1016/S0003-2670(02)01643-4
- Paatero, P., Hopke, P.K., Begum, B.A., Biswas, S.K., 2005.** A graphical diagnostic method for assessing the rotation in factor analytical models of atmospheric pollution. *Atmos. Environ.* 39, 193–201. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.08.018
- Paatero, P., Hopke, P.K., Song, X.-H., Ramadan, Z., 2002.** Understanding and controlling rotations in factor analytic models. *Fourth Int. Conf. Env. Metr. Chemom. Held Las Vegas NV USA 18-20 Sept. 2000* 60, 253–264. doi:10.1016/S0169-7439(01)00200-3
- 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. doi:10.1002/env.3170050203
- Pang, Y., Fuentes, M., Rieger, P., 2014.** Trends in the emissions of Volatile Organic Compounds (VOCs) from light-duty gasoline vehicles tested on chassis dynamometers in Southern California. *Atmos. Environ.* 83, 127–135. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.11.002
- Paoletti, E., 2006.** Impact of ozone on Mediterranean forests: A review. *Passive Air Sampl. Persistent Org. Pollut.* 144, 463–474. doi:10.1016/j.envpol.2005.12.051
- Passant, N., 2002.** Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds. *AEA Technol. Rep. ENV-0545 Culham Abingdon U. K.*
- Patashnick, H., Rupprecht, E.G., 1991.** Continuous PM-10 Measurements Using the Tapered Element Oscillating Microbalance. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 41, 1079–1083. doi:10.1080/10473289.1991.10466903
- Patokoski, J., Ruuskanen, T.M., Hellén, H., Taipale, R., Grönholm, T., Kaios, M.K., Petäjä, T., Hakola, H., Kulmala, M., Rinne, J., 2013.** Winter to spring transition and diurnal variation of VOCs in Finland at an urban background site and a rural site. *Boreal Environ. Res.* 19, 79–103.
- Paulot, F., Wunch, D., Crouse, J.D., Toon, G.C., Millet, D.B., DeCarlo, P.F., Vigouroux, C., Deutscher, N.M., González Abad, G., Notholt, J., Warneke, T., Hannigan, J.W., Warneke, C., de Gouw, J.A., Dunlea, E.J., De Mazière, M., Griffith, D.W.T., Bernath, P., Jimenez, J.L., Wennberg, P.O., 2011.** Importance of secondary sources in the atmospheric budgets of formic and acetic acids. *Atmos Chem Phys* 11, 1989–2013. doi:10.5194/acp-11-1989-2011
- Petäjä, T., Mauldin, I., R.L., Kosciuch, E., McGrath, J., Nieminen, T., Paasonen, P., Boy, M., Adamov, A., Kotiaho, T., Kulmala, M., 2009.** Sulfuric acid and OH concentrations in a boreal forest site. *Atmos Chem Phys* 9, 7435–7448. doi:10.5194/acp-9-7435-2009
- Petit, J.-E., 2014.** Compréhension des sources et des processus de formation de la pollution particulaire en région Ile-de-France (Ecologie, Environnement.). *Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines.*
- Petit, J.-E., Favez, O., Albinet, A., Canonaco, F., 2017.** A user-friendly tool for comprehensive evaluation of the geographical origins of atmospheric pollution: Wind and trajectory analyses. *Environ. Model. Softw.* 88, 183–187. doi:10.1016/j.envsoft.2016.11.022
- Petit, J.-E., Favez, O., Sciare, J., Crenn, V., Sarda-Estève, R., Bonnaire, N., Močnik, G., Dupont, J.-C., Haefelin, M., Leoz-Garziandia, E., 2015.** Two years of near real-time chemical composition of submicron aerosols in the region of Paris using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) and a multi-wavelength Aethalometer. *Atmos Chem Phys* 15, 2985–3005. doi:10.5194/acp-15-2985-2015
- Pirjola, L., Kulmala, M., Wilck, M., Bischoff, A., Stratmann, F., Otto, E., 1999.** Formation of sulphuric acid aerosols and cloud condensation nuclei: an expression for significant nucleation and model comparison. *J. Aerosol Sci.* 30, 1079–1094. doi:10.1016/S0021-8502(98)00776-9

- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Malm, W.C., Sisler, J.F., 1998.** Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 103, 19045–19057. doi:10.1029/98JD01212
- Politis, D.N., White, H., 2004.** Automatic Block-Length Selection for the Dependent Bootstrap. *Econom. Rev.* 23, 53–70. doi:10.1081/ETC-120028836
- 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. ten, Tørseth, K., Wiedensohler, A., 2004.** A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmos. Environ.* 38, 2579–2595. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.01.041
- Ras, M.R., Borrull, F., Marcé, R.M., 2009.** Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. *TrAC Trends Anal. Chem.* 28, 347–361. doi:10.1016/j.trac.2008.10.009
- Raven, P., Losos, J., Johnson, G., Susan, S., 2010.** Structure de la cellule, in: *Biologie*, LMD Sciences. pp. 79–104.
- Reff, A., Eberly, S.I., Bhave, P.V., 2007.** Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using Positive Matrix Factorization: Review of Existing Methods. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 57, 146–154. doi:10.1080/10473289.2007.10465319
- Riccobono, F., Schobesberger, S., Scott, C.E., Dommen, J., Ortega, I.K., Rondo, L., Almeida, J., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Downard, A., Dunne, E.M., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R.C., Franchin, A., Hansel, A., Junninen, H., Kajos, M., Keskinen, H., Kupc, A., Kürten, A., Kvashin, A.N., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Makhmutov, V., Mathot, S., Nieminen, T., Onnela, A., Petäjä, T., Praplan, A.P., Santos, F.D., Schallhart, S., Seinfeld, J.H., Sipilä, M., Spracklen, D.V., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tomé, A., Tsagkogeorgas, G., Vaattovaara, P., Viisanen, Y., Vrtala, A., Wagner, P.E., Weingartner, E., Wex, H., Wimmer, D., Carslaw, K.S., Curtius, J., Donahue, N.M., Kirkby, J., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Baltensperger, U., 2014.** Oxidation Products of Biogenic Emissions Contribute to Nucleation of Atmospheric Particles. *Science* 344, 717. doi:10.1126/science.1243527
- Riipinen, I., Pierce, J.R., Yli-Juuti, T., Nieminen, T., Häkkinen, S., Ehn, M., Junninen, H., Lehtipalo, K., Petäjä, T., Slowik, J., Chang, R., Shantz, N.C., Abbatt, J., Leaitch, W.R., Kerminen, V.-M., Worsnop, D.R., Pandis, S.N., Donahue, N.M., Kulmala, M., 2011.** Organic condensation: a vital link connecting aerosol formation to cloud condensation nuclei (CCN) concentrations. *Atmos Chem Phys* 11, 3865–3878. doi:10.5194/acp-11-3865-2011
- Rottenberger, S., Kleiss, B., Kuhn, U., Wolf, A., Piedade, M., Junk, W., Kesselmeier, J., 2008.** The effect of flooding on the exchange of the volatile C₂-compounds ethanol, acetaldehyde and acetic acid between leaves of Amazonian floodplain tree species and the atmosphere. *Biogeosciences* 5, 1085–1100.
- Ruzicka, L., 1953.** The isoprene rule and the biogenesis of terpenic compounds. *Experientia* 9, 357–367. doi:10.1007/BF02167631
- Safieddine, S., Boynard, A., Coheur, P.-F., Hurtmans, D., Pfister, G., Quennehen, B., Thomas, J.L., Raut, J.-C., Law, K.S., Klimont, Z., Hadji-Lazaro, J., George, M., Clerbaux, C., 2014.** Summertime tropospheric ozone assessment over the Mediterranean region using the thermal infrared IASI/MetOp sounder and the WRF-Chem model. *Atmos Chem Phys* 14, 10119–10131. doi:10.5194/acp-14-10119-2014
- Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Wiedinmyer, C., Helmig, D., Matsunaga, S., Potosnak, M., Milford, J., Guenther, A., 2008.** Monoterpene and Sesquiterpene Emission Estimates for the United States. *Environ. Sci. Technol.* 42, 1623–1629. doi:10.1021/es702274e
- Salameh, T., Afif, C., Sauvage, S., Borbon, A., Locoge, N., 2014.** Speciation of non-methane hydrocarbons (NMHCs) from anthropogenic sources in Beirut, Lebanon. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 10867–10877. doi:10.1007/s11356-014-2978-5
- Salameh, T., Sauvage, S., Afif, C., Borbon, A., Léonardis, T., Brioude, J., Waked, A., Locoge, N., 2015.** Exploring the seasonal NMHC distribution in an urban area of the Middle East during

- ECOCHEM campaigns: very high loadings dominated by local emissions and dynamics. *Environ. Chem.* 12, 316–328.
- Salameh, T., Sauvage, S., Afif, C., Borbon, A., Locoge, N., 2016.** Source apportionment vs. emission inventories of non-methane hydrocarbons (NMHC) in an urban area of the Middle East: local and global perspectives. *Atmos Chem Phys* 16, 3595–3607. doi:10.5194/acp-16-3595-2016
- Sandradewi, J., Prévôt, A.S.H., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M.R., Lanz, V.A., Weingartner, E., Baltensperger, U., 2008.** Using Aerosol Light Absorption Measurements for the Quantitative Determination of Wood Burning and Traffic Emission Contributions to Particulate Matter. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3316–3323. doi:10.1021/es702253m
- Sartelet, K.N., Couvidat, F., Seigneur, C., Roustan, Y., 2012.** Impact of biogenic emissions on air quality over Europe and North America. *AQMEII Int. Initiat. Eval. Reg.-Scale Air Qual. Models - Phase 1* 53, 131–141. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.10.046
- Sauvage, S., 2008.** Origine et comportement des composés HydroCarbonés Non Méthaniques (HCNM) en zone rurale. Université Lille 1.
- Sauvage, S., Plaisance, H., Locoge, N., Wroblewski, A., Coddeville, P., Galloo, J.C., 2009.** Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas. *Atmos. Environ.* 43, 2430–2441. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.02.001
- Schade, G., Solomon, S., Dellwik, E., Pilegaard, K., Ladstätter-Weissenmayer, A., 2011.** Methanol and other VOC fluxes from a Danish beech forest during late springtime. *Biogeochemistry* 106, 337–355. doi:10.1007/s10533-010-9515-5
- Schade, G.W., Goldstein, A.H., 2006.** Seasonal measurements of acetone and methanol: Abundances and implications for atmospheric budgets. *Glob. Biogeochem. Cycles* 20, n/a-n/a. doi:10.1029/2005GB002566
- Schade, G.W., Goldstein, A.H., 2001.** Fluxes of oxygenated volatile organic compounds from a ponderosa pine plantation. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 106, 3111–3123. doi:10.1029/2000JD900592
- Schade, G.W., Goldstein, A.H., Lamanna, M.S., 1999.** Are monoterpene emissions influenced by humidity? *Geophys. Res. Lett.* 26, 2187–2190. doi:10.1029/1999GL900444
- Schobesberger, S., Junninen, H., Bianchi, F., Lönn, G., Ehn, M., Lehtipalo, K., Dommen, J., Ehrhart, S., Ortega, I.K., Franchin, A., Nieminen, T., Riccobono, F., Hutterli, M., Duplissy, J., Almeida, J., Amorim, A., Breitenlechner, M., Downard, A.J., Dunne, E.M., Flagan, R.C., Kajos, M., Keskinen, H., Kirkby, J., Kupc, A., Kürten, A., Kurtén, T., Laaksonen, A., Mathot, S., Onnela, A., Praplan, A.P., Rondo, L., Santos, F.D., Schallhart, S., Schnitzhofer, R., Sipilä, M., Tomé, A., Tsagkogeorgas, G., Vehkamäki, H., Wimmer, D., Baltensperger, U., Carslaw, K.S., Curtius, J., Hansel, A., Petäjä, T., Kulmala, M., Donahue, N.M., Worsnop, D.R., 2013.** Molecular understanding of atmospheric particle formation from sulfuric acid and large oxidized organic molecules. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110, 17223–17228. doi:10.1073/pnas.1306973110
- Schurgers, G., Arneth, A., Holzinger, R., Goldstein, A.H., 2009.** Process-based modelling of biogenic monoterpene emissions combining production and release from storage. *Atmos Chem Phys* 9, 3409–3423. doi:10.5194/acp-9-3409-2009
- Sciare, J., 2016.** The Agia Marina Xyliatou Observatory: A remote supersite in Cyprus to monitor changes in the atmospheric composition of the Eastern Mediterranean and the Middle East. Presented at the EGU General Assembly Conference Abstracts, p. 11493.
- Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., 2007.** Short-chain oxygenated VOCs: Emission and uptake by plants and atmospheric sources, sinks, and concentrations. *Atmos. Environ.* 41, 2477–2499. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.11.029
- Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusà, J., Molowny-Horas, R., Schallhart, S., Metzger, A., Müller, M., Hansel, A., 2011.** Contrasting winter and summer VOC mixing ratios at a forest site in the Western Mediterranean Basin: the effect of local biogenic emissions. *Atmos Chem Phys* 11, 13161–13179. doi:10.5194/acp-11-13161-2011
- Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusia, J., Schallhart, S., Metzger, A., Müller, M., Hansel, A., 2013.** Volatile organic compounds in the western Mediterranean basin: urban and rural winter

- measurements during the DAURE campaign. *Atmos Chem Phys* 13, 4291–4306. doi:10.5194/acp-13-4291-2013
- Seibert, P., Kromp-Kolb, H., Baltensperger, U., Jost, D., Schwikowski, M., Kasper, A., Puxbaum, H., 1994.** Trajectory analysis of aerosol measurements at high alpine sites. *Transp. Transform. Pollut. Troposphere* 15, 689–693.
- Seinfeld, J.N., Pandis, S.N., 1998.** From air pollution to climate change. *Atmospheric Chem. Phys.*
- Sellegrì, K., Hanke, M., Umann, B., Arnold, F., Kulmala, M., 2005.** Measurements of organic gases during aerosol formation events in the boreal forest atmosphere during QUEST. *Atmos Chem Phys* 5, 373–384. doi:10.5194/acp-5-373-2005
- Shilling, J.E., Zaveri, R.A., Fast, J.D., Kleinman, L., Alexander, M.L., Canagaratna, M.R., Fortner, E., Hubbe, J.M., Jayne, J.T., Sedlacek, A., Setyan, A., Springston, S., Worsnop, D.R., Zhang, Q., 2013.** Enhanced SOA formation from mixed anthropogenic and biogenic emissions during the CARES campaign. *Atmos Chem Phys* 13, 2091–2113. doi:10.5194/acp-13-2091-2013
- Shim, C., Wang, Y., Singh, H.B., Blake, D.R., Guenther, A.B., 2007.** Source characteristics of oxygenated volatile organic compounds and hydrogen cyanide. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 112, n/a-n/a. doi:10.1029/2006JD007543
- Shiraiwa, M., Seinfeld, J.H., 2012.** Equilibration timescale of atmospheric secondary organic aerosol partitioning. *Geophys. Res. Lett.* 39, n/a-n/a. doi:10.1029/2012GL054008
- Sihto, S.-L., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Dal Maso, M., Petäjä, T., Riipinen, I., Korhonen, H., Arnold, F., Janson, R., Boy, M., Laaksonen, A., Lehtinen, K.E.J., 2006.** Atmospheric sulphuric acid and aerosol formation: implications from atmospheric measurements for nucleation and early growth mechanisms. *Atmos Chem Phys* 6, 4079–4091. doi:10.5194/acp-6-4079-2006
- Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrou, T., Müller, J.-F., Kuhn, U., Stefani, P., Knorr, W., 2014.** Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years. *Atmos Chem Phys* 14, 9317–9341. doi:10.5194/acp-14-9317-2014
- Singh, H.B., Salas, L.J., Chatfield, R.B., Czech, E., Fried, A., Walega, J., Evans, M.J., Field, B.D., Jacob, D.J., Blake, D., Heikes, B., Talbot, R., Sachse, G., Crawford, J.H., Avery, M.A., Sandholm, S., Fuelberg, H., 2004.** Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 109, D15S07. doi:10.1029/2003JD003883
- Sipilä, M., Berndt, T., Petäjä, T., Brus, D., Vanhanen, J., Stratmann, F., Patokoski, J., Mauldin, R.L., Hyvärinen, A.-P., Lihavainen, H., Kulmala, M., 2010.** The Role of Sulfuric Acid in Atmospheric Nucleation. *Science* 327, 1243. doi:10.1126/science.1180315
- Song, Y., Dai, W., Shao, M., Liu, Y., Lu, S., Kuster, W., Goldan, P., 2008.** Comparison of receptor models for source apportionment of volatile organic compounds in Beijing, China. *Environ. Pollut.* 156, 174–183. doi:10.1016/j.envpol.2007.12.014
- Spaulding, R.S., Schade, G.W., Goldstein, A.H., Charles, M.J., 2003.** Characterization of secondary atmospheric photooxidation products: Evidence for biogenic and anthropogenic sources. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 108. doi:10.1029/2002JD002478
- Spivakovsky, C.M., Logan, J.A., Montzka, S.A., Balkanski, Y.J., Foreman-Fowler, M., Jones, D.B.A., Horowitz, L.W., Fusco, A.C., Brenninkmeijer, C.A.M., Prather, M.J., Wofsy, S.C., McElroy, M.B., 2000.** Three-dimensional climatological distribution of tropospheric OH: Update and evaluation. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 105, 8931–8980. doi:10.1029/1999JD901006
- Spracklen, D.V., Bonn, B., Carslaw, K.S., 2008.** Boreal forests, aerosols and the impacts on clouds and climate. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 366, 4613. doi:10.1098/rsta.2008.0201
- Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., Ngan, F., 2015.** NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 96, 2059–2077. doi:10.1175/BAMS-D-14-00110.1
- Steinbacher, M., Dommen, J., Ammann, C., Spirig, C., Neftel, A., Prevot, A.S.H., 2004.** Performance characteristics of a proton-transfer-reaction mass spectrometer (PTR-MS) derived from

- laboratory and field measurements. *Proton Transf. React. Mass Spectrom.* 239, 117–128. doi:10.1016/j.ijms.2004.07.015
- Steinbrecher, R.,** Smiatek, G., Köble, R., Seufert, G., Theloke, J., Hauff, K., Ciccioli, P., Vautard, R., Curci, G., **2009.** Intra- and inter-annual variability of VOC emissions from natural and semi-natural vegetation in Europe and neighbouring countries. *Nat. Biog. Emiss. Environ. Relev. Atmospheric Trace Const. Eur.* 43, 1380–1391. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.072
- Stohl, A.,** Forster, C., Frank, A., Seibert, P., Wotawa, G., **2005.** Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2. *Atmos Chem Phys* 5, 2461–2474. doi:10.5194/acp-5-2461-2005
- Stojić, A.,** Stanišić Stojić, S., Mijić, Z., Šošarić, A., Rajšić, S., **2015.** Spatio-temporal distribution of VOC emissions in urban area based on receptor modeling. *Atmos. Environ.* 106, 71–79. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.01.071
- Sun, J.,** Zhang, Q., Canagaratna, M.R., Zhang, Y., Ng, N.L., Sun, Y., Jayne, J.T., Zhang, Xiaochun, Zhang, Xiaoye, Worsnop, D.R., **2010.** Highly time- and size-resolved characterization of submicron aerosol particles in Beijing using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Atmos. Environ.* 44, 131–140. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.03.020
- Taipale, R.,** Ruuskanen, T.M., Rinne, J., Kajos, M.K., Hakola, H., Pohja, T., Kulmala, M., **2008.** Technical Note: Quantitative long-term measurements of VOC concentrations by PTR-MS – measurement, calibration, and volume mixing ratio calculation methods. *Atmos Chem Phys* 8, 6681–6698. doi:10.5194/acp-8-6681-2008
- Tang, X.,** Madronich, S., Wallington, T., Calamari, D., **1998.** Changes in tropospheric composition and air quality. *J. Photochem. Photobiol. B* 46, 83–95. doi:10.1016/S1011-1344(98)00187-0
- Tholl, D.,** **2015.** Biosynthesis and biological functions of terpenoids in plants. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 148, 63–106. doi:10.1007/10_2014_295
- Tsigaridis, K.,** Kanakidou, M., **2002.** Importance of volatile organic compounds photochemistry over a forested area in central Greece. *Atmos. Environ.* 36, 3137–3146. doi:10.1016/S1352-2310(02)00234-0
- Tsilingiridis, G.,** Sidiropoulos, C., Pentaliotis, A., Evripidou, C., Papastavros, C., Mesimeris, T., Papastavrou, M., **2010.** A spatially allocated emissions inventory for Cyprus. *Global NEST J.*, 12, 99–107.
- Vana, M.,** Ehn, M., Petäjä, T., Vuollekoski, H., Aalto, P., de Leeuw, G., Ceburnis, D., O’Dowd, C.D., Kulmala, M., **2008.** Characteristic features of air ions at Mace Head on the west coast of Ireland. *17th Int. Conf. Nucleation Atmospheric Aerosols* 90, 278–286. doi:10.1016/j.atmosres.2008.04.007
- Vanhanen, J.,** Mikkilä, J., Lehtipalo, K., Sipilä, M., Manninen, H.E., Siivola, E., Petäjä, T., Kulmala, M., **2011.** Particle Size Magnifier for Nano-CN Detection. *Aerosol Sci. Technol.* 45, 533–542. doi:10.1080/02786826.2010.547889
- VanReken, T.M.,** Greenberg, J.P., Harley, P.C., Guenther, A.B., Smith, J.N., **2006.** Direct measurement of particle formation and growth from the oxidation of biogenic emissions. *Atmos Chem Phys* 6, 4403–4413. doi:10.5194/acp-6-4403-2006
- Vehkamäki, H.,** Dal Maso, M., Hussein, T., Flanagan, R., Hyvärinen, A., Lauros, J., Merikanto, P., Mönkkönen, M., Pihlatie, K., Salminen, K., Sogacheva, L., Thum, T., Ruuskanen, T.M., Keronen, P., Aalto, P.P., Hari, P., Lehtinen, K.E.J., Rannik, Ü., Kulmala, M., **2004.** Atmospheric particle formation events at Väriö measurement station in Finnish Lapland 1998–2002. *Atmos Chem Phys* 4, 2015–2023. doi:10.5194/acp-4-2015-2004
- Viana, M.,** Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitztenberger, R., **2008a.** Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *J. Aerosol Sci.* 39, 827–849. doi:10.1016/j.jaerosci.2008.05.007
- Viana, M.,** Pandolfi, M., Minguillón, M.C., Querol, X., Alastuey, A., Monfort, E., Celades, I., **2008b.** Inter-comparison of receptor models for PM source apportionment: Case study in an industrial area. *Atmos. Environ.* 42, 3820–3832. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.12.056

- Villani, P., Picard, D., Michaud, V., Laj, P., Wiedensohler, A., 2008.** Design and Validation of a Volatility Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer (VH-TDMA) to Characterize the Relationships Between the Thermal and Hygroscopic Properties of Atmospheric Aerosol Particles. *Aerosol Sci. Technol.* 42, 729–741. doi:10.1080/02786820802255668
- Vlasenko, A., Slowik, J.G., Bottenheim, J.W., Brickell, P.C., Chang, R.Y.-W., Macdonald, A.M., Shantz, N.C., Sjostedt, S.J., Wiebe, H.A., Leitch, W.R., Abbatt, J.P.D., 2009.** Measurements of VOCs by proton transfer reaction mass spectrometry at a rural Ontario site: Sources and correlation to aerosol composition. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 114, D21305. doi:10.1029/2009JD012025
- Vrekoussis, M., Liakakou, E., Koçak, M., Kubilay, N., Oikonomou, K., Sciare, J., Mihalopoulos, N., 2005.** Seasonal variability of optical properties of aerosols in the Eastern Mediterranean. *Atmos. Environ.* 39, 7083–7094. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.08.011
- Waked, A., Favez, O., Alleman, L.Y., Piot, C., Petit, J.-E., Delaunay, T., Verlinden, E., Golly, B., Besombes, J.-L., Jaffrezo, J.-L., Leoz-Garziandia, E., 2014.** Source apportionment of PM10 in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions. *Atmos Chem Phys* 14, 3325–3346. doi:10.5194/acp-14-3325-2014
- Wang, B., Shao, M., Lu, S., Yuan, B., Zhao, Y., Wang, M., Zhang, S., Wu, D., 2010.** Variation of ambient non-methane hydrocarbons in Beijing city in summer 2008. *Atmospheric Chem. Phys.* 10, 5911.
- Wang, J.-L., Ding, W.-H., Chen, T.-Y., 2000.** Source determination of light non-methane hydrocarbons by simultaneous multi-site sampling in a metropolitan area. *Chemosphere - Glob. Change Sci.* 2, 11–22. doi:10.1016/S1465-9972(99)00057-4
- Wang, Y., Ren, X., Ji, D., Zhang, J., Sun, J., Wu, F., 2012.** Characterization of volatile organic compounds in the urban area of Beijing from 2000 to 2007. *J. Environ. Sci.* 24, 95–101. doi:10.1016/S1001-0742(11)60732-8
- Warneke, C., de Gouw, J.A., Del Negro, L., Brioude, J., McKeen, S., Stark, H., Kuster, W.C., Goldan, P.D., Trainer, M., Fehsenfeld, F.C., Wiedinmyer, C., Guenther, A.B., Hansel, A., Wisthaler, A., Atlas, E., Holloway, J.S., Ryerson, T.B., Peischl, J., Huey, L.G., Hanks, A.T.C., 2010.** Biogenic emission measurement and inventories determination of biogenic emissions in the eastern United States and Texas and comparison with biogenic emission inventories. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 115, n/a-n/a. doi:10.1029/2009JD012445
- Warneke, C., de Gouw, J.A., Kuster, W.C., Goldan, P.D., Fall, R., 2003.** Validation of Atmospheric VOC Measurements by Proton-Transfer- Reaction Mass Spectrometry Using a Gas-Chromatographic Preseparation Method. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2494–2501. doi:10.1021/es026266i
- Warneke, C., van der Veen, C., Luxembourg, S., de Gouw, J., Kok, A., 2001.** Measurements of benzene and toluene in ambient air using proton-transfer-reaction mass spectrometry: calibration, humidity dependence, and field intercomparison. *Int. J. Mass Spectrom.* 207, 167–182. doi:10.1016/S1387-3806(01)00366-9
- WHO, 2014.** Health Statistics and Information System.
- WHO, 2000.** Air Quality Guidelines for Europe. Second Edition. WHO Reg. Publ. European Series.
- Wildt, J., Kobel, K., Schuh-Thomas, G., Heiden, A.C., 2003.** Emissions of Oxygenated Volatile Organic Compounds from Plants Part II: Emissions of Saturated Aldehydes. *J. Atmospheric Chem.* 45, 173–196. doi:10.1023/A:1024030821349
- Winters, A.J., Adams, M.A., Bleby, T.M., Rennenberg, H., Steigner, D., Steinbrecher, R., Kreuzwieser, J., 2009.** Emissions of isoprene, monoterpene and short-chained carbonyl compounds from *Eucalyptus* spp. in southern Australia. *Atmos. Environ.* 43, 3035–3043. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.03.026
- Woo, K., Chen, D., Pui, D., McMurry, P., 2001.** Measurement of Atlanta aerosol size distributions: observations of ultrafine particle events. *Aerosol Sci. Technol.* 34, 75–87.
- Xiang, Y., Delbarre, H., Sauvage, S., Léonardis, T., Fourmentin, M., Augustin, P., Locoge, N., 2012.** Development of a methodology examining the behaviours of VOCs source apportionment

- with micro-meteorology analysis in an urban and industrial area. *Environ. Pollut.* 162, 15–28. doi:10.1016/j.envpol.2011.10.012
- Xie, Y., Berkowitz, C.M., 2007.** The use of conditional probability functions and potential source contribution functions to identify source regions and advection pathways of hydrocarbon emissions in Houston, Texas. *Atmos. Environ.* 41, 5831–5847. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.03.049
- Xie, Y., Berkowitz, C.M., 2006.** The use of positive matrix factorization with conditional probability functions in air quality studies: An application to hydrocarbon emissions in Houston, Texas. *Atmos. Environ.* 40, 3070–3091. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.12.065
- Yáñez-Serrano, A.M., Nölscher, A.C., Bourtsoukidis, E., Derstroff, B., Zannoni, N., Gros, V., Lanza, M., Brito, J., Noe, S.M., House, E., Hewitt, C.N., Langford, B., Nemitz, E., Behrendt, T., Williams, J., Artaxo, P., Andreae, M.O., Kesselmeier, J., 2016.** Atmospheric mixing ratios of methyl ethyl ketone (2-butanone) in tropical, boreal, temperate and marine environments. *Atmos Chem Phys Discuss* 2016, 1–32. doi:10.5194/acp-2016-317
- Yli-Juuti, T., Riipinen, I., Aalto, P.P., Nieminen, T., Maenhaut, W., Janssens, I.A., Claeys, M., Salma, I., Ocskay, R., Hoffer, A., 2009.** Characteristics of new particle formation events and cluster ions at K-pusztá, Hungary. *Boreal Environ. Res.* 14, 683–698.
- Yuan, B., Shao, M., de Gouw, J., Parrish, D.D., Lu, S., Wang, M., Zeng, L., Zhang, Q., Song, Y., Zhang, J., Hu, M., 2012.** Volatile organic compounds (VOCs) in urban air: How chemistry affects the interpretation of positive matrix factorization (PMF) analysis. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 117. doi:10.1029/2012JD018236
- 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., Shimojo, 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., Worsnop, D.R., 2007.** Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophys. Res. Lett.* 34, n/a-n/a. doi:10.1029/2007GL029979
- Zhang, R., Suh, I., Zhao, J., Zhang, D., Fortner, E.C., Tie, X., Molina, L.T., Molina, M.J., 2004.** Atmospheric New Particle Formation Enhanced by Organic Acids. *Science* 304, 1487. doi:10.1126/science.1095139
- Zhao, J., Ortega, J., Chen, M., McMurry, P.H., Smith, J.N., 2013.** Dependence of particle nucleation and growth on high-molecular-weight gas-phase products during ozonolysis of α -pinene. *Atmos Chem Phys* 13, 7631–7644. doi:10.5194/acp-13-7631-2013
- Zhao, J., Zhang, R., 2004.** Proton transfer reaction rate constants between hydronium ion (H_3O^+) and volatile organic compounds. *Atmos. Environ.* 38, 2177–2185. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.01.019
- Zhou, L., Kim, E., Hopke, P.K., Stanier, C.O., Pandis, S., 2004.** Advanced Factor Analysis on Pittsburgh Particle Size-Distribution Data Special Issue of Aerosol Science and Technology on Findings from the Fine Particulate Matter Supersites Program. *Aerosol Sci. Technol.* 38, 118–132. doi:10.1080/02786820390229589

LISTE DES ILLUSTRATIONS :

LISTE DES FIGURES :

CHAPITRE I

Figure I.1: Sélection de COV par familles d'intérêt	24
Figure I.2: Schématisation du mécanisme générale d'oxydation des COV (adapté de Kroll and Seinfeld, 2008)	34
Figure I.3: Schématisation de l'évolution temporelle journalière typique de la CLA (Hufty, 2001) ..	40
Figure I.4: Schématisation de la formation d'une brise de mer (à gauche) et d'une brise de terre (à droite)	42
Figure I.5: Schématisation du transport à longue-distance intercontinental pour l'hémisphère nord (MetED, 2012)	42
Figure I.6: Diagramme isoplèthe (Jenkin and Clemitchaw, 2000).....	44
Figure I.7: Profil d'ozone observé dans un système de type photoréacteur soumis à une irradiation constante. Le mélange réactionnel est initialement riche en COV et en NOx. (Camredon and Aumont, 2007).....	44
Figure I.8: Composition relative en matière organique (représentée en vert), sulfates (rouge), nitrates (bleu), ammonium (orange) et chlorures (violet) des PM ₁ en différents sites de mesure de type urbain (nom en bleu), périurbain sous le vent de centres urbains majeurs (nom en noir) et rural (nom en violet) (Zhang et al., 2007).....	46
Figure I.9: Représentation schématique des processus impliqués dans la formation d'AOS (Delmas et al., 2005).....	48
Figure I.10: Forçage radiatif anthropique des principaux constituants de l'atmosphère (GES, aérosols, gaz réactifs) pour la période 1750 – 2011. Source : GIEC, 2013	53
Figure I.11: Géographie du bassin méditerranéen	54
Figure I.12: Surface des forêts dans les pays du pourtour de la Méditerranée en 2010 (Source : FAO, 2013).....	56
Figure I.13: Distribution et croissance de la population dans les centres urbains ou à proximité des zones littorales, dans la région méditerranéenne (adapté de FAO, 2013)	57
Figure I.14: Comparaison des précipitations obtenues sur la période 1971-2010 par rapport à celles sur 1902-2010 (Source : « <i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i> » (NOOA), http://www.noaa.gov/).....	58
Figure I.15: Index de changement climatique régional (RCCI) comparant l'impact potentiel du changement climatique prédit sur la période de 2080-2099 de 26 régions par rapport à la période durant laquelle les gaz à effet de serre impactaient peu le climat soit 1960-1979 (Source : Giorgi, 2006).....	59
Figure I.16: Bassin méditerranéen à la confluence de plusieurs déversoirs de pollution	60

Figure I.17: Emissions de COVB pour différents pays européens ou voisins (Kalogridis, 2014 adapté de Steinbrecher et al., 2009).....	61
Figure I.18: Exemple de mesure satellitaire montrant les différences de concentrations d’ozone entre les régions méditerranéennes est et ouest (données EUMETSAT).....	63
Figure I.19: Effet des émissions de COVB sur les concentrations en ozone simulées en été 2001 (Curci et al., 2009).....	64
Figure I.20: Parts d’AOS formés d’origine biogénique (à gauche) et d’origine anthropique (à droite) à l’échelle globale (Tsigaridis and Kanakidou, 2002).....	65
Figure I.21: Ecart relatif des concentrations simulées en AOS sans prendre en compte les émissions de COV anthropiques (à gauche) et écart relatif des concentrations simulées en AOS anthropiques sans prendre en compte les émissions de COV biogéniques (à droite) (Sartelet et al., 2012).	65

CHAPITRE II

Figure II.1 : Localisation de la station de mesure CAO (étoile bleue), des plus grandes agglomérations chypriotes (losanges jaunes) et des massifs montagneux (cercles verts).	71
Figure II.2 : Vues d’ouest en est depuis la station CAO (Décembre 2014).....	73
Figure II.3 : Installation des GC-FID au cours de la campagne d’observation.....	76
Figure II.4 : Installation des instruments analytiques au cours de la campagne intensive.....	77
Figure II.5 : Schéma pneumatique de l’analyseur AirmoVOC en mode prélèvement (a) et en mode injection (b).....	81
Figure II.6 : Schéma d’installation des GC-FID.....	83
Figure II.7 : Chromatogrammes de référence pour l’identification des COV légers (en haut), mesurés par ChromaTrap, et des COV plus lourds (en bas), mesurés par AirmoVOC.....	85
Figure II.8 : Sélection de cartes de contrôle de coefficients de réponse de COV mesurés par GC-FID (éthane, n-pentane, toluène et o-xylène).....	87
Figure II.9 : Comparaison des pics interférents avec le pic de propane (entouré en pointillé) avant (chromatogramme du 04/07/2015 de 14 h 16 en rouge foncé) et après (chromatogramme du 07/07/2015 de 14 h 13 en rouge clair) changement de la bouteille d’hydrogène.....	88
Figure II.10 : Evolution du bruit de fond du ChromaTrap illustrée par la comparaison entre deux chromatogrammes (celui de 01/03/2015 à 11 h 16 est en rouge foncé et celui de 01/07/2015 à 11 h 16 est en rouge clair).	89
Figure II.11 : Histogramme de la répartition des incertitudes (en ppt) associées aux différentes composantes des incertitudes élargies des concentrations moyennes des COV mesurées au cours de la campagne intensive (cf. tableau III.3).	90
Figure II.12 : Représentation schématique du fonctionnement du PTR-MS (selon de Gouw and Warneke, 2007).....	92
Figure II.13 : Résultat de l’interpolation des mesures de blanc pour m/z 33 amu.....	99
Figure II.14 : Signaux normalisés du PTR-MS (en haut) et droites d’étalonnage (en bas) obtenus lors de la calibration du 26 Février 2015.	100
Figure II.15 : Histogramme de la répartition des incertitudes relatives (en %) associées aux différentes composantes des incertitudes élargies des concentrations moyennes des COV mesurées par PTR-MS.	102
Figure II.16 : Schématisation fluide de l’échantillonneur Across.....	104
Figure II.17 : Carte de contrôle des aires du toluène lors de la mesure d’un étalon.	109
Figure II.18 : Composition de la phase mobile au cours d’un cycle d’analyse HPLC.....	111
Figure II.19 : Carte de contrôle des aires du formaldéhyde lors de la mesure d’une solution Supelco.	112

Figure II.20 : Intercomparaison des mesures GC-FID et PTR-MS du benzène et du toluène par comparaison des variations temporelles de leurs concentrations (en ppt) et par corrélation des concentrations.	115
Figure II.21 : Intercomparaison des mesures on-line et off-line de α -pinène, de β -pinène et de la somme de monoterpènes par comparaison des variations temporelles de leurs concentrations (en ppt) et par corrélation des concentrations.	118
Figure II.22 : Intercomparaison des mesures on-line et off-line d'acétaldéhyde, d'acétone et de MEK par comparaison des variations temporelles de leurs concentrations (en ppt) et par corrélation des concentrations.	119
Figure II.23 : Schéma de l'ASCM (Ng et al., 2011).....	121
Figure II.24 : Représentation des fragments de masse détectés par l'ACSM et leur répartition suivant les espèces chimiques (Petit, 2014).....	122
Figure II.25 : Schéma de fonctionnement d'un DMA cylindrique.....	123
Figure II.26 : Schéma de fonctionnement d'un NAIS (Mirme and Mirme, 2013).....	124
Figure II.27 : Schéma de fonctionnement d'un PSM (Vanhanen et al., 2011).....	125
Figure II.28 : Recouvrement temporel des mesures de COV lors de la campagne d'observation.	127
Figure II.29 : Recouvrement temporel des mesures on-line et off-line (MA : cartouches multi-adsorbants et DNPH : cartouches DNPH) de COV lors de la campagne intensive.	127

CHAPITRE III

Figure III.1 : Les différents modèles sources-récepteur applicables en fonction de la connaissance préalable des sources d'émissions (adapté de Viana et al., 2008a).....	132
Figure III.2 : Résultats de l'analyse CPF des contributions relatives d'une source anthropique ayant influencé les concentrations en COV lors de la campagne intensive de Mars 2015.	142
Figure III.3 : Inventaire des émissions de COV totaux de Chypre compilé pour l'année 2002 (Tsilingiridis et al., 2010).....	143
Figure III.4 : Classification des rétro-panaches de masses d'air obtenus avec le modèle FLEXPART et observés à la station CAO en Mars 2015.	144
Figure III.5 : Exemple de calcul des concentrations suivant l'approche CF.	145
Figure III.6: Instrument status indicating the period when each gas, aerosol and meteorological instrument was operating.....	149
Figure III.7: Classification of air masses which impacted the site during the intensive field campaign of March 2015 and their relative contribution.....	152
Figure III.8: Wind rose of March 2015. Contribution expressed in percent corresponds to the frequency of counts by wind sector.....	155
Figure III.9: Wind roses in function of air mass origins and time periods.....	156
Figure III.10: Time series of gas tracers (Ozone, CO, NO and NO ₂ – black and grey colors) in relation to air mass origins and temperature.....	157
Figure III.11: Time series of aerosol tracers (PM _{2.5} , PM ₁₀ , BC, BC fuel and BC wood burning – blue and black colors) in relation to air mass origins and temperature.....	158
Figure III.12: Time series of a selection of anthropogenic VOCs (acetylene, i-butane, ethylene and propene – blue lines) in comparison with air mass origin, meteorological parameters (temperature displayed as red lines) and air combustion tracers (CO and BC – black lines).....	162
Figure III.13: Time series of a selection of biogenic VOCs (isoprene and α -pinene – green lines) in comparison with meteorological parameters (solar radiation, temperature and relative humidity; displayed as orange, red and blue lines, respectively).....	163
Figure III.14: Time series of a selection of OVOCs (methanol, acetaldehyde, acetone, purple lines), temperature (red line) and air mass origin clustering.....	165
Figure III.15: Chemical profiles of the six-factor PMF solution (20 VOCs).	166

Figure III.16: Time series of VOCs factor contributions (a - $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and accumulated relative VOCs contributions (b).....	167
Figure III.17: Diel variation in the VOC factor contribution (a, b), temperature and solar radiation (c, d) represented by hourly box plots.	169
Figure III.18: Rose of the CPF for VOCs factors 1 & 2 in function of vegetation.....	170
Figure III.19: Potential source areas contributing to the 3 anthropogenic VOCs factors, determined using the CF model 5-days back-trajectories from HYSPLIT model, as a function of air masses origin.	172
Figure III.20: Diel variation in the factor contributions (a-c) represented by hourly box plots.	173
Figure III.21: Rose of the CPF for VOC factors 3, 4, 5 (a-c, respectively).....	174
Figure III.22: Time series of the VOC factor 6 contribution (blue line) and CO (dark line).....	176
Figure III.23: Diel variation in the VOC factor 6 contributions represented by hourly box plots.....	177
Figure III.24: Potential source areas contributing to the VOC factor 6 in the function of air mass origins.	178
Figure III.25: Mass spectra profile obtained for the 3 factor constrained PMF solution.....	181
Figure III.26: Accumulated time series of OA and VOC factor contribution; time series of temperature and air mass origin (C: cluster).	182
Figure III.27: Accumulated average contributions of the OA and VOC factors (a and b, respectively) as a function of air mass origins.	183
Figure III.28: Diel variation of the OA and VOC factor contributions represented by average contributions.....	186
Figure III.29: Time series of OA and VOC factor contributions in March 2015 (a, c) or on selected days of the intensive field campaign (b1-b3) to point out covariations and confirm average daily variations presented in figure III.28	188

CHAPITRE IV

Figure IV.1: Carte de Chypre localisant les types de végétation (©Soil Survey and Monitoring in Cyprus Costas Hadjiparaskevas)	193
Figure IV.2: Espèces de pin présentes à Chypre : pins de Calabrian (à gauche) et pins noirs (à droite) ...	194
Figure IV.3: Maquis (à gauche) et phrygas (à droite)	195
Figure IV.4: Végétation occupant les plaines : jujubier sauvage (en haut à gauche), azéroliers (en haut à droite), pimprenelle (en bas à gauche), thym sauvage (en bas à droite).....	195
Figure IV.5 : Schéma de synthèse des COVB dans les cellules végétales (d’après Kesselmeier and Staudt, 1999)	197
Figure IV.6 : Localisation et fonction des émissions de COVB (d’après Tholl 2015).	199
Figure IV.7 : Représentation schématique de l’influence de la température et du rayonnement sur les taux de synthèse des COVB (S) et sur leurs taux d’émissions (E).....	201
Figure IV.8 : Variations diurnes des concentrations ambiantes en monoterpènes (en haut) et variations diurnes de leur taux d’émissions (en bas).	202
Figure IV.9: Comparison of mean concentrations (in ppt) and speciation (in %) of primary BVOCs with the ones observed in the literature in the Mediterranean region with different vegetation types.	212
Figure IV.10: Diel variation of isoprene and monoterpenes, represented by hourly box plots (in green colors) in comparison with mean diel variation of meteorological parameters (solar radiation, temperature displayed as red lines and orange boxes, respectively).	213
Figure IV.11: Time series of isoprene and a selection of monoterpenes (α -pinene and β -pinene) in comparison with time series of meteorological parameters (solar radiation, temperature, wind speed, precipitation and relative humidity).	216

Figure IV.12: PMF factor contributions to the measured concentration of selected OVOCs. PMF analysis is presented in Debevec et al., 2017.	218
Figure IV.13: Diel variation of methanol and acetaldehyde, represented by hourly box plots (in blue colors) in comparison with mean diel variation of meteorological parameters (solar radiation, temperature displayed as red lines and orange boxes, respectively) and isoprene and its oxidation products (in green colors).....	220
Figure IV.14: Examples of size distribution spectra, measured with the NAIS, showing NPF events and their classification.	222
Figure IV.15: Time series of particle number N_{PSM} , N_{DMPS} and CS in comparison with indicators of polluted atmospheric conditions (CO and BC), suspected parameters controlling NPF events (SO_2 , H_2SO_4 , isoprene and monoterpenes) and accumulated time series of VOCs factor and PM_1 contribution.....	224
Figure IV.16: Average and standard deviation of CS, particles formation and growth rates ($J_{1.5}$ and $\text{GR}_{1.5-3}$ respectively) and atmospheric parameters daily concentrations measured at the CAO station in case of event (NPF1-NPF4) or non-event days (grey bars).....	225
Figure IV.17: Diel variation of meteorological parameters (global solar radiation, relative humidity and temperature), BVOCs (isoprene and monoterpenes) and H_2SO_4 during NPF event days (NPF1-NPF4 displayed as red, yellow, blue and green lines, respectively) and non-event days (grey lines).....	227
Figure IV.18: Time series of N_{PSM} , N_{DMPS} , $N_{\text{PSM-DMPS}}$ and CS during NPF2 event days (i. e. 08-10 March) in comparison with meteorological parameters (global solar radiation, temperature, relative humidity and precipitation), SO_2 , H_2SO_4 , BVOCs (isoprene, MVK+MACR and monoterpenes) and PM_1 composition.	232

CHAPITRE V

Figure V.1: Monthly and diel variations in meteorological parameters represented by box plots.....	247
Figure V.2: Wind roses in function of air mass origins and time periods (i. e. day/night).	248
Figure V.3: Mean seasonal variability in the occurrences of air mass origin observed at the CAO station.	248
Figure V.4: Monthly and diel variations in a selection of gas tracers (CO and NO_2) represented by box plots.....	251
Figure V.5: Monthly variation of a selection in primary anthropogenic VOCs represented by hourly box plots.....	252
Figure V.6: Monthly variation of a selection of primary biogenic VOCs (isoprene and α -pinene) represented by hourly box plots.	254
Figure V.7: Chemical profiles of the 7-factor PMF solution (12 VOCs).....	255
Figure V.8: Time series of VOC factor contributions ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and accumulated relative VOC contributions.....	256
Figure V.9: Variation and origin in the factor 1. (a) Monthly variation of the factor contributions represented by box plots. (b) Rose of the CPF of the factor in summer 2015.....	257
Figure V.10: Variation and origin in the factor 2. (a-b) Monthly and diel variations in the factor contributions represented by box plots. (c) Average contribution of the factor as a function of air mass origins. (d) Rose of the CPF of the factor.	258
Figure V.11: Variation and origin in the factors 3, 4 and 5 (colored in rose, orange and brown, respectively). (a-b) Monthly and diel variations in the factor contributions represented by box plots. (c) Average contribution of the factor as a function of air mass origins. (d) Rose of the CPF of the factor. ...	260
Figure V.12: Variation and origin in the factor 3 (a and b) during summer 15. (a) Diel variations of the factor contributions represented by box plots. (b) Rose of the CPF of the factor.	261
Figure V.13: Correlation between contributions of factors 4 and 5. Contributions are colored as a function of air mass origins.	262

Figure V.14: Variation and origin in the factors 6 and 7 (colored in blue and violet, respectively). (a and b) Monthly and diel variations in the factor contributions represented by box plots. (c) Average contribution of the factor as a function of air mass origins. **264**

Figure V.15: Variations of seasonal averaged contributions of the seven modeled VOC sources (expressed in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)..... **269**

Figure V.16: Accumulated average contributions of the VOC factors per season as a function of air mass origins; (top of each sub-figure – in grey): relative contribution of air masses..... **272**

LISTE DES TABLEAUX :

CHAPITRE I

Tableau I.1: Noms et structures d'une sélection de COVB	26
Tableau I.2: Inventaire des sources d'une sélection de COVO	30
Tableau I.3: Temps de résidence d'une sélection de COV (selon Atkinson and Arey, 2003a,b; Atkinson, 2000)	38
Tableau I.4: POCP d'une sélection de COV (Derwent et al., 1996).....	45
Tableau I.5: Taux de transfert d'une sélection de COV (Ait-Helal, 2013).....	49

CHAPITRE II

Tableau II.1 : Espèces détectées au cours de la campagne d'observation	76
Tableau II.2 : Espèces détectées seulement au cours de la campagne intensive	78
Tableau II.3 : Limites de détection des COV mesurés au cours des 2 campagnes de mesure.....	89
Tableau II.4 : Masses atmosphériques d'intérêt usuellement mesurées par PTR-MS – Contribution (en %) des COV sur les masses auxquelles ils sont détectés (Ammann et al., 2004; de Gouw and Warneke, 2007; de Gouw et al., 2003; Kuster et al., 2004; Lee et al., 2005; Taipale et al., 2008; Warneke et al., 2003).	94
Tableau II.5 : Tableau synthétique des masses diagnostiques du PTR-MS	97
Tableau II.6 : Limites de détection des COV calibrés.....	101
Tableau II.7 : Performances analytiques de la GC-FID utilisée pour les mesures indirectes de COV.....	108
Tableau II.8 : Performances analytiques de l'HPLC-UV utilisé pour les mesures indirectes de COV.....	112
Tableau II.9 : Fragments majeurs de l'eau et des composants de la matière particulaire (Allan et al., 2004)	122

CHAPITRE III

Table III.1: Details of techniques and measurements of VOCs from March 2015 to 29 March 2015.	150
Table III.2: Input information and mathematical diagnostic for the results of PMF analysis.	153
Table III.3: Statistics ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), detection limits (DL - $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and relative uncertainties $u(X)/X$ (Unc. - %) of selected VOC concentrations measured at the site.	160
Table III.4: Comparison of mean concentrations of selected VOCs with ambient levels observed in the literature in the Mediterranean region from different atmospheres.....	161

CHAPITRE IV

Tableau IV.1: Gamme des taux d'émissions de COVB pour une sélection de plantes méditerranéennes rencontrées à Chypre.....	196
--	------------

CHAPITRE V

Table V.1: Details of techniques and measurements of VOCs from 9 January 2015 to 29 February 2016.	242
Table V.2: Input information and mathematical diagnostic for the results of PMF analysis.	244
Table V.3: Statistics (mean \pm standard deviation – expressed in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), detection limits (DL - $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and mean relative uncertainties $U(X)/X$ (Unc. - %) of VOC concentrations measured at the site during the observation field campaign.	249
Table V.4: Comparison of mean concentrations (mean \pm standard deviation – expressed in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) of selected VOCs with ambient levels observed in the literature in the Mediterranean region.....	250

ANNEXES :

STANDARD NPL D64 1636 (DU 06/08/2010):

Espèce présente	Concentration ± Incertitudes (ppb)	Espèce présente	Concentration ± Incertitudes (ppb)
Ethane	4,11 ± 0,08	2-Methylpentane	3,96 ± 0,08
Ethylène	4,08 ± 0,08	n-Hexane	3,97 ± 0,08
Propane	4,07 ± 0,08	Isoprène	3,97 ± 0,08
Propène	4,02 ± 0,08	n-Heptane	3,92 ± 0,08
i-Butane	4,08 ± 0,08	Benzène	3,99 ± 0,08
n-Butane	3,96 ± 0,08	i-Octane	3,99 ± 0,08
Acétylène	4,08 ± 0,08	n-Octane	3,95 ± 0,08
Trans-2-butène	3,96 ± 0,08	Toluène	3,94 ± 0,08
1-Butène	3,90 ± 0,08	Ethylbenzène	3,89 ± 0,08
Cis-2-butène	3,91 ± 0,08	m-Xylène	3,89 ± 0,08
i-Pentane	3,96 ± 0,08	p-Xylène	3,84 ± 0,08
n-Pentane	4,02 ± 0,08	o-Xylène	4,00 ± 0,08
1,3-Butadiène	4,01 ± 0,08	135-TMB	4,00 ± 0,08
Trans-2-pentène	3,82 ± 0,08	124-TMB	4,15 ± 0,08
1-Pentène	3,89 ± 0,08	123-TMB	3,89 ± 0,08

STANDARD NPL D09 0597 (DU 13/08/2015) :

Espèce présente	Concentration ± Incertitudes (ppb)	Espèce présente	Concentration ± Incertitudes (ppb)
Ethane	2,08 ± 0,04	n-Hexane	2,05 ± 0,04
Ethylène	2,00 ± 0,04	Isoprène	2,06 ± 0,05
Propane	2,10 ± 0,04	n-Heptane	2,06 ± 0,04
Propène	2,06 ± 0,04	Benzène	1,97 ± 0,04
i-Butane	2,16 ± 0,04	i-Octane	2,04 ± 0,04
n-Butane	2,04 ± 0,04	n-Octane	2,07 ± 0,04
Acétylène	2,14 ± 0,11	Toluène	1,97 ± 0,05
Trans-2-butène	2,03 ± 0,04	Ethylbenzène	1,97 ± 0,05
1-Butène	2,04 ± 0,04	m,p-Xylène	3,95 ± 0,10
Cis-2-butène	2,06 ± 0,04	o-Xylène	1,97 ± 0,05
i-Pentane	2,07 ± 0,04	135-TMB	2,01 ± 0,06
n-Pentane	2,07 ± 0,04	124-TMB	1,99 ± 0,05
1,3-Butadiène	2,03 ± 0,04	123-TMB	2,05 ± 0,06
Trans-2-pentène	2,04 ± 0,04	α-Pinène	1,98 ± 0,10
1-Pentène	2,04 ± 0,04	β-Pinène	2,01 ± 0,10
2-Methylpentane	2,08 ± 0,04	Limonène	2,03 ± 0,10

STANDARD NPL D09 0558 (DU 21/11/2013) :

Espèce présente	Concentration ± Incertitudes (ppb)	Espèce présente	Concentration ± Incertitudes (ppb)
Ethane	3,96 ± 0,08	Isoprène	3,93 ± 0,08
Ethylène	3,82 ± 0,08	n-Heptane	3,93 ± 0,08
Propane	3,99 ± 0,08	Benzène	3,96 ± 0,08
Propène	3,92 ± 0,08	i-Octane	3,90 ± 0,08
i-Butane	4,11 ± 0,08	n-Octane	3,94 ± 0,08
n-Butane	3,89 ± 0,08	Toluène	3,96 ± 0,10
Acétylène	4,04 ± 0,08	Ethylbenzène	3,95 ± 0,10
Trans-2-butène	3,88 ± 0,08	m-Xylène	4,00 ± 0,10
1-Butène	3,89 ± 0,08	p-Xylène	3,95 ± 0,10
Cis-2-butène	3,93 ± 0,08	o-Xylène	3,96 ± 0,10
i-Pentane	3,95 ± 0,08	135-TMB	4,18 ± 0,10
n-Pentane	3,95 ± 0,08	124-TMB	4,08 ± 0,10
1,3-Butadiène	3,88 ± 0,08	123-TMB	3,78 ± 0,10
Trans-2-pentène	3,88 ± 0,08	α-Pinène	3,99 ± 0,08
1-Pentène	3,89 ± 0,08	β-Pinène	4,07 ± 0,14
2-Methylpentane	3,97 ± 0,08	Limonène	4,10 ± 0,21
n-Hexane	3,90 ± 0,08		

STANDARD NPL D91 0353 (DU 04/09/2012) :

Espèce présente	Concentration ± Incertitudes (ppb)	Espèce présente	Concentration ± Incertitudes (ppb)
Isoprène	2,22 ± 0,04	β-Pinène	2,13 ± 0,11
Benzène	2,24 ± 0,04	Myrcène	2,49 ± 0,12
Toluène	2,22 ± 0,04	3-carène	2,34 ± 0,12
Ethylbenzène	2,34 ± 0,05	Cis-ocimène	2,27
m-Xylène	2,38 ± 0,05	Limonène	2,24 ± 0,11
p-Xylène	2,41 ± 0,05	p-Cymène	2,15
o-Xylène	2,38 ± 0,05	1,8-Cinéole	2,03 ± 0,10
α-Pinène	2,25 ± 0,07	Camphre	2,25

STANDARD VSL APEX1099168 (DU 09/10/2013) :

Espèce présente	Concentration ± Incertitudes (ppb)	Espèce présente	Concentration ± Incertitudes (ppb)
Ethane	5,09 ± 0,25	2-Methylpentane	5,04 ± 0,25
Ethylène	5,23 ± 0,25	n-Hexane	4,94 ± 0,25
Propane	4,98 ± 0,25	Isoprène	5,04 ± 0,25
Propène	5,09 ± 0,25	n-Heptane	4,99 ± 0,25
i-Butane	5,06 ± 0,25	Benzène	5,00 ± 0,25
n-Butane	5,05 ± 0,25	i-Octane	5,02 ± 0,25
Acétylène	5,16 ± 0,25	n-Octane	5,07 ± 0,25
Trans-2-butène	5,12 ± 0,25	Toluène	5,00 ± 0,25
1-Butène	5,12 ± 0,25	Ethylbenzène	5,05 ± 0,25
Cis-2-butène	5,07 ± 0,25	m-Xylène	5,14 ± 0,25
i-Pentane	4,99 ± 0,25	p-Xylène	4,98 ± 0,25
n-Pentane	5,14 ± 0,25	o-Xylène	4,98 ± 0,25
1,3-Butadiène	5,08 ± 0,25	135-TMB	5,05 ± 0,25
Trans-2-pentène	5,09 ± 0,25	124-TMB	5,10 ± 0,25
1-Pentène	5,04 ± 0,25		

CANISTER GCU N°3818 :

m/z (amu)	Espèce présente	Concentration ± Incertitude (PPB)
33	Méthanol	990 ± 6
42	Acétonitrile	990 ± 6
45	Acétaldehyde	950 ± 5
47	Ethanol	1000 ± 5
57	Acroléine	1010 ± 5
59	Acétone	980 ± 5
69	Isoprène	950 ± 5
71	Méthacroléine	1010 ± 5
73	Butanone	990 ± 5
79	Benzène	990 ± 5
93	Toluène	990 ± 5
107	o-Xylène	1020 ± 6
113	Chlorobenzène	1010 ± 5
137	a-Pinène	1010 ± 5

Les calibrations et les mesures de blanc ont été majoritairement effectuées par un intervenant du CyI, Michael Pikridas, tout au long de la campagne d'observation. Pour lui faciliter la manipulation des systèmes analytiques, un manifold constitué de plusieurs vannes 2 ou 3 voies a permis de basculer les GC-FID en mesure d'air zéro ou en calibration, mais aussi de mesurer des débits sans devoir modifier l'installation. Les différentes positions du manifold sont schématisées en [figure B-1](#).

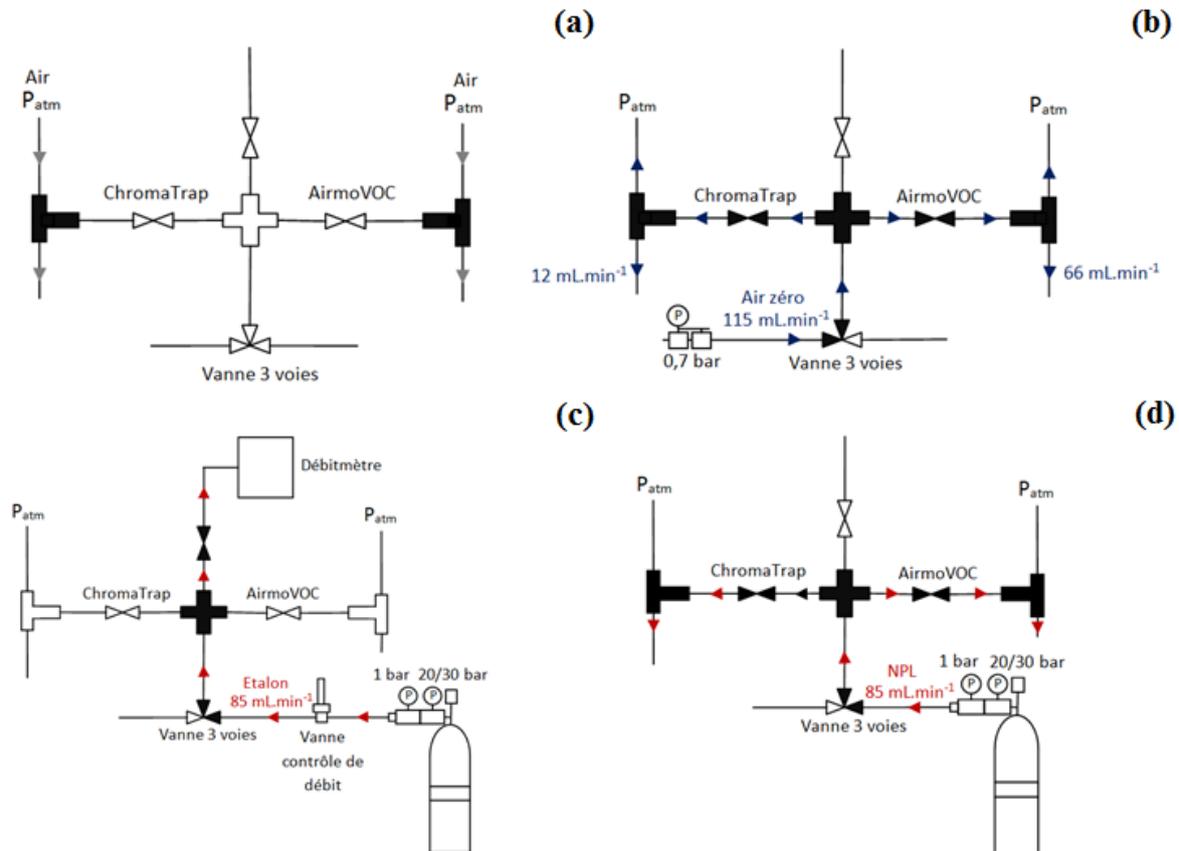


Figure B-1 : Positions du manifold : mode mesure (a), mode balayage en air zéro (b), mode mesure de débit du standard NPL (c) et mode calibration (d).

L'intervention sur le manifold ne pouvait être faite à n'importe quel moment dans les cycles des GC-FID, sans impacter les prélèvements. Il a fallu prendre en compte que les temps d'échantillonnage des GC-FID n'étaient pas les mêmes : l'AirmoVOC prélevait de l'air pendant 1350 s alors que l'échantillonnage de l'air du ChromaTrap s'effectuait pendant 600 s. En revanche, chaque GC-FID commençait son cycle par l'analyse de l'échantillon précédent, avant d'échantillonner de nouveau. Il a donc été décidé de synchroniser les prélèvements respectifs des GC-FID afin que le prélèvement du ChromaTrap, étant le plus court, soit imbriqué dans celui de l'AirmoVOC ([figure B-2](#)).

Composition de chaque cycle					
ChromaTrap	1189 s			11 s	300 s
	Début de cycle : Led orange en mode "OFF"			Led orange en mode "ON"	
AirmoVOC	375 s	439 s	675 s	300 s	
	Début de cycle : led orange "OFF"		Led orange en mode "ON"		
Temps durant lequel les vannes peuvent être tournées		Prélèvement			

Figure B-2 : Schéma des cycles synchronisés des GC-FID

Ainsi, il était préférable de modifier les positions des vannes du manifold lors des 400 premières secondes du cycle du ChromaTrap, i. e. avant que l'AirmoVOC ne passe en mode prélèvement. De plus, afin de s'assurer que le flux était suffisant pour alimenter les deux analyseurs, le débit d'air zéro était réglé à une pression de 0,7 bar, équivalent à un débit de $115 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, et la pression pouvait être ajustée par une vanne si nécessaire. De même, une vis permettait d'ajuster le débit de standard NPL et un débitmètre était présent dans le dispositif pour mesurer le débit en résultant. Le débit de standard NPL était généralement réglé à $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour économiser au possible le standard NPL tout en s'octroyant un débit de fuite d'au moins $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les concentrations en une espèce mesurée avec l'un des deux GC-FID s'obtiennent en convertissant les aires de pic détectées par le FID par le coefficient de réponse et en soustrayant les éventuelles teneurs détectées lors de l'analyse de mesures de blanc :

$$[COV_i] = \frac{A_{i \text{ mesure}}}{k_i} = \frac{A_{i \text{ air ambient}} - A_{i \text{ blanc}}}{k_i} \quad (\text{C.R1})$$

Où $[COV_i]$ (en ppb), est la concentration d'une espèce i présente dans un échantillon d'air ambiant, $A_{i \text{ mesure}}$ (en UA),, correspond à la différence entre $A_{i \text{ air ambient}}$ et $A_{i \text{ blanc}}$, qui sont respectivement l'aire de pic de ce composé détecté dans les échantillons d'air ambiant et d'air zéro, et k_i (UA.ppb⁻¹) est le coefficient de réponse du FID pour le composé i qui s'obtient selon l'équation :

$$k_i = \frac{A_{i \text{ etalon}}}{C_{i \text{ etalon}}} \quad (\text{C.R2})$$

Où $A_{i \text{ etalon}}$ (en UA) est l'aire de pic d'un composé i détecté dans un échantillon d'étalon et $C_{i \text{ etalon}}$ (en ppb) la concentration de ce composé présent dans le standard utilisé.

La procédure d'obtention des concentrations en COV mesurées sur le site CAO comprend plusieurs étapes. Chaque étape amène son lot d'incertitudes pouvant influencer les résultats des analyses et leurs interprétations. Il est donc indispensable de lister les sources d'incertitudes et d'estimer ces incertitudes afin d'obtenir des mesures objectives des COV. Pour dresser le listing des sources d'incertitudes, il est nécessaire de bien connaître le processus complet menant aux concentrations. Dans le cas des mesures de COV avec les GC-FID, nous avons identifié plusieurs sources d'incertitudes, liées à l'intégration manuelle des pics, la variabilité d'une série de blanc, la reproductibilité des calibrations et la justesse des concentrations en COV présentes dans les étalons. Les incertitudes associées à ces paramètres vont maintenant être déterminées et quantifiées.

(1) Incertitude liée à l'intégration des pics des chromatogrammes :

Une incertitude concernant l'intégration des pics peut survenir selon la façon d'intégrer un pic par l'utilisateur. Il peut en effet prendre une aire trop petite ou trop grande selon les cas. Ainsi, l'incertitude-type sur l'intégration $u_{int}(A_{ij})$ d'un composé i dans un échantillon j est calculée grâce à la procédure développée par ACTRIS (ACTRIS, 2014) et elle prend en compte 3 aires de pic : une aire de pic minimale ($A_{i \text{ min}}$), une aire de pic dite « normale » (l'aire jugée optimale par l'observateur qui est celle conservée - $A_{i \text{ nom}}$) et une aire maximale ($A_{i \text{ max}}$). Le calcul de l'écart-type de ces trois aires divisé par racine de 3 correspond à l'incertitude absolue associée à l'intégration du pic considéré :

$$u_{int}(A_{ij}) = \frac{\sigma_{ij \text{ int}}}{\sqrt{3}} \quad (\text{C.R3})$$

avec $u_{int}(A_{ij})$, l'incertitude absolue sur l'intégration de l'aire de l'espèce i dans les échantillons d'air ambiant ($j = \text{air ambiant}$) ou d'air zéro ($j = \text{blanc}$) ou d'étalon ($j = \text{étalon}$) et $\sigma_{ij \text{ int}}$, l'écart-type entre

l'aire minimale et l'aire maximale possibles d'intégrer du pic de l'espèce i considérée et l'aire retenue par l'expérimentateur du même pic.

(2) Incertitude liée à la variabilité des blancs :

Pour les COV mesurés avec le ChromaTrap, chaque série de blancs considérée au cours de la campagne d'observation (cf. [section 2.1.4](#) du [chapitre II](#)) comprend entre 4 et 13 cycles d'air zéro réalisés régulièrement et couvrant des périodes d'au moins deux mois. L'incertitude-type suivante prend en considération l'erreur associée à la variabilité des pics de COV détectés dans les analyses d'une série de blancs :

$$u_{blanc}(A_{ik\ blanc}) = \frac{\sigma_{ik\ blanc}}{\sqrt{n_k - 1}} \quad (\text{C.R4})$$

Avec $u_{blanc}(A_{ik\ blanc})$, l'incertitude absolue liée à la variabilité de l'aire de l'espèce i détectée dans les échantillons d'air zéro d'une série de blancs k , $\sigma_{ijk\ blanc}$, l'écart-type des aires du COV détecté et n_k , le nombre de mesures effectuées pour la série de blancs considérée.

(3) Incertitude liée à la reproductibilité des calibrations :

La reproductibilité est l'étroitesse de l'accord entre les résultats de tests indépendants obtenus dans des conditions différentes (autre opérateur, autre laboratoire, autre méthode...). L'analyse des cartes de contrôle des $A_{i\ étalon}$ (cf. [section 2.1.4 \(3\)](#) du [chapitre II](#)) a été nécessaire pour pouvoir déterminer l'incertitude sur la reproductibilité. En effet, à partir du suivi de la réponse d'un composé pour un appareil analytique donné, un écart-type a été calculé venant qualifier le coefficient de réponse moyen calculé. L'incertitude liée à la reproductibilité des aires de pic, utilisées pour calculer chaque coefficient de réponse, s'obtient grâce à la relation suivante :

$$u_{repro}(A_{i\ étalon}) = \sigma_{i\ étalon} \quad (\text{C.R5})$$

Avec $u_{repro}(A_{i\ étalon})$, l'incertitude absolue liée à la reproductibilité de l'aire de l'espèce i dans les échantillons d'air étalon et $\sigma_{ik\ étalon}$, l'écart-type associé à l'ensemble des aires de pic de l'espèce i considérées dans le calcul de son coefficient de réponse. A titre informatif, les résultats d'analyse de différents étalons sont présentés sur les cartes de contrôle de la [section 2.1.4 \(3\)](#) du [chapitre II](#) seulement pour consolider les coefficients de réponse calculées, mais seuls les résultats obtenus avec le standard de référence (i. e. NPL D64 1636 ou NPL D09 0597) ont été considérés à la fois dans le calcul des coefficients de réponse et de l'incertitude-type de reproductibilité.

(4) Incertitude de linéarité :

Des injections successives des gaz étalons de teneurs en COV différentes ont permis de tracer le nuage de points $A_{i \text{ étalon}} = f(C_{i \text{ étalon}})$. L'incertitude de linéarité ($u_{\text{linéarité}}(A_{i \text{ étalon}})$) est considérée comme l'écart maximum relatif ($R_{\text{linéarité}}$) entre les points expérimentaux et la droite des moindres carrés déterminés pour ces points, et s'obtient selon la relation suivante :

$$u_{\text{linéarité}}(A_{i \text{ étalon}}) = \frac{R_{\text{linéarité}}}{\sqrt{3}} \quad (\text{C.R6})$$

(5) Incertitude sur les concentrations des étalons :

Les incertitudes associées aux concentrations des COV composant les étalons de référence ($u(C_{i \text{ étalon}})$) sont des données fournies par le constructeur des standards considérés et sont indiquées dans l'annexe A.

(6) Incertitude totale sur la concentration :

L'incertitude totale sur la concentration d'un composé i ($u(C_i)$) se calcule en plusieurs étapes, par le biais de plusieurs incertitudes combinées. Ces dernières s'obtiennent par application de la loi de propagation des variances, qui est définie par l'équation :

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 \times u^2(x_i) \quad (\text{C.R7})$$

Avec y une mesure fonction de x_n paramètres supposés indépendants telle que $y = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$ et $u^2(x_i)$ la variance associée à la grandeur x_i . Les relations suivantes décrivent les différentes étapes pour obtenir finalement l'incertitude totale :

$$\frac{u^2(A_{i \text{ blanc}})}{A_{i \text{ blanc}}^2} = \frac{u_{\text{int}}^2(A_{i \text{ blanc}})}{A_{i \text{ blanc}}^2} + \frac{u_{\text{blanc}}^2(A_{ik \text{ blanc}})}{A_{ik \text{ blanc}}^2} \quad (\text{C.R8})$$

$$\frac{u^2(A_{i \text{ mesure}})}{A_{i \text{ mesure}}^2} = \frac{u^2(A_{i \text{ blanc}}) + u_{\text{int}}^2(A_{i \text{ ambient}})}{A_{i \text{ mesure}}^2} \quad (\text{C.R9})$$

$$\frac{u^2(k_i)}{k_i^2} = \frac{u_{\text{int}}^2(A_{i \text{ étalon}})}{A_{i \text{ étalon nom}}^2} + \frac{u_{\text{repro}}^2(A_{i \text{ étalon}})}{A_{i \text{ étalon}}^2} + \frac{u_{\text{linéarité}}^2(A_{i \text{ étalon}})}{A_{i \text{ étalon}}^2} + \frac{u^2(C_{i \text{ étalon}})}{C_{i \text{ étalon}}^2} \quad (\text{C.R10})$$

$$u(C_i) = \sqrt{\left(\frac{u^2(A_{i \text{ mesure}})}{A_{i \text{ mesure}}^2} + \frac{u^2(k_i)}{k_i^2} \right)} \times C_i \quad (\text{C.R11})$$

(7) Incertitude élargie sur la concentration :

L'incertitude $u(C_i)$ est au final multipliée par un facteur d'élargissement ($k = 2$) de manière à obtenir une incertitude élargie $U(C_i)$, selon un intervalle de confiance de 95 % susceptible d'inclure une fraction suffisamment importante de la distribution des valeurs pouvant être attribuée à C_i .

Pour obtenir les concentrations mesurées lors de la campagne intensive d'un composé calibré (C_{RH_i}), le traitement de données appliqué aux réponses du PTR-MS nécessite deux traitements disjoints : la soustraction de la réponse normalisée du PTR-MS lors de mesures du blanc instrumental ($I(RH_i^+)_{norm, blanc}$) et l'application d'un coefficient de sensibilité (S_{RH_i}), obtenu grâce aux calibrations, aux réponses normalisées du PTR-MS lors de la mesure d'air ambiant ($I(RH_i^+)_{norm, amb}$). Le traitement de données peut se résumer par l'équation D.R1 :

$$C_{RH_i} = \frac{I(RH_i^+)_{norm, mesure} - I(RH_i^+)_{norm, blanc}}{S_{RH_i}} \quad (D.R1)$$

Le coefficient de sensibilité d'un composé i s'obtient selon l'équation D.R2 :

$$S_{RH_i} = \frac{I(RH_i^+)_{norm, étalon} - I(RH_i^+)_{norm, blanc}}{C_{RH_i, étalon}} \quad (D.R2)$$

Avec $I(RH_i^+)_{norm, étalon}$ (NCPS), la réponse normalisée du PTR-MS lors de la mesure d'étalon GCU dilué dans de l'air zéro, $I(RH_i^+)_{norm, blanc}$ (NCPS), la réponse normalisée du PTR-MS lors de la mesure du blanc instrumental précédant la calibration et $C_{RH_i, étalon}$ (ppb), la concentration en un composé i présent dans l'étalon GCU dilué. De plus, les équations D.R3 - D.R4 permettent de normaliser la réponse du PTR-MS à une espèce selon les niveaux d'ions H_3O^+ , soit pour $j = [mesure, étalon, blanc]$:

$$I(RH_i^+)_{norm, j} = \frac{I(RH_i^+)_j}{I(H_3O^+)_n} \quad (D.R3)$$

$$I(H_3O^+)_n = I(21\text{ amu})_j \times 500 + I(37\text{ amu})_j \quad (D.R4)$$

Avec $I(21\text{ amu})_j$ et $I(37\text{ amu})_j$ (NCPS), la réponse normalisée du PTR-MS à la masse de 21 amu (masse de H_3O^+) et à la masse de 37 amu (masse de $(H_2O)_2H_3O^+$), respectivement.

(1) Incertitude sur le coefficient de sensibilité :

Le protocole de calibration, défini en section 2.2.4 du Chapitre II, permet d'identifier plusieurs sources d'incertitudes associées au coefficient de sensibilité de chaque composé calibré :

- l'incertitude liée à la concentration en COV de l'étalon dilué $u(I(RH_i^+)_{norm, étalon})$,
- la variabilité de la réponse du PTR-MS lors des calibrations $u(I(RH_i^+)_{norm, étalon})$,
- la reproductibilité des calibrations ($u_{repro}(S_{RH_i})$),
- l'effet de l'humidité sur les coefficients de réponse ($u_{humidité}$).

L'incertitude sur le coefficient de sensibilité $u(S_{RH_i})$ se calcule donc en plusieurs incertitudes-type, puis par le biais d'une incertitude combinée. Cette dernière s'obtient par application de la loi de propagation des variances (cf. [annexe C](#)) :

$$\frac{u^2(S_{RH_i})}{S_{RH_i}^2} = \frac{u^2(C_{RH_i, \text{étalon}})}{C_{RH_i, \text{étalon}}^2} + \frac{u^2(I(RH_i^+)_{norm, \text{étalon}})}{I(RH_i^+)_{norm, \text{étalon}}^2} + \frac{u_{repro}^2(S_{RH_i})}{S_{RH_i}^2} + \frac{u_{humidité}^2}{S_{humidité}^2} \quad (\text{D.R5})$$

(2) Incertitude liée à la concentration des COV de l'étalon dilué :

Le standard est dilué dans de l'air zéro à différentes concentrations, afin d'avoir plusieurs points de calibration. La concentration d'un composé i ($C_{RH_i, \text{étalon}}$ – ppb) à chacun de ces points s'obtient selon la relation suivante :

$$C_{RH_i, \text{étalon}} = C_{RH_i, \text{canister}} \times \frac{D_{canister}}{D_{\text{air zéro}}} \quad (\text{D.R6})$$

Avec $C_{RH_i, \text{canister}}$ (exprimée en ppb), la concentration en un composé i de l'étalon non dilué et $D_{canister}$ et $D_{\text{air zéro}}$ (en sccm i. e. « *Standard Cubic Centimeter per Minute* » en anglais), les débits d'étalon non dilué et d'air zéro, respectivement. L'incertitude associée à la concentration en un COV i de l'étalon dilué ($u(C_{RH_i, \text{étalon}})$) est donc la combinaison de plusieurs incertitudes-type :

$$\frac{u^2(C_{RH_i, \text{étalon}})}{C_{RH_i, \text{étalon}}^2} = \frac{u^2(C_{RH_i, \text{canister}})}{C_{RH_i, \text{canister}}^2} + \frac{u^2(D_{canister})}{D_{canister}^2} + \frac{u^2(D_{\text{air zéro}})}{D_{\text{air zéro}}^2} \quad (\text{D.R7})$$

L'incertitude-type associée aux concentrations en COV composant l'étalon de référence non dilué ($u(C_{RH_i, \text{canister}})$) est une donnée fournie par le constructeur (cf. [annexe A](#)). La justesse des débits d'étalon non dilué et d'air zéro a été contrôlée par l'expérimentateur au cours d'une calibration. Ce dernier a relevé un débit minimal et un débit maximal observé pour chaque débit fixé d'air zéro et d'étalon non dilué. L'incertitude-type associée au débit d'étalon non dilué ou au débit d'air zéro ($u(D_{canister})$ et $u(D_{\text{air zéro}})$, respectivement) correspond à la différence entre les débits minimal et maximal obtenus :

$$u(D_{canister}) = \frac{D_{canister \text{ max}} - D_{canister \text{ min}}}{\sqrt{3}} \quad (\text{D.R8})$$

$$u(D_{\text{air zéro}}) = \frac{D_{\text{air zéro max}} - D_{\text{air zéro min}}}{\sqrt{3}} \quad (\text{D.R9})$$

A titre informatif, l'estimation de l'incertitude $u(D_{canister})$ prend en compte les résultats du point de calibration où l'écart maximal a été observé.

(3) Incertitude sur la variabilité de la réponse du PTR-MS lors des calibrations :

Par point de calibration, nous avons effectué au moins 30 cycles de mesure, qui définissent ainsi un palier (cf. [figure II.14](#) du [chapitre II](#)). L'incertitude-type absolue liée à la variabilité de la réponse normalisée du PTR-MS pour l'espèce i lors d'un point de calibration k s'obtient de la manière suivante :

$$u_{\text{palier}}(I(RH_i^+)_{\text{étalon, palier } k}) = \frac{\sigma_{\text{palier } k}}{\sqrt{n_k - 1}} \quad (\text{D.R10})$$

Avec $\sigma_{i \text{ étalon, palier } k}$ (NCPS), l'écart-type associé à la réponse du PTR-MS observée lors des n_k cycles effectués pour le palier considéré.

Les paliers d'une calibration sont précédés et succédés d'un blanc instrumental. Le premier blanc instrumental comprend au moins 50 cycles de mesure. Cette mesure de blanc a été normalisée puis a été soustraite à la réponse normalisée du PTR-MS obtenue à chaque point de calibration ($I(RH_i^+)_{\text{étalon, palier } k}$ - NCPS) selon l'équation [D.R2](#). Similairement à l'incertitude-type liée à la variabilité du PTR-MS pour l'espèce i lors d'un point de calibration ([équation D.R10](#)), celle associée à la variabilité du blanc instrumental s'obtient selon la relation suivante :

$$u_{\text{blanc}}(I(RH_i^+)_{\text{étalon, palier } 0}) = \frac{\sigma_{\text{palier } 0}}{\sqrt{n_0 - 1}} \quad (\text{D.R11})$$

Avec $u_{\text{blanc}}(I(RH_i^+)_{\text{étalon, palier } 0})$, l'incertitude-type absolue liée à la variabilité de la réponse normalisée du PTR-MS pour l'espèce i lors du blanc instrumental (palier 0), $\sigma_{\text{palier } 0}$ (NCPS), l'écart-type associé de la réponse normalisée du PTR-MS et n_0 le nombre de cycles effectués pour le palier 0.

Finalement, l'incertitude sur la variabilité de la réponse normalisée du PTR-MS lors des paliers de calibration $u_{\text{var}}(I(RH_i^+)_{\text{norm étalon, palier } k})$ est la combinaison des deux incertitudes-types qui ont été définies en [équations D.R10 et D.R11](#):

$$\begin{aligned} u_{\text{var}}^2(I(RH_i^+)_{\text{norm étalon, palier } k}) \\ = u_{\text{palier}}^2(I(RH_i^+)_{\text{étalon, palier } k}) + u_{\text{blanc}}^2(I(RH_i^+)_{\text{étalon, palier } 0}) \end{aligned} \quad (\text{D.R12})$$

L'équation [D.R12](#) a été calculée pour chaque palier de calibration d'un composé i de chacune des 3 calibrations réalisées au cours de la campagne intensive. A titre informatif, les 3 calibrations ont été réalisées selon le même mode opératoire, i. e. aux mêmes concentrations d'étalon dilué. Les résultats ont ensuite été moyennés pour chaque concentration utilisée lors de ces calibrations. En outre, la gamme des concentrations utilisées lors des calibrations était de l'ordre de 1 à 16 ppb alors que les concentrations maximales observées des COV calibrés lors de la campagne intensive étaient de 4 ppb ou de 8 ppb (pour le méthanol seulement). En outre, nous avons pris le résultat moyenné maximale,

parmi les points de calibration jusqu'à 4/8 ppb, comme valeur finale de $u(I(RH_i^+)_{norm, \acute{e}talon})$, afin d'être en adéquation avec les concentrations mesurées sur le terrain.

L'incertitude liée à la linéarité de la réponse normalisée du PTR-MS $u_{lin}(I(RH_i^+)_{norm, \acute{e}talon})$ a également été considérée, pour estimer l'incertitude sur la variabilité de la réponse normalisée du PTR-MS lors des calibrations $u(I(RH_i^+)_{norm, \acute{e}talon})$:

$$\frac{u^2(I(RH_i^+)_{norm, \acute{e}talon})}{I(RH_i^+)_{norm, \acute{e}talon}^2} = \frac{u_{var}^2(I(RH_i^+)_{norm, \acute{e}talon, palier k})}{I(RH_i^+)_{norm, \acute{e}talon, palier k}^2} + \frac{u_{lin}^2(I(RH_i^+)_{norm, \acute{e}talon})}{I(RH_i^+)_{norm, \acute{e}talon}^2} \quad (D.R13)$$

Grâce aux différents points de calibration effectués, il a été possible de tracer une droite de linéarité, dont la pente correspond au coefficient de sensibilité du composé calibré i, d'équation :

$$\left[I(RH_i^+)_{norm, \acute{e}talon} \right]_{théo} = S_{RH_i} \times C_{RH_i, \acute{e}talon} \quad (D.R14)$$

Avec $\left[I(RH_i^+)_{norm, \acute{e}talon} \right]_{théo}$ (NCPS), les réponses normalisées du PTR-MS reconstruites selon la relation de linéarité entre les concentrations du composé dans l'étalon dilué et le coefficient de sensibilité associé. L'incertitude de linéarité est considérée comme l'écart maximum relatif entre les points expérimentaux $\left[I(RH_i^+)_{norm, \acute{e}talon} \right]_{exp}$ i. e. $I(RH_i^+)_{norm, \acute{e}talon} - \text{NCPS}$ et la droite des moindres carrés déterminés pour ces points (données reconstruites $\left[I(RH_i^+)_{norm, \acute{e}talon} \right]_{théo}$) :

$$\frac{u_{lin}(I(RH_i^+)_{norm, \acute{e}talon})}{I(RH_i^+)_{norm, \acute{e}talon}} = \left| \frac{\left[I(RH_i^+)_{norm, \acute{e}talon} \right]_{exp} - \left[I(RH_i^+)_{norm, \acute{e}talon} \right]_{théo}}{\left[I(RH_i^+)_{norm, \acute{e}talon} \right]_{exp}} \right|_{max} \quad (D.R15)$$

Les essais de linéarité ont été réalisés sur une gamme de concentration allant jusqu'à 8 ppb, pour le méthanol, et jusqu'au 4 ppb, pour les autres composés calibrés, afin de couvrir la gamme de concentrations observées au cours de la campagne intensive. Le calcul de l'incertitude selon l'équation D.R15 a été effectué pour chacune des 3 calibrations réalisées au cours de la campagne intensive. Nous avons pris le résultat moyenné comme valeur finale de $u_{lin}(I(RH_i^+)_{norm, \acute{e}talon})$.

(4) Incertitude liée à la reproductibilité des calibrations :

Le coefficient de sensibilité de l'espèce i utilisé dans l'équation D.R1, pour convertir les résultats d'analyse en concentrations, est la moyenne des coefficients obtenus lors des 3 calibrations

réalisées au cours de la campagne intensive. L'incertitude-type liée à la reproductibilité des coefficients de sensibilité du PTR-MS s'obtient donc grâce à la relation suivante :

$$u_{repro}(S_{RH_i}) = \sigma_i(S_{RH_i}) \quad (\text{D.R16})$$

Avec $u_{repro}(S_{RH_i})$, l'incertitude absolue liée à la reproductibilité du coefficient de sensibilité du PTR-MS pour l'espèce i et $\sigma_i(S_{RH_i})$ (NCPS), l'écart-type associé aux 3 coefficients de sensibilité de l'espèce i considérés dans le calcul de son coefficient de sensibilité moyen.

(5) Incertitude liée à l'humidité :

La sensibilité du PTR-MS pour une masse dépend également du taux d'humidité observé lors des calibrations effectuées. Nous avons utilisé le ratio $\frac{I(19 \text{ amu})}{I(37 \text{ amu})}$ pour estimer la gamme de taux d'humidité observés au cours de la campagne terrain, qui étaient compris entre 7 et 25 % selon la [figure D.1](#). Cependant, le taux d'humidité n'a pu être modifié/fixé au cours des calibrations réalisées sur le terrain, qui ont donc été réalisées à des taux d'humidité de l'ordre de 10-11 %, i. e. ceux de l'air ambiant observé lors des calibrations.

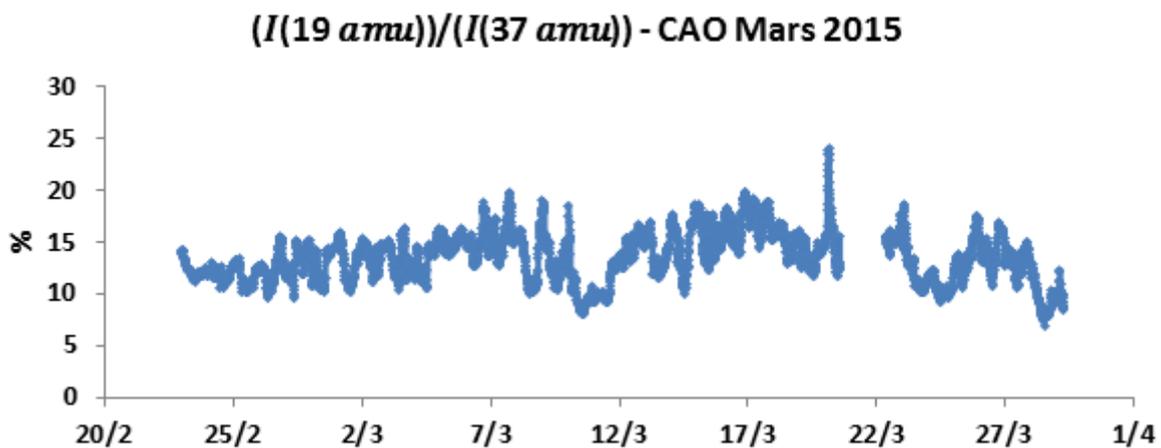


Figure D-1 : Série temporelle des ratios $\frac{I(19 \text{ amu})}{I(37 \text{ amu})}$, indicateur du taux d'humidité de l'air ambiant prélevé, observés lors de la campagne intensive

Pour mieux caractériser l'effet de l'humidité sur la sensibilité du PTR-MS, nous avons réalisé deux autres calibrations (AH15 et AH25), à posteriori en laboratoire, avec de l'air zéro humidifié afin d'avoir des ratios $\frac{I(19 \text{ amu})}{I(37 \text{ amu})}$ en adéquation avec les humidités relatives obtenues au cours de la campagne de mesure (i. e. 15 et 25 % lors de la calibration AH15 et AH25 respectivement).

L'incertitude liée à l'humidité ($u_{humidité}$) se calcule selon la relation suivante :

$$u_{humidité} = \sigma_{i\ humidité} (S_{RH_i}) \quad (\text{D.R17})$$

Avec $\sigma_{i\ humidité} (S_{RH_i})$ (exprimé en NCPS.ppb⁻¹), l'écart-type associé aux coefficients de sensibilité de l'espèce i obtenus lors des calibrations effectuées en laboratoire avec de l'air zéro humide.

(6) Incertitude liée à la variabilité des blancs :

Des mesures de blanc instrumental ont été réalisées régulièrement tout au long de la campagne intensive et ont été soustraites aux mesures d'air ambiant (équation D.R1). Une série d'au moins 4-5 cycles a été programmée toutes les 23 heures. Ainsi, 31 séries de blancs ont été obtenues, ce qui représentent 150 mesures de blanc au total. De façon similaire à l'équation D.R11 :

$$u_{blanc} (I(RH_i^+)_{norm, blanc}) = \frac{\sigma_{i\ blanc}}{\sqrt{n-1}} \quad (\text{D.R18})$$

Avec $u_{blanc} (I(RH_i^+)_{norm, blanc})$, l'incertitude absolue liée à la variabilité de la réponse normalisée du PTR-MS pour l'espèce i lors de la mesure des blancs instrumentaux, $\sigma_{i\ blanc}$ (NCPS), l'écart-type de la réponse normalisée du PTR-MS pour le composé considéré et n , le nombre de mesures effectuées.

(7) Incertitude totale sur la concentration :

L'incertitude totale sur la concentration d'un composé i ($u(C_{RH_i})$) se calcule ainsi en combinant les incertitudes $u(S_{RH_i})$ et $u_{blanc} (I(RH_i^+)_{norm, blanc})$:

$$\frac{u^2(C_{RH_i})}{C_{RH_i}^2} = \frac{u^2(S_{RH_i})}{u(S_{RH_i})^2} + \frac{u_{blanc}^2 (I(RH_i^+)_{norm, blanc})}{I(RH_i^+)_{norm, blanc}^2} \quad (\text{D.R19})$$

(8) Incertitude élargie sur la concentration :

Finalement, l'incertitude $u(C_{RH_i})$ est multipliée par un facteur d'élargissement ($k = 2$) de manière à obtenir une incertitude élargie $U(C_{RH_i})$, afin d'avoir un intervalle de confiance de 95 %, susceptible d'inclure une fraction suffisamment importante de la distribution des valeurs pouvant être attribuée à C_{RH_i} .

(1) Calcul théorique selon de Gouw and Warneke, 2007 :

Pour qu'un COV (R) soit détecté par spectrométrie de masse à base de transfert de proton, il est nécessaire qu'il soit au préalable ionisé (RH^+). Le principe est de faire réagir ce composé R avec une source d'eau protonée (i. e. constituée d'ions H_3O^+), selon une ionisation par transfert de protons (équation E.R1). Les ions RH^+ ainsi produits sont ensuite détectés par spectrométrie de masse.



Avec k , la constante de réaction, prenant usuellement la valeur de $2 \cdot 10^9 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Les constantes de réaction d'une sélection de COV sont définies plus précisément par Zhao and Zhang, 2004.

La concentration en ions produits dans la chambre de réaction $[RH^+]$ est donnée par l'équation E.R2 où $[H_3O^+]_0$ et $[R]$ (ppb), sont les concentrations respectivement en ions primaires injectés dans la chambre et en un composé à détecter dans le *drift tube*, $[RH^+]$ (ppb), la concentration en ions RH^+ produits et t_r (s), le temps de réaction. L'approximation de linéarité de $[RH^+]$ est applicable si une part très faible des ions primaires a réagi avec celle du COV.

$$[RH^+] = [H_3O^+]_0 (1 - e^{-k[R]t}) \approx k \times [R] \times t_r [RH^+] \quad (\text{E. R2})$$

$$[R] = \frac{1}{k t_r} \frac{[RH^+]}{[H_3O^+]_0} \text{ avec } t_r = \frac{L}{v_{drift}} = \frac{L}{\mu E} = \frac{L}{E} \frac{N}{N_0 \mu_0}$$

Avec :

μ_0 : la mobilité ionique des ions primaires ($\mu_0 = 2,8 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$),

μ : la mobilité ionique des ions RH^+ (en $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$),

L : la longueur de la chambre de réaction (de l'ordre de la dizaine de centimètres),

v_{drift} : vitesse moyenne de réaction ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$),

N_0 : la densité de l'air ($\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$) dans les conditions de pression et de température standards.

N : la densité du gaz ($\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$) dans la chambre de réaction,

E : le champ électrique ($\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Si le gaz est considéré parfait et si nous nous plaçons dans les conditions standards de pression et de température, la relation de l'équation E.R2 devient :

$$\frac{N}{N_0} = \frac{N \times N_a}{V_m} = \frac{T_0 P_{drift}}{P_0 T_{drift}} \quad (\text{E. R3})$$

Avec :

$N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (la constante d'Avogadro),

$V_m = 22400 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (le volume molaire d'un gaz parfait),

P_0 et T_0 , la pression (en bar) et la température ($^\circ\text{C}$) dans les conditions standards,

Quantification des COV mesurés par PTR-MS : Principe de la Courbe de transmission

P_{drift} et T_{drift} , la pression (en bar) et la température ($^{\circ}\text{C}$) dans la chambre de réaction.

La concentration en ions produits dans la chambre de réaction est proportionnelle à l'intensité du signal du PTR-MS exprimée en CPS soit :

$$[RH^+] = \frac{1}{k} \frac{I(RH^+)}{t_r \text{Tr}(RH^+)} \frac{\text{Tr}(H_3O^+)}{I(H_3O^+)} \quad (\text{E. R4})$$

Où $\text{Tr}(RH^+)$ et $\text{Tr}(H_3O^+)$ sont les coefficients d'efficacité de transmission pour RH^+ et H_3O^+ .

(2) Etablissement de courbe de transmission :

Il est possible de quantifier les espèces non calibrées en définissant un coefficient de sensibilité (S_{RH^+} en $\text{CPS} \cdot \text{ppb}^{-1}$) par l'établissement d'une courbe de transmission. Cette dernière correspond au tracé des coefficients relatifs de transmission des espèces calibrées selon leur masse. Des coefficients de sensibilité des espèces non calibrées sont alors déduits par interpolation des coefficients relatifs de transmission des masses calibrées de la courbe de transmission. Les coefficients de sensibilité associés sont définis selon les équations E.R5 et E.R6.

$$S_{RH^+} = \frac{I(RH^+)}{[RH^+]} \quad (\text{E. R5})$$

$$\frac{\text{Tr}(RH^+)}{\text{Tr}(H_3O^+)} = \frac{S_{RH^+}}{k t_r \times I(H_3O^+)} \quad (\text{E. R6})$$

Taipale et al., 2008 décrivent leur méthode utilisée afin de tracer la courbe de transmission des masses de m/z 19 amu à 170 amu. Pour y parvenir, ils définissent 6 paramètres empiriques qui sont :

- Le point maximal, i. e. la moyenne des deux coefficients de transmission les plus élevés.
- La médiane des coefficients de transmission des masses inférieures à la masse du point maximal
- La médiane des coefficients de transmission des masses supérieures à la masse du point maximal
- $\text{Tr}(m/z 129) = 0,70 \text{Tr}(m/z 107)$
- $\text{Tr}(m/z 170) = 0,40 \text{Tr}(m/z 107)$
- $\text{Tr}(m/z 19) = 1.$

La courbe de transmission est finalement déterminée en interpolant selon une spline cubique d'Hermite les coefficients de transmission connus des masses calibrées.

Dans le cas de ces travaux de thèse, nous avons utilisé un logiciel, PTR-MS VIEWER (Ionicon Analytik), permettant d'automatiser l'établissement d'une courbe de transmission et de convertir la réponse brute du PTR-MS (CPS) pour une masse en concentration (ppb). Pour y parvenir, les résultats bruts d'une calibration comprenant une mesure de blanc instrumental servent de point de

Quantification des COV mesurés par PTR-MS : Principe de la Courbe de transmission

départ. Dans l'outil « *Tool Transmission* » (figure E-1), il est également nécessaire d'indiquer, pour une sélection d'espèces parmi celles présentes lors de la calibration, la constante de réaction et la concentration correspondant au palier sélectionné (ou la concentration des composés dans le standard et le ratio de dilution appliqué pour réaliser le palier). La sélection d'espèces prise en compte dans cette étude est celle conseillée par Ionicon Analytik et est présentée en figure E-1. La courbe de transmission est obtenue en reliant les coefficients relatifs de transmission des espèces sélectionnées par interpolation linéaire. Ces coefficients de référence peuvent être également sauvegardés dans un script (fichier.txt).

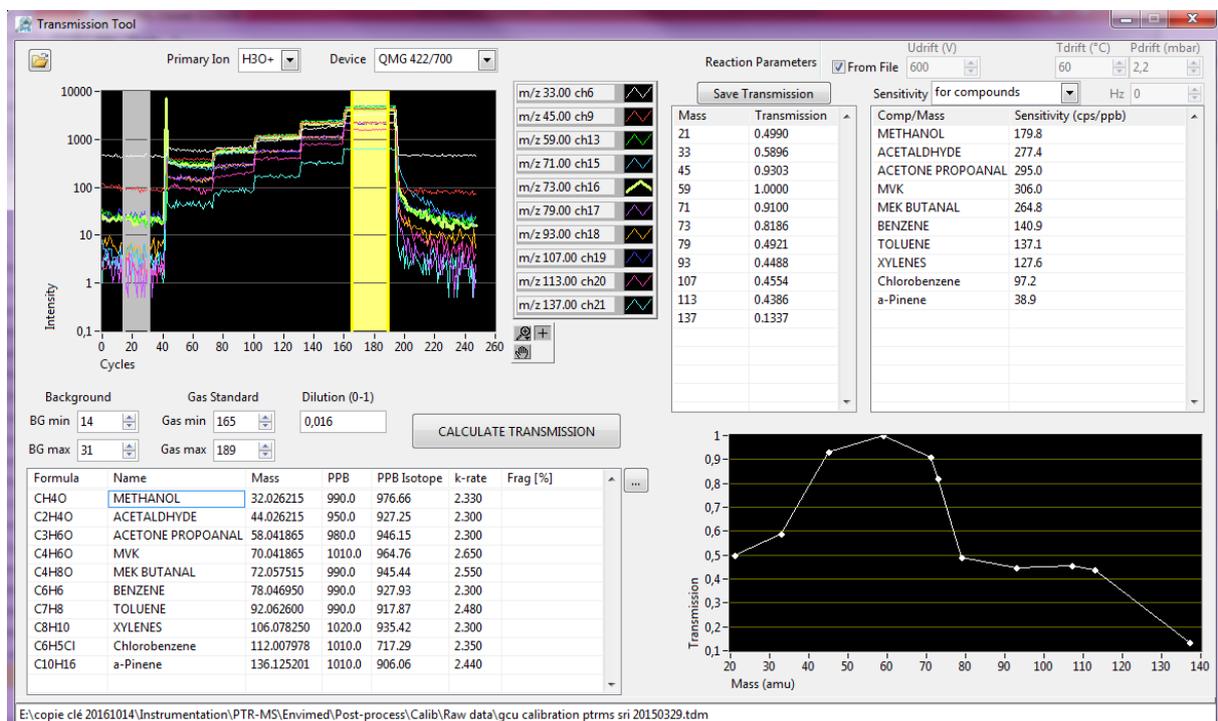


Figure E-1 : L'outil « *Transmission Tool* » du logiciel PTR-MS VIEWER (Ionicon Analytik)

Puis, pour convertir un fichier brut de données (fichier.tdm), il suffit de renseigner la source d'ions primaires et d'indiquer le script contenant les coefficients relatifs de transmission dans l'outil Calculate Transmission (figure E.2). La réponse du PTR-MS est ainsi convertie en concentrations et est sauvegardée dans le fichier d'origine automatiquement. L'intercomparaison des concentrations dans les mesures d'air ambiant, qui ont été obtenues à la fois par application des coefficients de sensibilité et par l'établissement d'une courbe de transmission, des masses qui ont été calibrées ont permis de valider cette méthode de quantification.

Quantification des COV mesurés par PTR-MS :

Principe de la Courbe de transmission

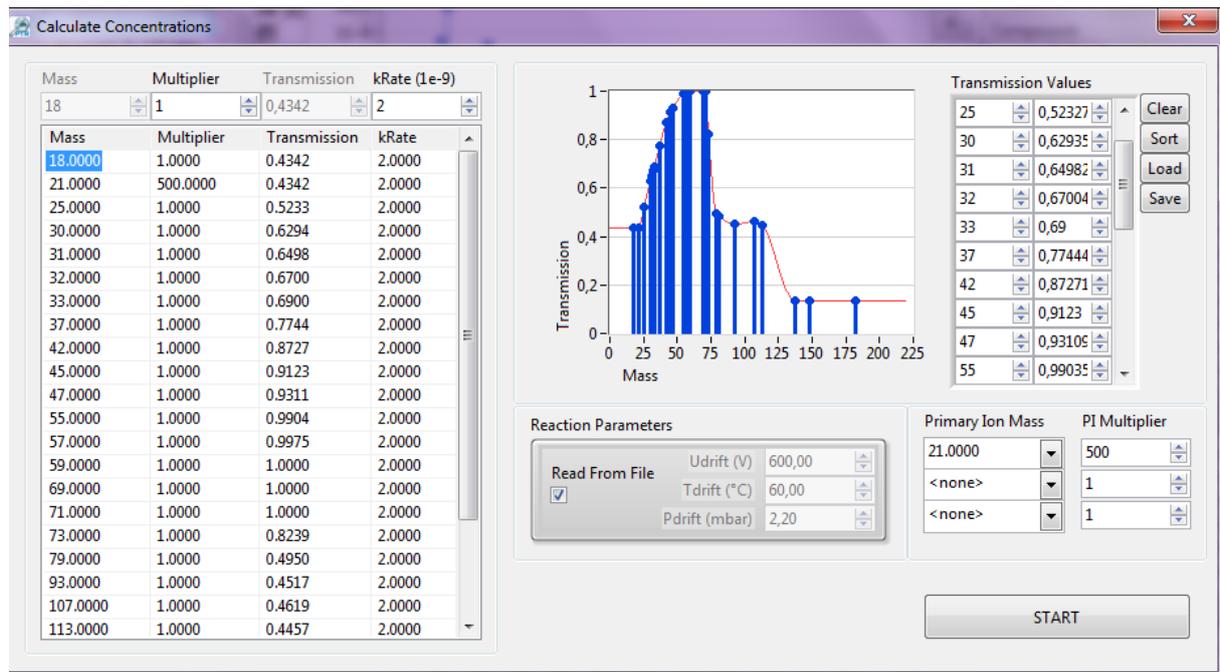


Figure E-2 : L'outil « Calculate Concentrations » du logiciel PTR-MS VIEWER (Ionicon Analytik)

Annexe F | Identification de la solution PMF optimale de la campagne intensive à partir des paramètres statistiques

Comme nous l'avons vu en [section 1.2.4](#) du [chapitre III](#), la détermination de la solution optimale des analyses PMF doit considérer les variations des paramètres $Q_{\text{théorique}}$, Q_{vraie} , IM, IS et $r^2(\text{TVOC})$ en fonction du nombre de facteurs des solutions PMF possibles. Dans le cas de la modélisation des mesures de COV effectuées lors de la campagne intensive, l'analyse des paramètres pour des solutions PMF de 2 à 10 facteurs est présentée en [figure F-1](#).

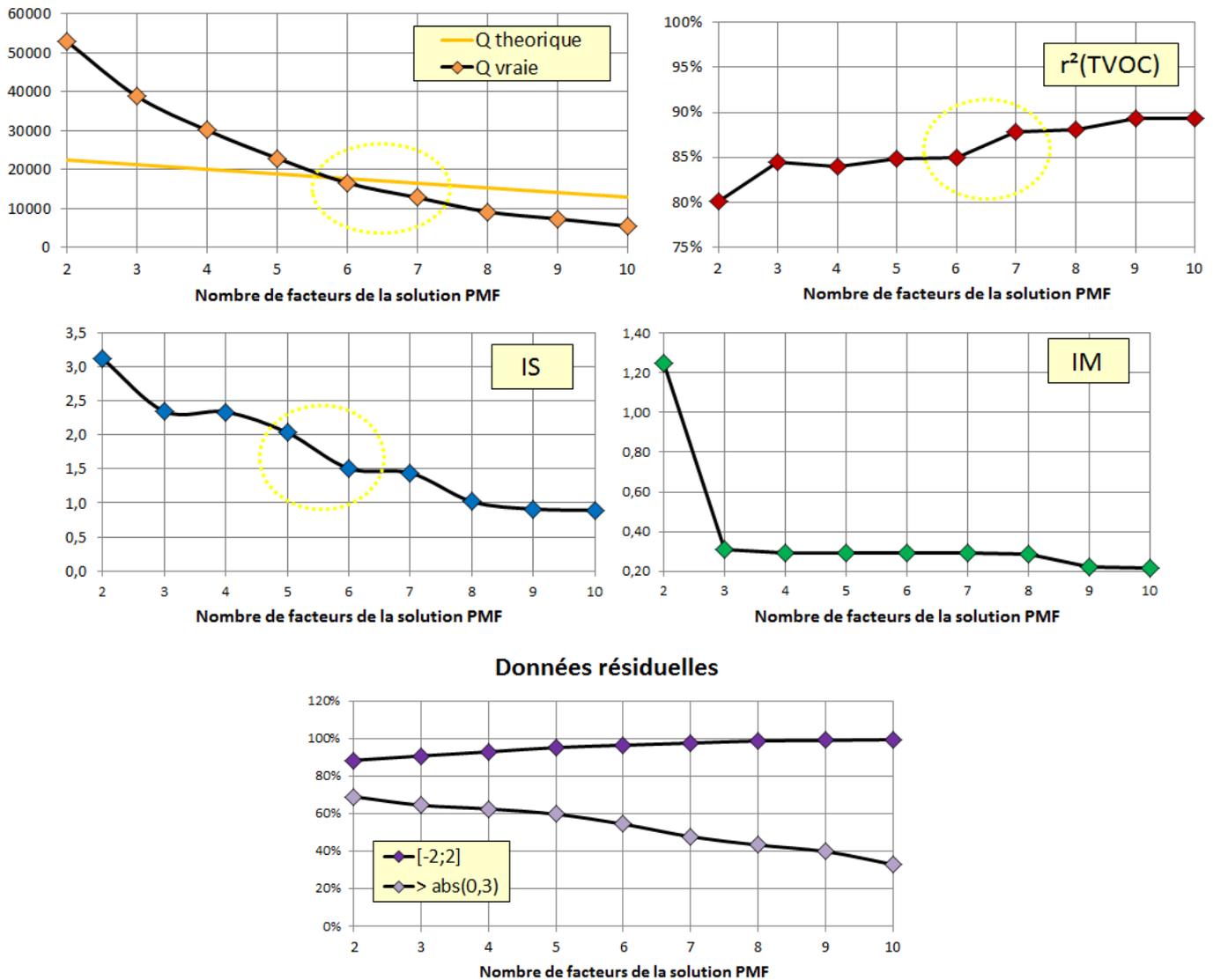


Figure F-1 : Variations des paramètres Q_{vraie} , $Q_{\text{théorique}}$, IM, IS et $r^2(\text{TVOC})$ et des valeurs résiduelles en fonction du nombre de facteurs de la solution PMF obtenue avec les mesures de la campagne intensive

La valeur de Q_{vraie} devient inférieure à celle de $Q_{\text{théorique}}$ dès lors qu'une solution PMF de 6 facteurs est considérée. En outre, une rupture de pente de la variation IS a été observée pour une solution PMF de 6 facteurs (indiquée par un rond pointillé sur la [figure F-1](#)) pouvant orienter notre

Annexe F | Identification de la solution PMF optimale de la campagne intensive à partir des paramètres statistiques

choix vers une solution idéale composée de 6 facteurs. Une solution PMF constituée de 7 facteurs présente également une augmentation de la part expliquée de la masse totale de COV mesurée à la station CAO ($r^2(\text{TVOC})$) significative par rapport à celle de la solution PMF de 6 facteurs (indiquée par un rond pointillé sur la [figure F-1](#)).

Par conséquent, nous avons regardé la représentativité des solutions PMF composés de 5 à 7 facteurs en nous appuyant sur l'étude des différents paramètres présentés en [section 1.2.4](#) du [chapitre III](#). Cette étude nous a permis finalement de sélectionner une solution PMF optimale constituée de 6 facteurs pour identifier les sources de COV observées au site récepteur en Mars 2015. Cette solution permettait notamment de distinguer séparément deux sources regroupées en un facteur par la solution constituée de 5 facteurs. En revanche, la solution de 7 facteurs séparait une source anthropique en deux facteurs.

Pour finir, nous avons également étudié l'ambiguïté rotationnelle des matrices F et G de la solution idéale en définissant la valeur optimale de F_{peak} (cf. [section 1.2.4](#) du [chapitre III](#)). La détermination du F_{peak} repose sur les variations de $Q_{\text{vraie}} (\delta Q)$ et de $r^2(\text{TVOC})$ en fonction de la valeur de F_{peak} appliquée à la solution PMF optimale. Dans le cas de la modélisation des données de la campagne intensive, notre choix s'est porté sur un F_{peak} de 0,8 qui engendre une variation de δQ acceptable et une légère augmentation de $r^2(\text{TVOC})$ selon les résultats présentés en [figure F-2](#). Ce F_{peak} a notamment permis une meilleure séparation des facteurs par le modèle PMF, i. e. moins de composés, dans les profils des facteurs de la solution PMF jugée optimale, présentant une faible part expliquée par les facteurs concernés sans modifier significativement leurs contributions.

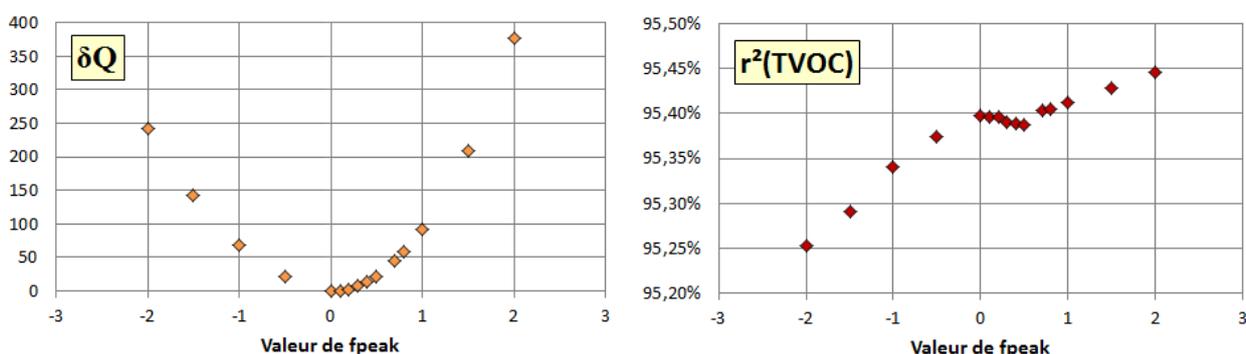


Figure F-2 : Variations des paramètres Q_{vraie} et $r^2(\text{TVOC})$ en fonction de la valeur de F_{peak} appliquée à la solution PMF optimale obtenue avec les mesures de la campagne intensive.

(1) Démonstration qu'une solution PMF optimale n'est pas unique :

La solution sélectionnée (F,G) de l'équation matricielle III.R2 du chapitre III n'est pas unique, car chacune des matrices peuvent être soumises à des rotations. En effet, une rotation permet de transformer une paire de matrices (G,F) en la paire (\tilde{G}, \tilde{F}) telle que :

$$\tilde{G} = G \cdot T \text{ et } \tilde{F} = T^{-1} \cdot F \quad (\text{G.R1})$$

Avec T, une matrice carrée de p valeurs telle que $T \cdot T^{-1} = I$, cette dernière étant la matrice identité. Le produit des matrices \tilde{G} et \tilde{F} ainsi modifiées est tel que :

$$\tilde{G} \cdot \tilde{F} = G \cdot T \cdot T^{-1} \cdot F = G \cdot F \quad (\text{G.R2})$$

Dès lors, l'application d'une rotation aux matrices (F, G) aboutit à des nouvelles solutions transformées (\tilde{F}, \tilde{G}) de même Q_{vraie} que celui associé à la solution (F, G).

(2) Contrôle de l'ambiguïté rotationnelle des matrices d'une solution PMF :

Afin de contrôler l'ambiguïté rotationnelle des matrices, le paramètre F_{peak} (Paatero et al., 2002; Paatero et al., 2005) peut être utilisé au cours de la recherche de solution optimale par analyses PMF. Ce dernier permet d'imposer la contrainte de non-négativité et de réduire la liberté de rotation en utilisant les fonctions de régularisation P et R dans une nouvelle fonction $\bar{Q}(E, G, F)$ plus élaborée que Q(E) (équation III.R3) :

$$\bar{Q}(E, G, F) = Q(E) + P(G) + P(F) + R(G) + R(F) \quad (\text{G.R3})$$

$$\begin{aligned} \bar{Q}(E, G, F) = & \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right)^2 - \alpha \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^p \log(g_{ik}) - \beta \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^n \log(f_{kj}) \\ & + \gamma \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^p g_{ik}^2 + \delta \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^n f_{kj}^2 \end{aligned} \quad (\text{G.R4})$$

Les coefficients α, β, γ et δ diminuent au cours de différentes itérations visant à faire converger $\bar{Q}(E, G, F)$. Ainsi, F_{peak} permet le changement de la fonction Q(E) en fonction $\bar{Q}(E, G, F)$, pour que les matrices R(G) et R(F) soient soumises à une rotation positive ou négative selon la valeur de F_{peak} considérée.

(3) Evaluation des résultats de F_{peak} par le modèle EPA PMF v. 5.0 :

Dans le cas d'une rotation pure, Q reste inchangée pour les matrices transformées (équation G.R2). Cependant, du fait que la contrainte de non-négativité est appliquée aux matrices F et G, les

Rotation des matrices d'une solution PMF : principe du paramètre F_{peak}

rotations de ces matrices sont dites approximées et induisent une légère augmentation de la valeur de Q . Selon [Norris et al., 2014](#), une variation de Q entre celle caractérisant les matrices transformées et non-transformées (δQ) est considérée comme acceptable si elle représente moins de 5 % de la valeur de Q_{robuste} . L'impact de F_{peak} sur la part expliquée de la masses totale de COV par la solution PMF, les corrélations des facteurs de la solution ainsi que leurs profils et leurs contributions est ensuite étudié pour définir la valeur jugée optimale de F_{peak} à considérer pour déterminer la solution PMF optimale.

Variation journalière des contributions des facteurs d'OA et de COV

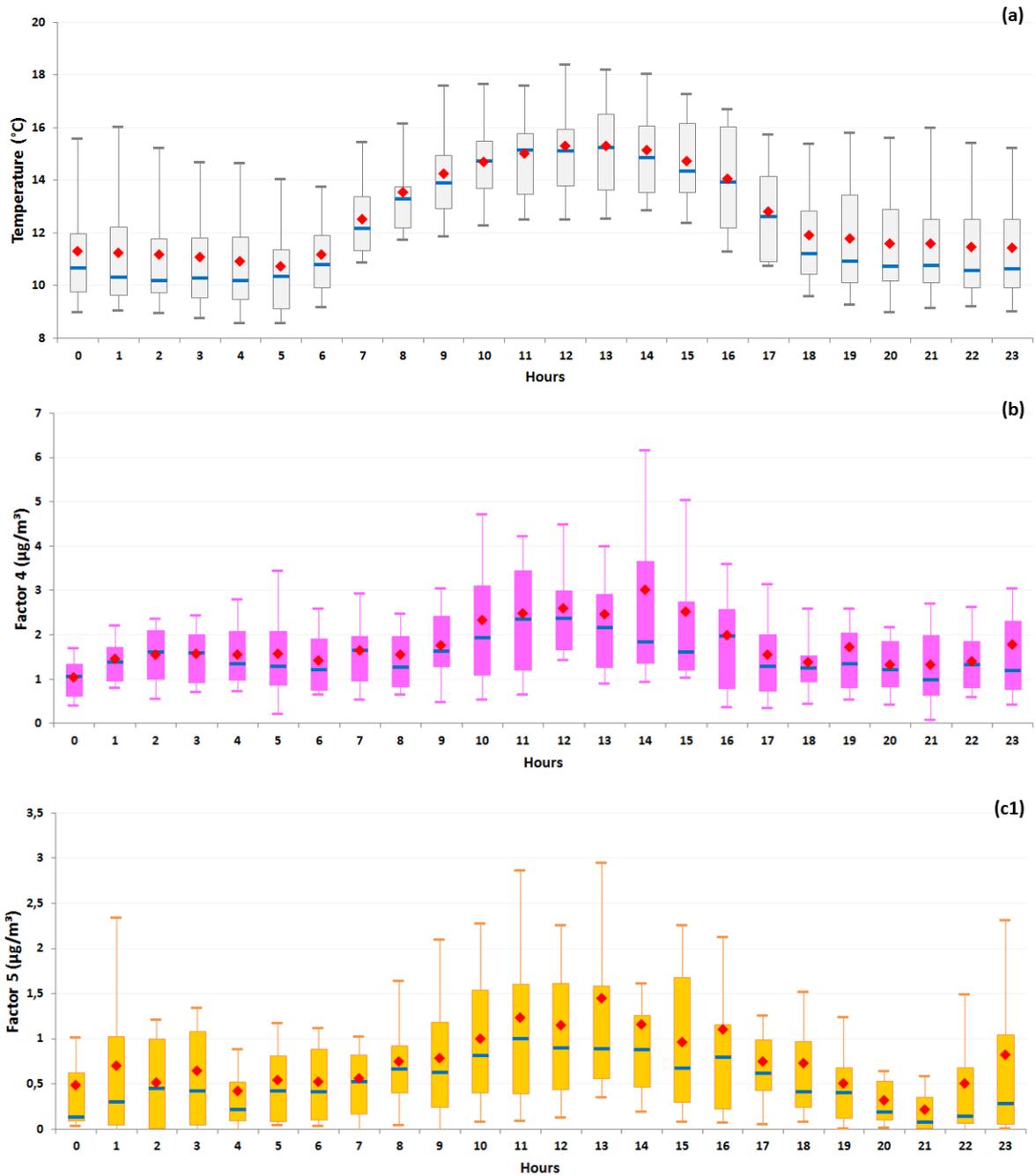


Figure H.1 (see page 345)

Variation journalière des contributions des facteurs d'OA et de COV

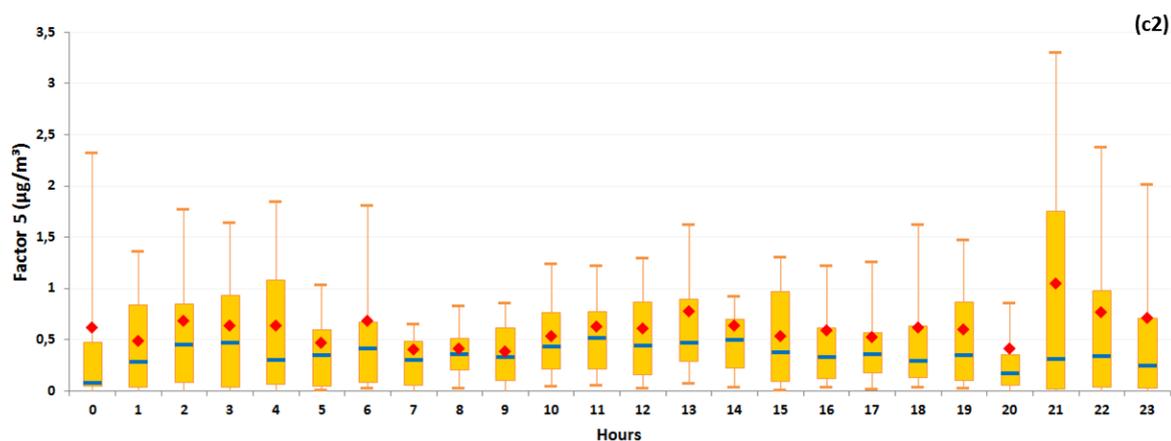


Figure H.1: Factor 5 results are represented in two figures in function of wind direction sectors: c1 only with South and Southeast directions and c2 with the others and are compared with factor 4 ones. Diel profiles don't include contributions obtained when the site was under the influence of air masses categorized in "Southwest Asia" cluster (see section 3.3.5.2 of Chapter III). Blue solid line represents the median contribution, the red marker represents the mean contribution and the box shows the interquartile range. The bottom and the top of box depict the first and the third quartiles (i. e. Q1 and Q3). The ends of the whiskers correspond to first and the ninth deciles (i. e. D1 and D9). Time is given as local time.

Identification de la solution PMF optimale de la campagne d'observation à partir des paramètres statistiques

Comme nous l'avons vu en [section 1.2.4](#) du [chapitre III](#), la détermination de la solution optimale des analyses PMF doit considérer les variations des paramètres $Q_{\text{théorique}}$, Q_{vraie} , IM, IS et $r^2(\text{TVOC})$ en fonction du nombre de facteurs des solutions PMF possibles. Dans le cas de la modélisation des mesures de COV effectuées lors de la campagne d'observation, l'analyse des paramètres pour des solutions PMF de 2 à 10 facteurs est présentée en [figure I-1](#).

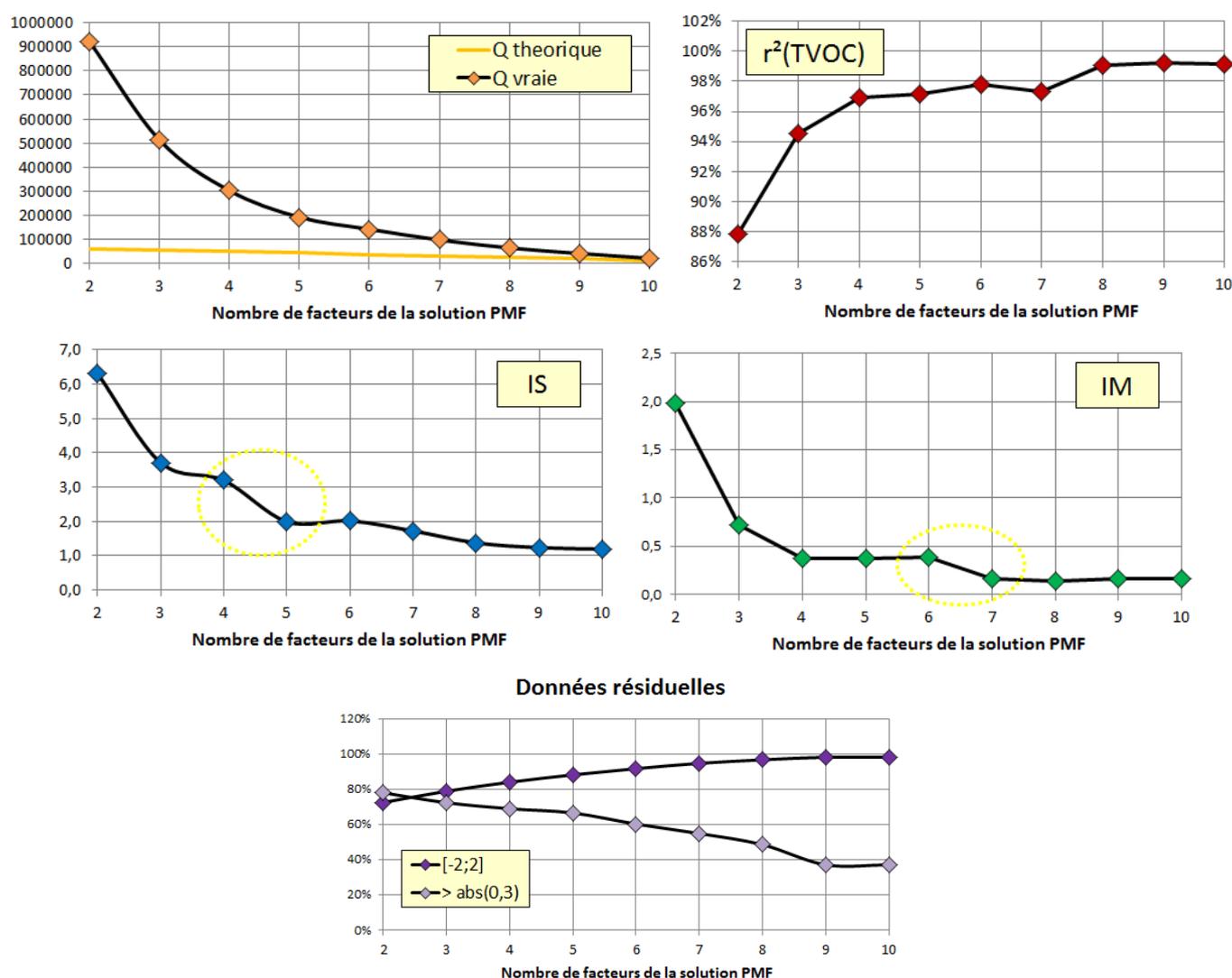


Figure I-1 : Variations des paramètres Q_{vraie} , $Q_{\text{théorique}}$, IM, IS et $r^2(\text{TVOC})$ et des valeurs résiduelles en fonction du nombre de facteurs de la solution PMF obtenue avec les mesures de la campagne d'observation

Quel que soit le nombre de facteurs de la solution PMF considérée, la valeur de Q_{vraie} est supérieure à celle de $Q_{\text{théorique}}$. Plus le nombre de facteurs de la solution augmente, plus Q_{vraie} converge vers $Q_{\text{théorique}}$. En outre, une rupture de pente de la variation IS a été observée pour une solution PMF

Identification de la solution PMF optimale de la campagne d'observation à partir des paramètres statistiques

de 5 facteurs (indiquée par un rond pointillé sur la [figure I-1](#)) pouvant orienter notre choix vers une solution idéale composée de 5 facteurs. Une rupture de pente de la variation IM a également été observée pour une solution PMF de 7 facteurs (indiquée par un rond pointillé sur la [figure I-1](#)). La part expliquée de la masse totale de COV mesurée à la station CAO ($r^2(\text{TVOC})$) est comprise entre 97 % et 98 % dans le cas des solutions PMF comprenant 5 à 7 facteurs.

Par conséquent, nous avons regardé la représentativité des solutions PMF composés de 5 à 7 facteurs en nous appuyant sur l'étude des différents paramètres présentés en [section 1.2.4](#) du [chapitre III](#). Les [figures I-2](#) et [I-3](#) présentent une sélection de paramètres qui nous a permis finalement de sélectionner une solution PMF optimale constituée de 7 facteurs pour identifier les sources de COV observées au site récepteur en Janvier 2015 et Février 2016.

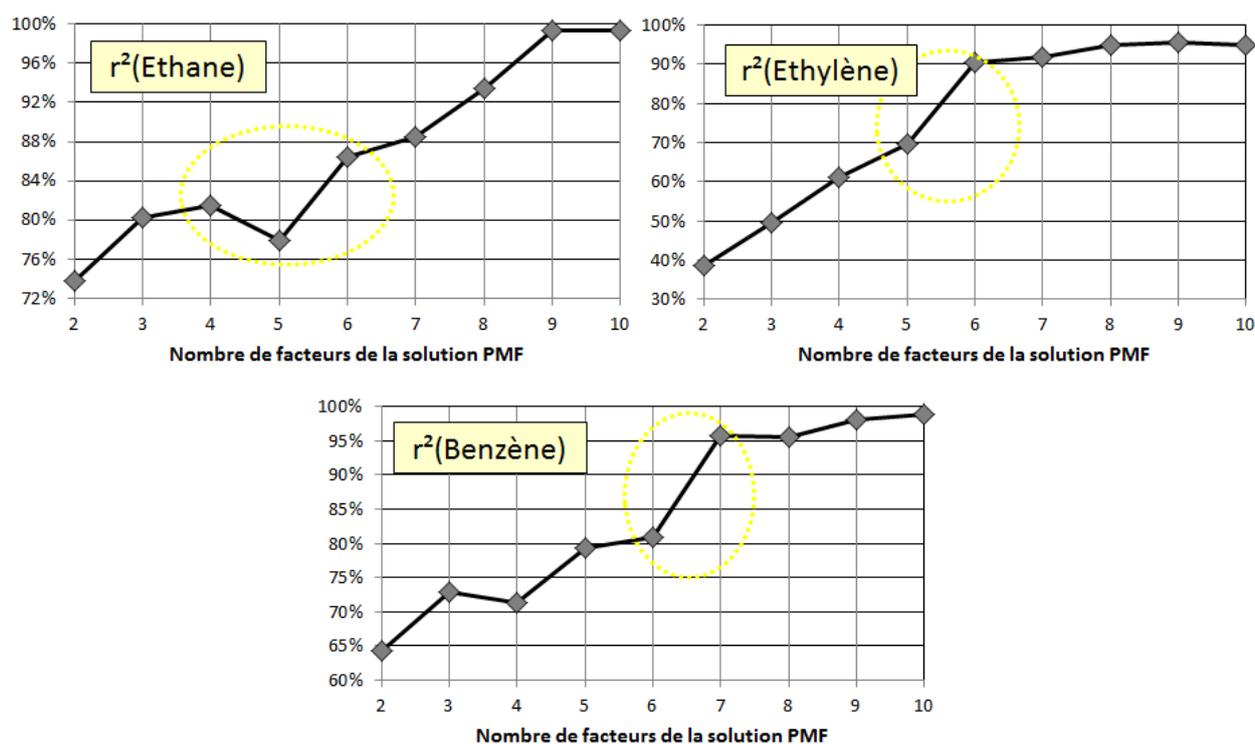


Figure I-2 : Variabilité des coefficients de détermination r^2 entre les mesures observés et les valeurs prédites pour une sélection de variables (éthane, éthylène et benzène) par les solutions PMF obtenues avec les mesures de la campagne d'observation

La solution à 6 facteurs permet notamment de distinguer séparément deux sources regroupées en un facteur par la solution constituée de 5 facteurs permettant ainsi de mieux modéliser à la fois l'éthane et l'éthylène. La solution de 7 facteurs permet de mieux modéliser le benzène, une espèce

Identification de la solution PMF optimale de la campagne d'observation à partir des paramètres statistiques

d'intérêt fort notamment en raison de son impact santé. La variabilité propre au benzène est mieux respectée par le modèle, notamment à partir d'Octobre 2015 comme l'illustre la [figure I-3](#).

Modélisation du benzène

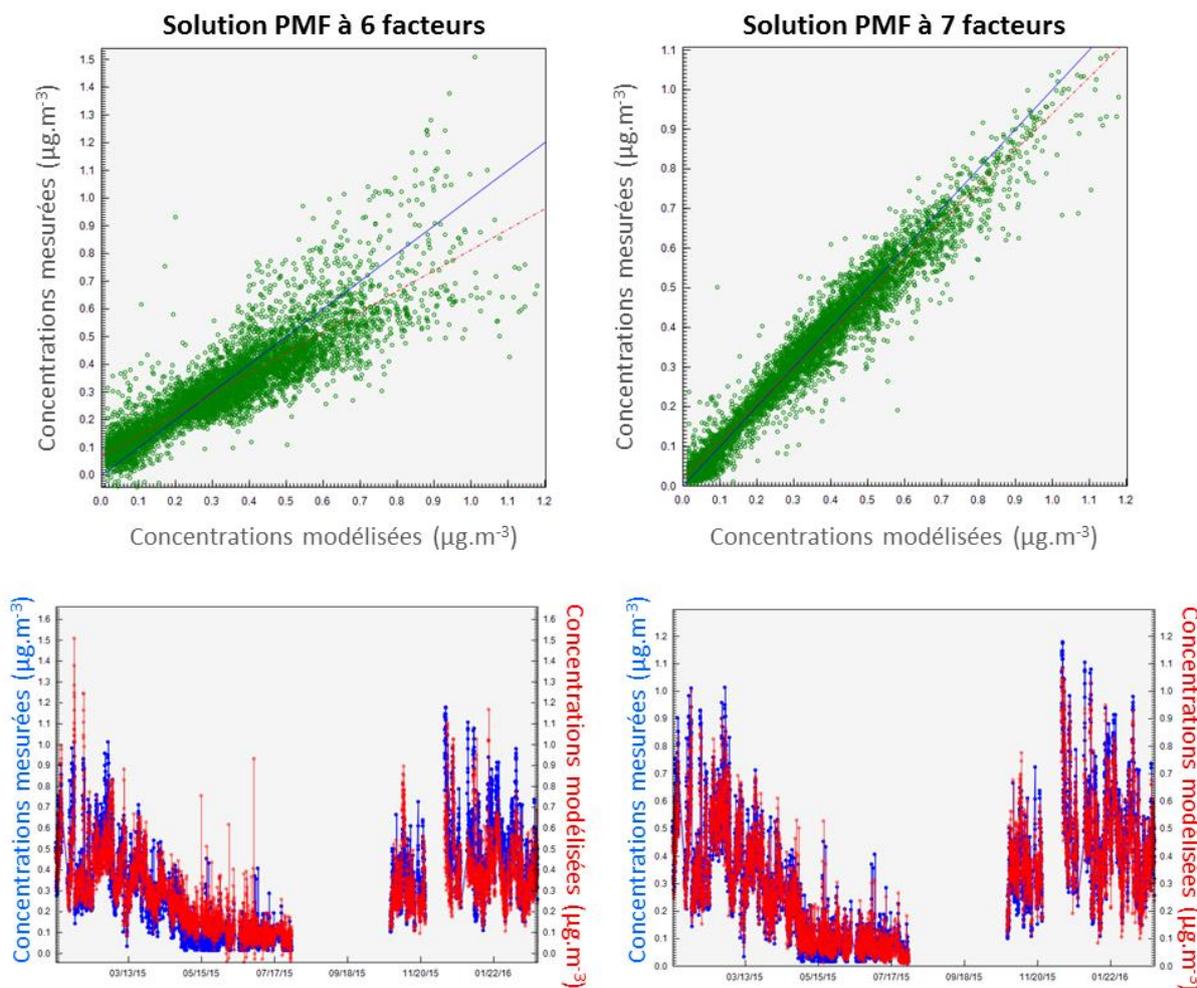


Figure I-3 : Comparaison des concentrations mesurées de benzène avec celles reconstruites par les solutions PMF, constituées de 6 et 7 facteurs et obtenues avec les mesures de la campagne d'observation. Dans les résultats de corrélation, les lignes bleues représentent la relation de linéarité idéale (de pente 1) et les lignes rouges indiquent les relations linéaires réelles.

Pour finir, nous avons également étudié l'ambiguïté rotationnelle des matrices F et G de la solution idéale en définissant la valeur optimale de F_{peak} (cf. [section 1.2.4](#) du [chapitre III](#)). La détermination du F_{peak} repose sur les variations de $Q_{\text{vraie}}(\delta Q)$ et de $r^2(\text{TVOC})$ en fonction de la valeur de F_{peak} appliquée à la solution PMF optimale. Dans le cas de la modélisation des données de la

Identification de la solution PMF optimale de la campagne d'observation à partir des paramètres statistiques

campagne d'observation, les valeurs testées de F_{peak} entre -2 et 2 n'ont pas eu d'impact notable sur les facteurs modélisés par le PMF (figure I-4).

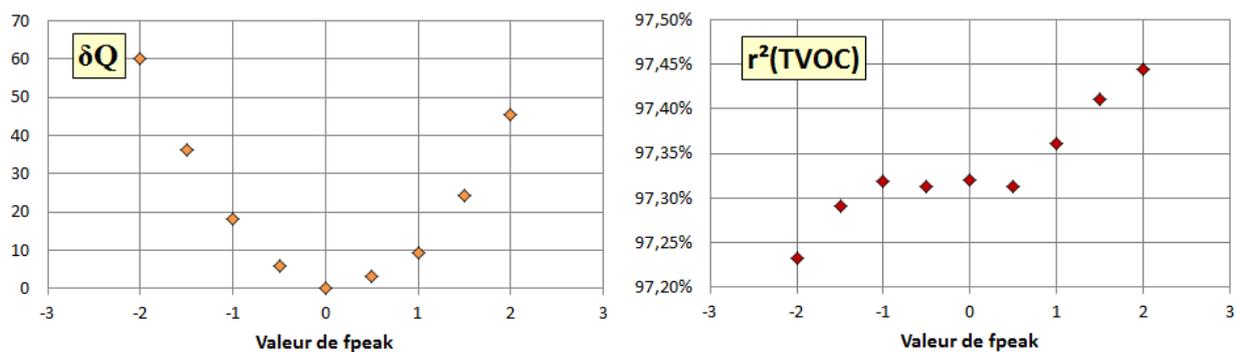


Figure I-4 : Variations des paramètres Q_{vraie} et $r^2(\text{TVOC})$ en fonction de la valeur de F_{peak} appliquée à la solution PMF optimale obtenue avec les mesures de la campagne d'observation

(1) Comparison of the modelled VOC sources observed during the two field campaigns

A new PMF was performed on a gas database made of the same 12 VOCs of the annual VOC database but also isoprene (monitored with the PTR-MS), to ensure that the source apportionment was not influenced by the incorporation of OVOCs. A five-factor PMF solution was selected and the identification of these factors were performed by comparison to source profiles of the six-factor PMF solution of [Debevec et al., 2017](#).

Considering profile correlations, modelled factors performed with the reduced VOC dataset appear similar to factors performed with the VOC dataset including OVOCs (r^2 : 0.93-1.00 – [table J.1](#)). The lower determination coefficient was noticed for evaporative and industrial sources due to a change in the loading of EX to this factor. Note that, EX has been downweighted both in the two PMF analysis, of the intensive field campaign, due to their weak S/N ratio (Norris et al., 2014; Paatero and Hopke, 2003). As a consequence, this species is not well modelled by the PMF, having weak determination coefficient between reconstructed contributions and measured concentrations for both PMF solutions (r^2 : < 0.1 and 0.4 for the PMF solution performed with the reduced dataset and the one performed with the complete dataset, respectively).

Table J-1: Comparison of the 5-modelled factors among the three PMF solutions. Only the percent of each species apportioned to the factor was compared. Determination coefficients were calculated considered the 12 common species.

	Biogenic source 1	Short-lived combustion source	Evaporative sources	Evaporative and industrial sources	Regional background
IFC PMF (13 VOCs) vs. IFC PMF (20 VOCs)	1.00	1.00	1.00	0.93	0.96
EFC PMF vs. IFC PMF (13 VOCs)	0.99	0.90	0.86	0.861	0.871

¹ Factors 4-5 and 6-7 of the PMF solution of the observation field campaign were grouped to match with factors of the PMF solution of the intensive field campaign.

The five-factor PMF solution of the intensive field campaign was then compared to the seven-factor one of the observation field campaign. Considering again profile correlations, modelled factors performed with the annual VOC dataset appear similar to factors performed with the 1-month VOC dataset even if determination coefficients were slightly lower than the ones of the previous comparison analysis (r^2 : 0.86-0.99 – [table J-1](#)). This finding could be explained by the fact that we noticed changes in the contributions of a selection of species (propane, n-butane, acetylene, toluene, EX) to the annual solution sources compared to their contributions to the 1-month solution ones ([figure J-1](#)). These

targeted species were also better modelled by the annual PMF solution, considering their respective determination coefficients between reconstructed contributions and measured concentrations (figure J-2).

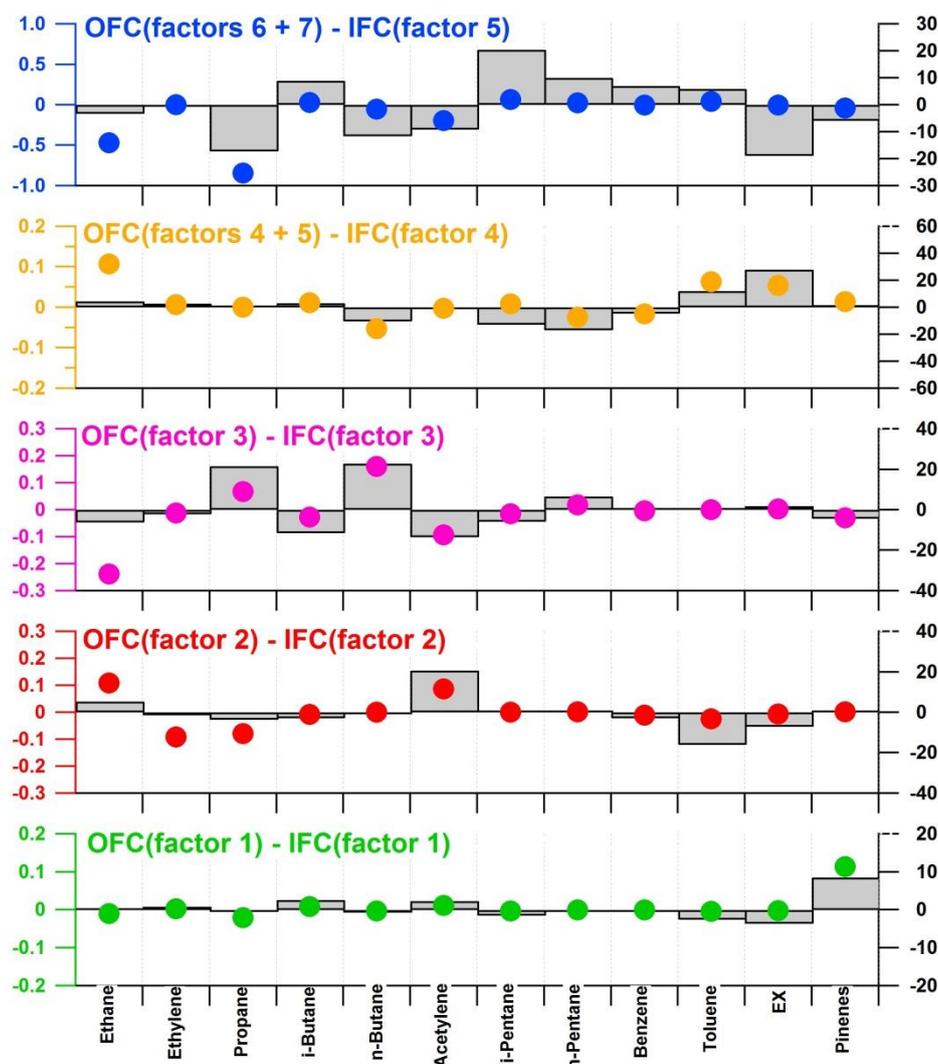


Figure J-1: Differences between chemical profiles of the 7-factor PMF solution of the observation field campaign and the ones of the 5-factor PMF solution of the intensive field campaign (performed with the reduced VOC dataset).

The contribution of the factor to each species ($\mu\text{g. m}^{-3}$) and the percent of each species apportioned to the factor are displayed as a grey bar and a color circle, respectively. Positive values correspond to higher contribution of the factor or higher percent of the species to the factor of the PMF solution of the observation field campaign.

Factors 4-5 and 6-7 of the PMF solution of the observation field campaign were grouped to match with factors of the PMF solution of the intensive field campaign.

Factors of the observation field campaign (OFC): Factor 1 - biogenic source; factor 2 - short-lived combustion source; factor 3 - evaporative sources; factor 4 - industrial and evaporative sources; factor 5 - industrial sources; factor 6 - regional background; factor 7 - regional long-lived combustion sources.

Factors of the intensive field campaign (IFC): Factor 1 - biogenic source; factor 2 - short-lived combustion source; factor 3 - evaporative sources; factor 4 - industrial and evaporative sources; factor 5 - regional background.

terrain

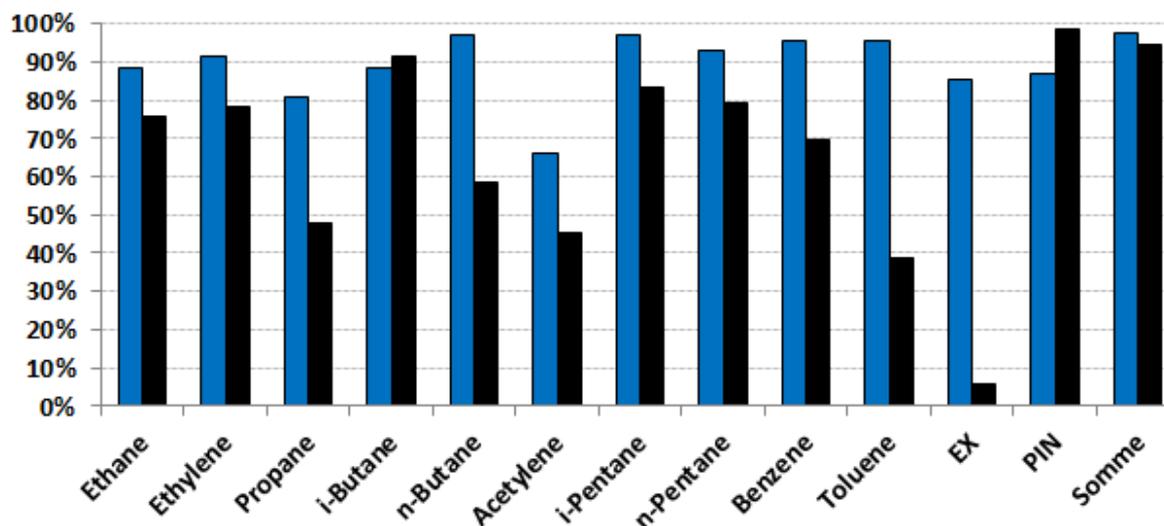


Figure J-2: Determination coefficients between reconstructed VOC contributions and measured VOC concentrations of the 7-factor PMF solution of the observation field campaign (colored in blue) and the 5-factor PMF solution of the intensive field campaign (performed with the reduced VOC dataset – colored in black).

Factor time series of the two PMF solutions during March 2015 were also compared (figure J-3). The time series have shown that each factor of the 1-month PMF solution exhibit variability similar to one factor (or two cumulated factors) of the annual PMF solution, having similar chemical profile. Nonetheless, some differences were observed, especially between the two short-lived combustion sources. Contributions during March 2015 of the short-lived combustion source of the annual PMF solution were emphasized compared to the 1-month PMF solution ones (1.2 and $0.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in average, respectively), due to the difference of loading of acetylene to each factor (figure J-1). Contributions during March 2015 of the evaporative source of the annual PMF solution were lower than the 1-month PMF solution one (1.4 - $2.0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively), partly due to the difference of loading of ethane to each factor (figure J-1). Moreover, the deconvolution of long-lived combustion source from the regional background by the annual PMF solution induced a slightly different variation compared to regional background variation of the 1-month PMF solution, despite their same range of contributions (4.7 and $5.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in average, respectively). On the contrary, the deconvolution of the regional origins of the evaporative and industrial factor (factor 4 of the annual PMF solution) from its local origin (factor 5) did not induce significant changes in contribution (0.5 - $0.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and variation of this source (figure J-3).

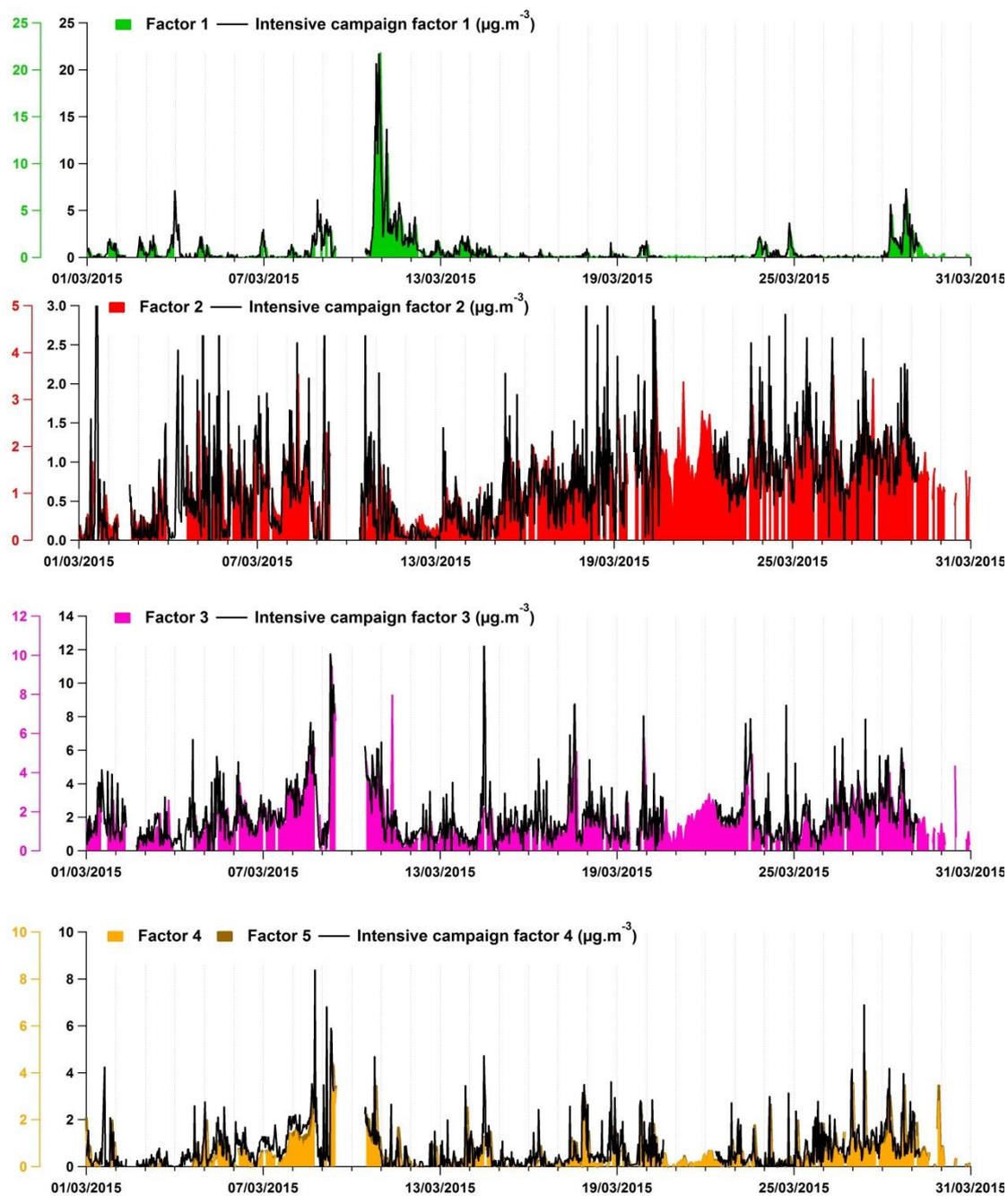
Comparaison des solutions PMF de deux campagnes
terrain

Figure J-3 (see page 354)

Comparaison des solutions PMF de deux campagnes terrain

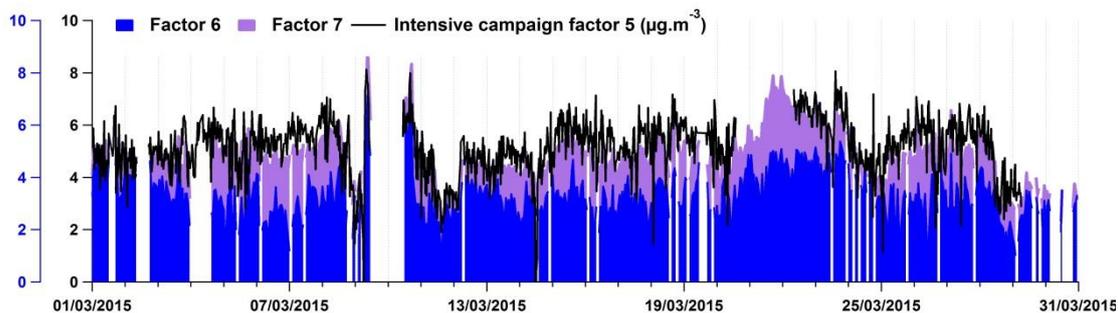


Figure J-3: Differences between time series of VOC factor contributions ($\mu\text{g.m}^{-3}$) of the 7-factor PMF solution of the observation field campaign (colored blocs) and the 5-factor PMF solution of the intensive field campaign (performed with the reduced VOC dataset – dark lines).

Factors 4-5 and 6-7 of the PMF solution of the observation field campaign were grouped to match with factors of the PMF solution of the intensive field campaign.

Factors of the observation field campaign: Factor 1 - biogenic source; factor 2 - short-lived combustion source; factor 3 - evaporative sources; factor 4 - industrial and evaporative sources; factor 5 – industrial sources; factor 6 - regional background; factor 7 – regional long-lived combustion sources.

Factors of the intensive field campaign: Factor 1 - biogenic source; factor 2 - short-lived combustion source; factor 3 - evaporative sources; factor 4 - industrial and evaporative sources; factor 5 - regional background.

(2) Comparison of the modelled VOC sources as a function of the incorporation of OVOC

The 5-factor PMF solution performed with the reduced VOC dataset of the intensive field campaign is compared to the 6-factor PMF solution presented and discussed in [Debevec et al., 2017](#) which was performed on a the dataset composed of 20 VOCs, including 6 oxygenated compounds.

Considering profile correlations, modelled factors performed with the reduced VOC dataset appear similar to factors performed with the VOC dataset including OVOCs (r^2 : 0.93-1.00 – [table J-1](#)). This finding highlights that the identification by the PMF model of the main sources, impacting the VOC levels observed at the CAO station, was not influenced by the incorporation of OVOCs. Only a primary VOC selection (i. e., pinenes, ethylene, i-butane, i-pentane, toluene, benzene and eventually ethane) play an important role in the identification of the main sources in our study since each of these species showed good correlation coefficient with the factor which mainly explains it ([section 3.4 of this chapter](#)). Moreover, factor time series of the two PMF solutions performed with the intensive field dataset were also compared in [figure J-4](#). This comparison analysis has shown that each factor of the PMF solution performed with the reduced VOC dataset exhibit variability similar to one factor of the PMF solution performed with the VOC dataset including OVOCs, having similar chemical profile. Only the regional background depicts a slight change in its variation with the incorporation of OVOCs in the source apportionment analysis ([figure J-4](#)). This finding highlights that the variability of the main identified sources in our study was not influenced by the incorporation of OVOCs.

Comparaison des solutions PMF de deux campagnes terrain

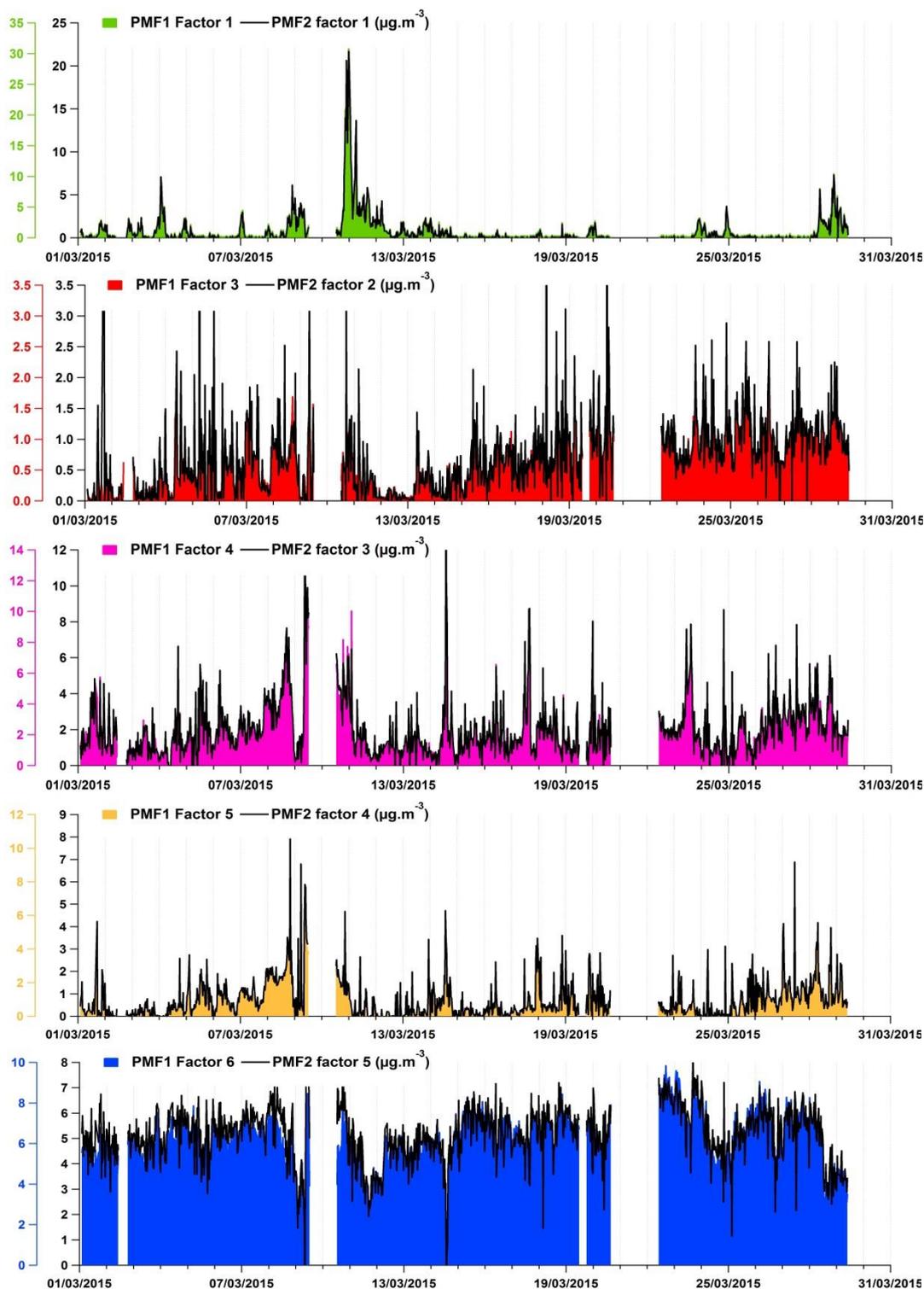


Figure J-4: Differences between time series of VOC factor contributions ($\mu\text{g.m}^{-3}$) of the 6-factor PMF solution performed with the VOC database including OVOCs (PM1 - colored blocs) and the 5-factor PMF solution performed with the reduced VOC dataset (PMF2 - dark lines).

Factors of the PMF1 solution: Factor 1 - biogenic source 1; factor 3 - short-lived combustion source; factor 4 - evaporative sources; factor 5 - industrial and evaporative sources; factor 6 - regional background.

Factors of the PMF2 solution: Factor 1 - biogenic source; factor 2 - short-lived combustion source; factor 3 - evaporative sources; factor 4 - industrial and evaporative sources; factor 5 - regional background.

(1) Added values of annual VOC observations

In this section, the 7-factor PMF solution, modelled with the observation field campaign VOC dataset (from January 2015 to February 2016) was compared with the PMF solution modelled with the 1-month VOC dataset (March 2015). Note that the 1-month PMF source apportionment was performed on a dataset of 20 VOCs, including 6 oxygenated compounds measured with a PTR-MS (Debevec et al., 2017). To accurately compare the two PMF source apportionment analyses, a new PMF was performed on a dataset composed of the same 12 VOCs than the annual one (section 2.3 of chapter V) with isoprene in addition (monitored with the PTR-MS), in order to ensure that the source apportionment was not influenced by the incorporation of OVOCs. A five-factor PMF solution was selected and the identification of these factors was performed by comparison to source profiles with the six source profiles modelled in Debevec et al., 2017 (presented in details in annex J). The main difference is that the biogenic source 2, driven by isoprene emissions, is not identified by the five-factor PMF solution, since isoprene is mainly explained by the regional background factor (detailed in section 4.1.2 of chapter V).

Figure K-1 summarizes the average relative contribution in weight % of each factor observed during March 2015. The regional background was found to be the largest contributor to the VOC concentrations observed at our background site by both PMF source apportionment analyses, with a contribution of 47-55 %. This regional background pollution advected to the receptor site has shown the same variability associated with air mass origin (annex J), with higher contributions under continental influence and slightly higher contributions when the air masses originated from northwest Asia than Europe (Debevec et al., 2017). The deconvolution of long-lived combustion sources from the regional background by the annual PMF solution showed a higher contribution of regional background than the long-lived combustion sources, partly attributed to residential heating and with regional origins (west of Asia – section 3.4.3 of this chapter). The increasing temperature in late winter (figure V.1) probably induced a reduced use of heating systems, in agreement with the March mean contributions of factor 7 ($1.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ – figure V.14). This finding partly explains why the PMF model performed with the 1-month VOC database did not identify separately these two distant sources inducing an emphasized contribution of regional background. Evaporative sources (factors 3 and 4) were also among the main contributors (with a total contribution of 21-29 % to VOC concentrations) since they showed higher contributions when the station was influenced by air masses imported from southwest Asia (i. e., 6 to 12 and from 26 to 29 March, and potentially originating from the south coast of Turkey - Debevec et al., 2017). The deconvolution of the regional origin of the evaporative and industrial factor from its local origin by the annual PMF solution highlights this source is mainly of

Contributions des deux stratégies expérimentales à la caractérisation de la variabilité des concentrations de COV impactant la région méditerranéenne orientale

regional origins. In March 2015, the biogenic source only contributed of 8-9 % to the VOC concentrations observed at the CAO site by both PMF source apportionment analyses, suggesting a low contribution of this local source due to its few episodic contributions (Debevec et al., 2017). Nonetheless, from 8 to 12 March, its relative contributions reached around 60 % of the total VOC mass (figure V.8), with peaks up to $24 \mu\text{g.m}^{-3}$. This biogenic event occurred during the warmest period of the intensive field campaign, with diurnal temperatures reaching up to $24 \text{ }^\circ\text{C}$ and under favorable relative humidity condition (i. e., close to 100 %, see section 3.3.2 of chapter IV).

As a result, all these comparison results support the consistency of the source composition, contribution and variability, during March 2015, of the source apportionment analyses performed with the two field campaign VOC datasets (figure K-1 and annex J). Nevertheless, some differences were observed partly associated with a better representativity of a VOC selection by the annual PMF solution compared to the 1-month PMF one and some change probably induced by the taking into account of the annual VOC database on the whole by the PMF model (in details in annex J).

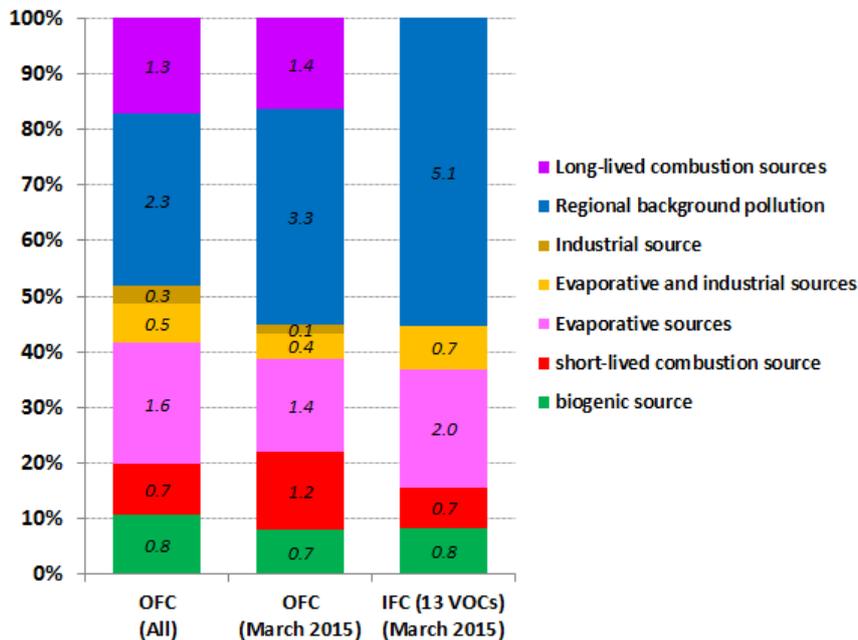


Figure K-1: Relative source contributions (expressed in percent) to the total VOC mass observed during the intensive field campaign (March 2015) and during the observation field campaign (from January 2015 to February 2016). Mean source contributions (in $\mu\text{g.m}^{-3}$) are also indicated in italic. Factors depicted in this figure come from the 7-factor PMF solution of the observation field campaign (OFC) or from the 5-factor PMF solution of the intensive field campaign (IFC - performed with the reduced VOC dataset).

Figure K-1 also compares the average relative contribution in weight % of each factor observed during the two field campaigns. During the observation field campaign, the mean total contribution of

Contributions des deux stratégies expérimentales à la caractérisation de la variabilité des concentrations de COV impactant la région méditerranéenne orientale

the seven factors, impacting the VOC levels at the CAO station, was $7.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, which was only lower of $0.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ compared to the mean total contribution observed during the intensive field campaign. Over the fourteen months of the studied period, the main contributors to the VOC concentrations observed at our background site still were the regional background, the long-lived combustion sources and the evaporative sources (i. e., factors 3 and 4, presented in [section 3.4.2 of chapter V](#)), as already observed during the intensive field campaign. Nonetheless, regional background contributed less during the year than during March 2015 (31 % and 39 %, respectively) partly since it contributed less during winter 2016 than winter 2015 ([figures V.14](#)). Contrarily, long-lived combustion source contribution during the annual campaign was similar than the one observed during the intensive field campaign (16-17 %). The annual PMF solution still show a higher contribution of regional background than the long-lived combustion sources as during the intensive field campaign. Evaporative sources contributed more over the year than during March 2015 (29 % and 21 %, respectively) due to a higher regional influence of air masses originating from the southwest Asia and north of Africa (detailed in [section 4.2 of chapter V](#)). The deconvolution of the regional origins of the evaporative and industrial factor (factor 4) from its local origin (factor 5) highlights this source is mainly of regional origin as during the intensive field campaign. Concerning the biogenic factor, its high relative contributions during summer/spring periods, due to favorable temperature and relative humidity conditions ([figure V.1](#)), were compensated by lower factor contributions during winter/fall periods ([figures V.9](#)). It induced an annual contribution slightly higher than the one observed during the intensive field campaign (11 % and 8 %, respectively). This finding suggests a low contribution of this local source over the year, as during the intensive field campaign.

As a conclusion, the contribution of both experimental strategies, to characterize the main sources impacting VOC levels observed at the receptor site of pollution impacting the Eastern Mediterranean region, was hence investigated in this section. In one hand, the intensive field campaign occurred in late winter period (March 2015) and offered good conditions to monitor at a time anthropogenic sources, influenced by several geographic origins, and a biogenic local source. In the other hand, the observation field campaign had the advantage to cover a complete year in order to monitor variation over the year of these main sources impacting VOC concentrations observed at the receptor site. Its mean annual contributions depicted in [figure K-1](#) are hence the result of the high contributions of anthropogenic factors during winter periods, due to important regional influences (from the west of Asia), which are compensated by their low contributions during summer/spring periods due to photochemical decay and lower occurrence of air masses transported towards the CAO

station (see [section 4.2](#) of [chapter V](#)). Contrarily, the biogenic factor showed higher contributions during summertime due to temperatures typically high during this season.

(2) Added values of OVOC observations

In this section, the 5-factor PMF solution performed with the reduced VOC dataset of the intensive field campaign is compared to the 6-factor PMF solution presented and discussed in [Debevec et al., 2017](#) (see [section 3.3.5](#) of [chapter III](#)) which was performed on a the dataset composed of 20 VOCs, including 6 oxygenated compounds.

First, the comparison results (presented in [annex J](#)) support the consistency of the source composition and variability, during March 2015 of the two source apportionment analyses. However, the incorporation of OVOCs in the source apportionment analysis allowed to identify an additional biogenic source mainly composed of OVOCs (see [section 3.3.3](#) of [chapter IV](#)), such as methanol (77 % explained), acetaldehyde (84% explained), acetone (50 % explained - [Debevec et al., 2017](#)) and MEK (59 % explained). Additionally, this factor profile includes isoprene (82 % explained), a known chemical marker of primary biogenic emissions with a short lifetime (2.3 h - [Debevec et al., 2017](#)), and its primary oxidation products: MACR and MVK (77 % explained; lifetime of 9.6 and 13.8 h, respectively). The two biogenic sources are both composed of primary biogenic species but have shown distinct variabilities and origins justifying the division into two factors ([Debevec et al., 2017](#)). The PMF solution with the reduced VOC dataset did not identify the second biogenic source, hence isoprene was apportioned in each of the 5 factor profiles (from 5 % to 49 % explained – not shown) and the regional background profile includes the higher isoprene contribution. As a result, without the incorporation of OVOCs, the PMF model did not identify the second biogenic source despite the incorporation of isoprene, which showed distinct diurnal pattern compared to other targeted compounds of the reduced database. PMF model probably downweighted isoprene due to its low mean concentration observed during March 2015 ($0.13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ – [table III.3](#)). On the contrary, OVOCs contributed of 46 % on average to the measured VOCs ([Debevec et al., 2017](#)) and hence their incorporation gave enough weight to this source to be clearly identify by the PMF model.

Cumulated concentration of the six OVOCs measured in March 2015 was of $8.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (in average, [table III.3](#)) and was in the same range of the primary anthropogenic VOC one ($8.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, fifteen compounds). [Figure K-2](#) compares the average relative contribution in weight % of factors identified by the two PMF solutions and observed during March 2015. With the incorporation of OVOCs, the biogenic source 2 and the regional background were found to be the largest contributors to the VOC concentrations, with a total contribution of 74 % as OVOCs were mainly apportioned to

Contributions des deux stratégies expérimentales à la caractérisation de la variabilité des concentrations de COV impactant la région méditerranéenne orientale

these two sources (section 3.3.3 of chapter IV). Nonetheless, the relative contribution of regional background was reduced to 37 % with the incorporation OVOCs while it was of 55 % with the PMF solution performed with the reduced VOC dataset. On the contrary, the incorporation of OVOCs in the source apportionment analysis induced a higher contribution of local biogenic sources as they contributed up to 41 % instead of 9 % without the incorporation of OVOCs. As a consequence, it also modifies slightly the contribution of regional anthropogenic influences in the VOC concentrations observed at the receptor site.

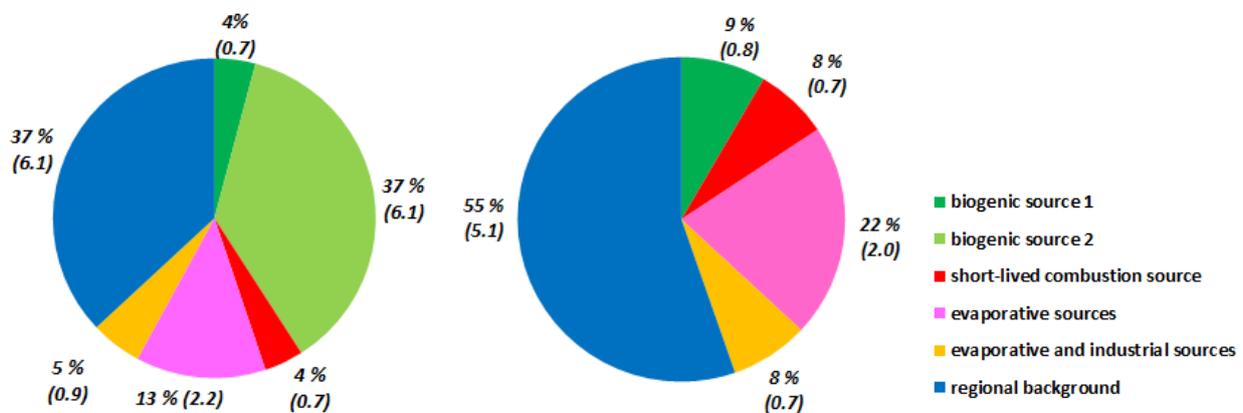


Figure K-2: Source contributions (expressed in percent) to the total VOC mass observed during the intensive field campaign (March 2015). Mean source contributions (in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) are also indicated in italic. Left chart depicts factor contributions of the 6-factor PMF solution presented in [Debevec et al., 2017](#) and performed with the VOC dataset including OVOCs. Right chart depicts factor contributions of the 5-factor PMF solution discussed in [section 4.1.1 of chapter V](#) and performed with the reduced VOC dataset.

As a conclusion, most of the main sources, impacting the VOC levels observed at the CAO station, can be identified (chemical profile and variation) without the incorporation of OVOCs in the source apportionment analysis, with the exception of biogenic source 2. The taking into account of OVOCs modifies the relative contributions of these main sources, emphasizing the contribution of local biogenic sources and decreasing the contribution of regional anthropogenic influences in the VOC concentrations observed at the receptor site.

Résumé : Les composés organiques volatils (COV) jouent un rôle majeur au sein du système atmosphérique puisqu'ils interviennent en tant que précurseurs d'ozone troposphérique et d'aérosols organiques secondaires (composés aux divers impacts sanitaires et climatiques). La Méditerranée est une région sensible au sein de laquelle les concentrations en polluants particulaires et gazeux sont généralement plus élevées que dans la plupart des régions d'Europe continentale, en particulier en période estivale. Cependant, la pollution de l'air dans cette région reste difficile à caractériser en raison d'un manque de mesures atmosphériques précises. Cette thèse permet de mieux comprendre les sources et le devenir des COV en région méditerranéenne orientale. Dans le cadre des programmes ChArMEx et ENVI-Med CyAr, une campagne de mesure intensive a été organisée en Mars 2015 sur un site chypriote d'observation de pollution de fond régionale. Des mesures en continu d'un grand nombre de COV ont permis d'évaluer leurs concentrations dans l'air ambiant, d'améliorer la compréhension de leurs principales sources dans la région et de décrire leurs variabilités et leurs origines potentielles. Une analyse factorielle (PMF) a montré que les sources biogéniques locales et la pollution de fond régionale étaient les plus importants contributeurs aux concentrations en COV observées sur ce site. Les sources anthropiques présentaient des contributions plus élevées lorsque la station était sous l'influence de sources éloignées importées par des masses d'air provenant d'Asie occidentale. Bénéficiant de mesures d'aérosols organiques (AO) en continu, un parallèle entre la composition en aérosol organique et la phase gazeuse a montré que les concentrations en AO les plus élevées étaient observées lorsque le site était influencé par des masses d'air provenant du sud-ouest de l'Asie. Les événements de formation de nouvelles particules d'origine mixte (anthropique et biogénique) se sont également produits et ont mis en évidence que les interactions des COV biogéniques avec des composés anthropogéniques ont influencé la formation et la croissance de nouvelles particules, induisant un renforcement de la fraction d'aérosol organique secondaire. Finalement, des mesures en continu de COV primaires ont été effectuées pendant plus d'un an afin de mieux caractériser la variation saisonnière des COV et de leurs sources affectant la région méditerranéenne orientale. Les concentrations en COV anthropiques étaient plus importantes en hiver, notamment dues à l'action combinée des sources (les sources de combustion liées au chauffage domestique et les sources évaporatives selon l'analyse factorielle), des dynamiques atmosphériques et des conditions de réactivité.

Mots clés : Composés organiques volatils, Est de la Méditerranée, Campagnes de mesure, Pollution atmosphérique, Transport longue-distance, Modèle sources-récepteur (PMF), Aérosol organique secondaire.

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) play a key role within the atmospheric system acting as precursors of ozone and secondary organic aerosols (causing health and climatic impacts). The Mediterranean is a sensitive region within which particulate and gaseous concentrations are usually higher than in most continental European regions especially during summertime. However, air pollution in this region remains difficult to characterize because of a lack of accurate atmospheric measurements. This thesis provides a better understanding of the sources and fate of VOCs in the Eastern Mediterranean region. Within the framework of the ChArMEx and ENVI-Med CyAr programs, an intensive field campaign was held in March 2015 at a regional background site of Cyprus. Real-time measurements of a large number of VOCs have been performed, allowing the evaluation of their concentration levels in ambient air, improving the understanding of their major sources in the area, and describing their variabilities and their potential origins. A factorial analysis (PMF) showed that the local biogenic sources and the regional background were found to be the largest contributors to the VOC concentrations observed at this site. Anthropogenic sources exhibited higher contributions when the station was under the influence of distant sources imported by air masses originating from west Asia. Benefiting from real-time organic aerosol (OA) measurements, a parallel between organic aerosol and gas phase composition showed that the highest OA concentrations were observed when the site was influenced by air masses originating from the southwest of Asia. New particle formation events of mixed origins (anthropogenic and biogenic) also occurred and highlighted that biogenic VOC interactions with anthropogenic compounds influenced formation and growth of newly particles, inducing an reinforcement of secondary organic aerosol fraction. Finally, on-line measurements of primary VOCs were performed during more than a year to provide a better characterization of the seasonal variation in VOCs and their sources impacting the Eastern Mediterranean region. Anthropogenic VOC concentrations were higher in winter, mainly due to the combined action of sources (combustion sources related to domestic heating and evaporative sources according to factor analysis), atmospheric dynamics and reactivity conditions.

Keywords: Volatile Organic Compounds, Eastern Mediterranean, Measurement campaigns, Atmospheric pollution, Longue-range transport, Source-receptor model (PMF), Secondary organic aerosol.