Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement

LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE
ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT
UMR5183
Centre National de la Recherche Scientifique
Université Joseph Fourier
54, rue Molière - Domaine Universitaire
BP 96 - 38402 - Saint Martin d'Hères Cedex (France)

Fraction organique de l'aérosol : quantification et caractérisation de la fraction HUmic LIke

Christine BADUEL

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier (Grenoble 1)
(Arrêté ministériel du 7 août 2006)

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers

Date de Soutenance 14 janvier 2010.

Composition du jury :

Mme Anne Monod	Maître de Conférences, LPC-IRA/U. de Provence	*Rapporteur*
M. Sergio Zappoli	Professeur, Faculty of Industrial Chemistry	*Rapporteur*
Mme Odile Dutuit	Directeur de Recherche, LPG, CNRS/UJF	*Examinateur*
M. Richard Sempéré	Directeur de Recherche, COM, CNRS/U. de la Méditerranée	*Examinateur*
M. Michel Legrand	Directeur de Recherche, LGGE, UJF/CNRS	*Directeur de Thèse*
M. Didier Voisin	Maître de Conférences, LGGE, UJF/CNRS	*Directeur de Thèse*

Avant Propos.

Cette étude a été encadrée par Monsieur Didier Voisin. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir accordé sa confiance, pour sa disponibilité, sa gentillesse et pour m'avoir fait bénéficier de toutes ses compétences.

J'adresse ma gratitude à Monsieur Jean Luc Jaffrezo (JLJ) pour avoir motivé avec rigueur, vivacité et persistance mon travail de thèse. Je le remercie très sincèrement pour le soutien scientifique et matériel qu'il m'a apporté tout au long de mon travail.

Un grand merci à Monsieur Michel Legrand qui a accepté d'être le directeur de cette thèse.

J'exprime ma gratitude à Madame Odile Dutuit pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Je remercie Madame Anne Monod et Monsieur Sergio Zappoli d'avoir manifesté de l'intérêt pour ce travail en me faisant l'honneur de le juger. Je remercie également Monsieur Richard Sempéré pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie toutes les personnes ayant participé à ces travaux dans le cadre de leur stage au sein de notre équipe. Je pense particulièrement à Kader, Jonathan, Christine, Reina, etc. Merci pour votre sympathie et simplement pour le plaisir que j'ai eu de vous côtoyer quotidiennement.

Merci à toutes les personnes que je n'ai pas citées et qui ont de près ou de loin participé à la réalisation de ce travail.

Finalement j'exprime mes remerciements à tous mes amis du laboratoire qui ont contribué, tous les jours, au plaisir que j'ai eu de réaliser ce travail : Greg, Carina Isabel, Ludovic, Bruno, Yves, Stephan, Daphné, Jean-Charles.

Je tiens finalement à remercier Irène, Pierre et Laurent. Merci de votre soutien et de votre présence tout au long de mon cursus.

Résumé :

Les aérosols atmosphériques sont omniprésents dans l'air et jouent un rôle important à la fois à l'échelle globale, par leur action sur le bilan radiatif de la Terre, et à l'échelle locale, par leur impact sur la santé publique dans les zones fortement polluées. La matière organique est l'un des constituants principaux de l'aérosol ; la complexité et l'hétérogénéité de cette fraction ont jusqu'à présent constitué des difficultés majeures à leur intégration dans les études d'impact sanitaire ou climatique. 10 à 30% de la masse de cette fraction est constituée de « Humic Like Substances ».

L'objectif de la thèse est de développer une méthode fiable et efficace d'extraction et d'analyse des HULIS (HUmic LIke Substances) issus de l'aérosol atmosphérique, et de déterminer leurs distributions spatiales et temporelles, leurs sources majeures et leurs structures chimiques grâce à 250 échantillons collectés sur six sites urbains. L'identification des deux sources majeures des HULIS sur l'aérosol, à savoir les sources secondaires (photo-oxydation en phase aqueuse dans certains cas) en été et les sources primaires liées à la combustion de biomasse en hiver, et ce, indépendamment du lieu géographique est démontrée. Une différence significative de la structure chimique des HULIS provenant de ces deux sources majeures est observée : ils regroupent des composés plus aliphatiques et moins aromatiques en été qu'en hiver, et leur teneur en groupements carboxyliques augmente de l'hiver à l'été.

Abstract:

Atmospheric aerosols are found everywhere and have a strong impact both at a global scale, through their role in the radiative balance of the Earth, and at local scale, through the related public health issue in strongly polluted zones. The organic matter is one of the major components of the aerosol. Its complexity and heterogeneity still make its integration in medical or climatic impact studies difficult. About 10 to 30% of the mass of the organic fraction is made of "Humic Like Substances".

The aim of this thesis is to develop a reliable method of extraction and analysis of the HULIS (HUmic LIke Substances) resulting from the atmospheric aerosol. The purpose is also to determine their spatial and temporal distributions, their major sources and their chemical structures based on 250 samples collected at six urban sites. Identification of the two major sources of HULIS in the aerosol, secondary sources (like photo-oxidation in aqueous phase) in summer and the primary sources related to combustion of biomass in winter, and this, independently of the location is shown. A significant difference between the chemical structure of HULIS coming from these two major sources is observed: they gather more aliphatic and less aromatic compounds in summer than in winter, and their content of carboxylic groups increases from wintertime to summertime.

SOMMAIRE

INTRODUCTION..... 1

CHAPITRE . I
PROBLEMATIQUE GENERALE ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : LA FRACTION HULIS..... **9**

1. QUE SONT LES HULIS ? 11
   1.1. Que sont les substances humiques (SH) ? 11
   1.2. Une matière difficile à cerner. 12
2. LA STRUCTURE CHIMIQUE DES HULIS 13
   2.1. Structure des HULIS 13
   2.2. Différences structurales avec les substances humiques 17
3. METHODES D'EXTRACTION 18
   3.1. Cas des substances humiques 18
   3.2. Cas des HULIS 19
4. IMPACT DES HULIS SUR LA PHYSICO-CHIMIE DE L'AEROSOL 20
   4.1. Hygroscopicité de l'aérosol et activation en gouttelettes nuageuses. 20
   4.2. Formation de complexe 21
   4.3. Réactivité (photo) chimique et caractère photosensibilisateur 21
   4.4. Propriétés optiques 22
   4.5. Importance des HULIS 23
5. SOURCES POTENTIELLES DES HULIS 23
   5.1. Cycles saisonniers de la concentration 23
   5.2. Source primaire : la combustion de bois 24
   5.3. Autre source primaire 25
   5.4. Sources secondaires 25

CHAPITRE. II
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES METHODES D'EXTRACTION ET DE QUANTIFICATION..... **29**

1. PRINCIPE DES DIFFERENTES TECHNIQUES D'EXTRACTION 31
   1.1. Principe général de la séparation sur résine 31
   1.2. Techniques d'extraction 34
   1.3. Extraction des HULIS 35
   1.4. Critères de performances d'une méthode d'extraction 36
2. METHODES DE QUANTIFICATION 38

2.1. Spectrométrie dans le domaine Ultraviolet Visible 38
2.2. Analyseur du carbone organique total 39
2.3. Détection évaporative à diffusion lumineuse (ELSD) 40
3. EXTRACTION DES HULIS 41
3.1. Sorption sur une résine hydrophobe 41
3.2. Sorption sur une résine échangeuse d'anion 46
3.3. Combinaison de deux résines [Limbeck et al., 2005] 50
4. CONCLUSION 52

CHAPITRE. III
COMPARAISON DE METHODES D'EXTRACTION..... **55**

1. ADAPTATION DES PROTOCOLES D'EXTRACTION AU LABORATOIRE 57
1.1. Extraction sur une résine échangeuse d'ion : DEAE 57
1.2. Extractions successives sur deux résines 61
2. METHODE DE QUANTIFICATION PAR UN ANALYSEUR DE TOC 65
3. PERFORMANCES DES DIFFERENTES METHODES SUR LA BASE D'UN STANDARD 66
3.1. Choix du standard 66
3.2. Performances des méthodes d'extraction étudiées 68
3.3. Modification structurale du standard après extraction 70
3.4. Test de sélectivité 72
4. COMPARAISON A PARTIR D'UNE SERIE D'ECHANTILLONS NATURELS 74
4.1. Echantillon Hiver : Chamonix 74
4.2. Echantillon Eté : Chamonix 75
4.3. Echantillon eté et hiver sur le site d'Aveiro : 76
5. CONCLUSION 76

CHAPITRE. IV
OBJECTIFS, STRATEGIE ET METHODOLOGIE..... **79**

1. OBJECTIFS 81
2. STRATEGIE 81
3. METHODOLOGIE 82
3.1. Site et prélèvement 82
3.2. Analyses effectuées au laboratoire 85
3.3. Synthèses des échantillons et des analyses effectuées 87
4. CONCLUSION 89

CHAPITRE. V
VALIDATION DU JEU DE DONNEES : LES SOURCES DU CARBONE..... **91**

1. VARIATION SAISONNIERE DES CONCENTRATIONS DE EC, OC ET WSOC 93
1.1. Evolutions des concentrations en EC, OC et WSOC 94
1.2. Contribution de WSOC à OC 98

2. ETUDE DES SOURCES 101
2.1. Influence des conditions météorologiques 101
2.2. EC traceur des émissions primaires 103
2.3. Indicateur photochimique : l'ozone 106
2.4. Influence des sources de combustion de biomasse 108
3. ESTIMATION APPROXIMATIVE DE L'INFLUENCE DES SOURCES 114
3.1. Contribution du carbone issu de la combustion de biomasse à OC 114
3.2. Contribution de OC Primaire et Secondaire 115
4. SYNTHESE SUR LES SOURCES 117

CHAPITRE. VI
ETUDE DE LA FRACTION HULIS DANS L'AEROSOL URBAIN..... 121

1. CONCENTRATION ET CONTRIBUTION DES HULIS 123
1.1. Concentration des HULIS 123
1.2. Contribution de la fraction HULIS au carbone organique 128
1.3. Synthèse 132
2. SOURCE DE LA FRACTION HULIS DANS L'AEROSOL URBAIN 132
2.1. Source en été 133
2.2. Source en hiver 142
3. EVOLUTION STRUCTURALE DES HULIS 152
3.1. Evolution saisonnière de l'aromaticité des HULIS 153
3.2. Evolution saisonnière de la teneur en groupements carboxyliques 158
3.3. Absorbance spécifique, outil pour déterminer les sources. 162
3.4. Synthèse 163
4. CONCLUSION 164

CONCLUSION ET PERSPECTIVES..... 165

REFERENCES..... 171

ANNEXE A..... 197

ANNEXE B..... 205

ANNEXE C..... 211

ANNEXE D..... 225

INTRODUCTION.

Les aérosols atmosphériques sont omniprésents dans l'air présentant des tailles, une composition chimique et des concentrations très variées. Qu'ils soient d'origine naturelle ou anthropogénique, les aérosols atmosphériques jouent un rôle important à la fois à l'échelle globale, par leur action sur le bilan radiatif de la Terre, et à l'échelle locale, par leur impact sur la santé publique dans les zones fortement polluées.

Impact des aérosols sur le climat

L'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) a été fondé en 1988 et a pour rôle d'estimer le risque associé au changement climatique. L'un des objectifs de ce groupe est de quantifier le forçage radiatif du système climatique. Ce forçage est négatif pour certains processus qui tendent à refroidir la surface de la Terre (diffusion et réflexion de la radiation solaire par les aérosols ou les nuages). Au contraire, le forçage est positif pour d'autres processus tels que l'absorption des radiations terrestres par les gaz à effet de serre et les nuages [IPCC, 2007].

Les effets des aérosols sur le forçage radiatif du système climatique sont généralement classifiés en effets direct et indirect (figure 1). Les effets directs résultent de la diffusion et de l'absorption des radiations par les particules tandis que les effets indirects résultent de leur capacité à former des noyaux de condensation nuageuse (CCN, *Cloud Condensation Nuclei*) ou des noyaux glaçogènes et donc à la modification des propriétés optiques des nuages à la suite des modifications de concentration et composition chimiques des aérosols. Néanmoins, de grandes incertitudes quant à la quantification de leurs impacts réels et la façon de modéliser leurs effets subsistent.

Les particules, dont la taille est majoritairement inférieure à 4 µm, diffusent plus fortement les radiations dont la longueur d'onde est voisine de leur taille. Ainsi, les aérosols dont la taille est inférieure à 2,5µm, sont capables de diffuser le rayonnement solaire. Ces particules induisent par conséquent un forçage climatique négatif (refroidissement). L'importance de ce forçage est donc en relation directe avec le nombre de particules fines (PM2.5<2.5 µm) présentes dans l'atmosphère. Les particules de diamètre supérieur à 2 µm diffusent quant à elles les radiations thermiques.

Le second effet direct des aérosols est dû au phénomène d'absorption qui induit un réchauffement de l'air environnant, et donc un forçage positif. L'absorption de la lumière visible par les particules est intimement liée à leur composition chimique. Par exemple, le *black carbon* (BC) chauffe l'atmosphère par absorption de radiation solaire alors que la plupart des composés de l'aérosol (ions inorganiques, en particulier) ont un effet purement diffusif. L'impact total de l'aérosol va donc dépendre de sa constitution (composés organiques fonctionnalisés, sulfates, eau…) [Penner et al., 2001].

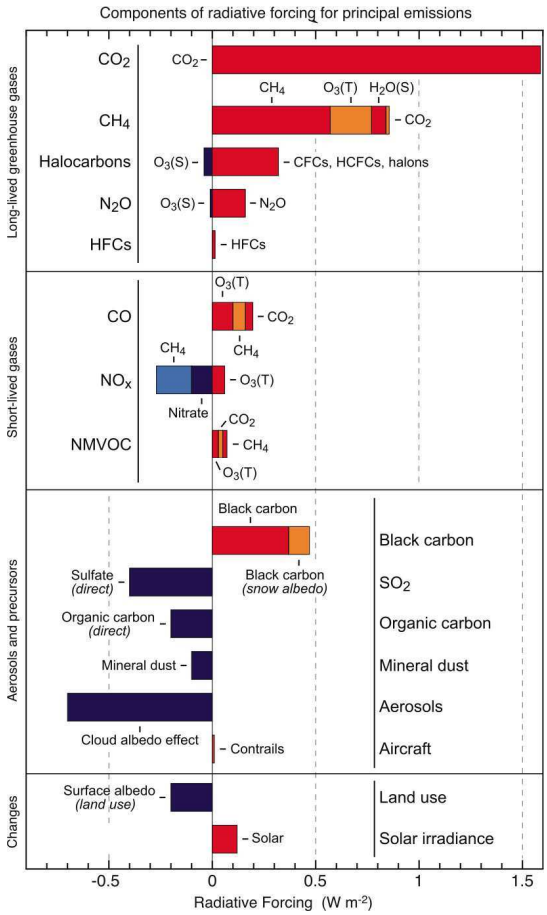


Figure 1 : Composantes du forçage radiatif associé aux émissions des principaux gaz, aérosols et leurs précurseurs, et autres changements. Les valeurs indiquées représentent le forçage radiatif de 2005 dû aux émissions et autres changements depuis 1750. (S) et (T) indiquent si le changement concerne la stratosphère ou la troposphère. Figure extraite de IPCC [2007].

L'augmentation de la concentration atmosphérique des particules peut avoir différents impacts sur la formation et les propriétés des nuages et des précipitations, et par conséquent jouer un rôle indirect sur le bilan radiatif [Lohmann et Feichter, 2005]. Parmi ces différents effets indirects, on note l'effet Twomney lié à la taille et au nombre de particules (plus les particules sont nombreuses, plus les gouttelettes formées sont petites et plus le pouvoir réfléchissant des nuages augmente), et un second effet lié à la durée de vie du nuage plus importante (plus les aérosols sont nombreux, et plus les gouttelettes de nuages sont petites, et donc plus le risque de précipitation est faible, plus le nuage réside longtemps dans l'atmosphère). L'impact de ces effets indirects sur le bilan radiatif est considéré comme négatif (refroidissant), mais l'importance de ces effets dépend en premier lieu de la capacité des aérosols à se comporter comme des CCN. Cette capacité est principalement fonction de la taille des particules, mais également de leur composition chimique en surface qui définit leur hygroscopicité ou leur solubilité. Il a généralement été observé que sous les conditions continentales, l'espèce chimique la plus influente pour la formation des CCN est le sulfate [Mészáros et al., 1992]. Cependant, il a récemment été montré que des composés organiques solubles dans l'eau et à caractère tensioactif réduisent ou augmentent la mouillabilité des autres particules en fonction de leur caractère hygroscopique (comme le sulfate d'ammonium) ou hydrophobe (comme la suie) [McFiggans et al. [2006].

La capacité des particules à absorber une partie du spectre solaire et leur capacité à générer des noyaux de condensation est intimement liée à leur taille et à leur composition chimique. Il est donc important de connaître leurs sources ainsi que les processus de transformations (dégradations chimiques, coagulation…) intervenant au cours de leur transport.

Impact sanitaire des aérosols

A l'échelle locale, la pollution de l'air est en partie à l'origine de cancers, d'insuffisances respiratoires, de maladies cardio-vasculaires, et de l'asthme. Des travaux toxicologiques (études in vivo et in vitro sur des modèles biologiques) et des études épidémiologiques (études statistiques sur des populations) ont mis en évidence le rôle de certains polluants atmosphériques (PM10, fumées noires…) dans l'augmentation de la morbidité, voire de la mortalité d'origine respiratoire. Les études épidémiologiques ont montré des liens significatifs entre le taux de mortalité et le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde d'azote (NO_2), le dioxyde de souffre (SO_2), les PM10, les PM2.5, OC (Carbone Organique), EC (Carbone Elémentaire) et TC (Carbone Total) [Mar et al., 2000]. Dans le cas de la pollution urbaine par les particules, d'origine essentiellement anthropique, la matière carbonée est un composant majoritaire de l'aérosol. De tels résultats suggèrent que OC et EC peuvent avoir une importance similaire ou plus importante que d'autres polluants atmosphériques faisant habituellement l'objet de surveillance (comme O_3, SO_2, etc.) [Mauderly et al., 2008].

Les études expérimentales ont insisté sur le rôle clé de la taille des particules. Plus les particules sont fines, plus elles sont susceptibles de pénétrer en profondeur dans le système respiratoire [Berico et al., 1997]. Ainsi, les particules de diamètre inférieur à 2,5 µm peuvent atteindre la région broncho-alvéolaire et s'y déposer. Elles sont même capables de passer dans le sang et de provoquer des maladies cardio-vasculaires [Delfino et al., 2005]. La composition chimique des particules varie selon la source et la taille. Les PM2.5 sont principalement constituées de composés carbonés avec du sulfate secondaire, du nitrate et de l'ammonium, tandis que les PM grossier (PM10-PM2.5) sont principalement constitués de matériel géologique et de fraction de OC (le pollen, les spores). Le risque cancérigène est étroitement lié à la nature chimique des particules. Enfin, les particules fines sont susceptibles de transporter des espèces toxiques telles que les métaux, des composés organiques (Hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP) et des allergènes.

Pour résumer, l'estimation de l'impact de l'aérosol sur le changement climatique ou la qualité de l'air reste un enjeu majeur. Si les connaissances actuelles permettent de bien comprendre certaines propriétés physiques et chimiques des particules d'aérosols dans l'atmosphère, de nombreuses questions restent en suspend quant à la composition chimique des aérosols. La composition des particules est considérée avec la distinction de trois composantes principales : les fractions organique, inorganique, et minérale. Et si la matière carbonée est l'un des constituants principaux de l'aérosol, c'est aussi paradoxalement la composante de l'aérosol la moins bien connue. Une meilleure connaissance de la composition des aérosols carbonés apparaît aujourd'hui indispensable, que ce soit pour leur effet climatique ou pour leur caractère sanitaire nocif. La

complexité de la structure et de la composition organique des aérosols a jusqu'à présent constitué une difficulté majeure à leur intégration dans les études d'impact sanitaire ou climatique.

La matière organique et les HULIS

La difficulté à étudier la matière organique provient principalement du fait qu'elle est constituée d'une multitude de composés aux propriétés physiques et chimiques différentes, et à l'inexistante de moyens techniques suffisamment performants pour l'étudier. La spéciation moléculaire permet l'identification de nombreux composés, mais se heurte à la complexité de la matrice, et demeure cantonnée à l'identification de moins de 20 % de la masse de la fraction organique des aérosols (Hamilton et al., 2005). Une autre méthodologie vise à séparer la matière organique, en différentes fractions selon des propriétés physico-chimiques bien établies, pour l'étudier.

L'eau étant un solvant naturel que l'on retrouve abondamment dans l'atmosphère, des études récentes utilisent des extractions aqueuses afin d'isoler entre 30-80% du carbone organique total selon l'origine des particules. Cette même fraction est principalement composée par des espèces nommées « Humic Like Substances » [Havers et al.,1998a,b]. Cette désignation provient de la ressemblance structurale que présente cette fraction avec les substances humiques que l'on retrouve dans les systèmes aquatiques et terrestres. Du fait de leur complexité les HULIS, n'ont pas une définition moléculaire précise, ils sont définis comme un matériel hétérogène macromoléculaire, polymérique, tensioactif, fonctionnalisé et riches en groupements chromophores [Graber et Rudich, 2006]. La dernière décennie a été témoin d'un grand nombre d'études observant la prépondérance de ces composés macromoléculaires dans l'aérosol, l'eau du nuage et de brouillard ainsi que l'eau de pluie. Leur contribution peut représenter entre 20-50% des particules atmosphériques [Havers et al., 1998]. L'intérêt pour cette classe de composés est attisé par le fait que les HULIS sont susceptibles d'avoir un impact important sur les propriétés physiques de l'aérosol. Le premier chapitre de ce manuscrit vise à établir un état des connaissances sur les HULIS (Chapitre I).

La caractérisation chimique et la quantification des HULIS demeurent une gageure analytique. Les méthodes d'extraction par sorption développées pour isoler la fraction HULIS sont susceptibles d'affecter la nature chimique et physique de la fraction d'intérêt. De nombreuses techniques ont été appliquées pour la quantification des HULIS, mais une méthode adéquate reste difficile à définir en partie à cause de l'inexistence de standards appropriés. De par la grande variété de protocoles utilisés et l'absence d'inter-comparaisons, cette étape se révèle limitante dans l'étude de ces composés.

Le premier objectif de cette thèse est de contribuer à la standardisation d'une technique de quantification pour les HULIS. Nous comparerons d'abord (Chapitre II) les caractéristiques des différentes techniques d'extraction existantes, ainsi que leurs limitations. Cette étude guidera notre choix sur différentes méthodes d'extraction que nous tenterons d'adapter au laboratoire afin d'en comparer les performances sur la base de standards et d'échantillons atmosphériques (Chapitre III). Idéalement, la quantification des HULIS ne doit pas dépendre des propriétés chimiques des standards humiques et ne doit pas être sensible aux interférents présents dans l'aérosol. A l'issue de cette

comparaison, le protocole qui présentera le plus de qualité, sera employé pour étudier dans une seconde partie les caractéristiques globales des HULIS dans l'aérosol urbain.

Les questions fondamentales et générales qui se posent dans le domaine de la science des aérosols sont : D'où viennent les aérosols atmosphériques ? Quelle est leur distribution spatiale et temporelle ? Quelles sont leurs propriétés physiques, chimiques et optiques ? Le second objectif de cette thèse est donc de trouver des réponses pour la fraction HULIS dans l'aérosol urbain. Une meilleure compréhension globale des HULIS, de ses origines et de ses propriétés fait partie des améliorations nécessaires à nos connaissances pour mieux quantifier ses impacts environnementaux et pour améliorer les connaissances de la matière organique dans son ensemble. Les caractéristiques globales des concentrations de la matière carbonée, (EC, OC et WSOC) sur les différents sites seront préalablement étudiées. L'étude de la matière carbonée en liaison avec des indicateurs de sources ou de processus (météorologie, polluants atmosphériques réglementés) servira à renseigner sur les différentes sources influentes et leur évolution dans le temps sur les différents sites étudiés (Chapitre V). Suite à ces études préliminaires, l'étude plus spécifique à la fraction HULIS pourra être établie (Chapitre VI), afin d'étudier la variabilité spatiale et temporelle de sa concentration ainsi que sa contribution dans l'aérosol organique. Les sources majeures et les processus de formation responsables de la présence des HULIS dans l'aérosol urbain seront également explorés. L'évolution structurale de la fraction HULIS sera enfin abordée et reliée aux différents processus de formation et/ou transformation qui se produisent dans l'atmosphère. La stratégie adoptée et la méthodologie mise en œuvre pour réaliser ce travail est présentée dans le chapitre IV.

CHAPITRE I.

Problématique générale et étude bibliographique : La fraction HULIS

1. QUE SONT LES HULIS ? 11
   1.1. Que sont les substances humiques (SH) ? 11
   1.2. Une matière difficile à cerner. 12

2. LA STRUCTURE CHIMIQUE DES HULIS 13
   2.1. Structure des HULIS 13
   2.2. Différences structurales avec les substances humiques 17

3. METHODES D'EXTRACTION 18
   3.1. Cas des substances humiques 18
   3.2. Cas des HULIS 19

4. IMPACT DES HULIS SUR LA PHYSICO-CHIMIE DE L'AEROSOL 20
   4.1. Hygroscopicité de l'aérosol et activation en gouttelettes nuageuses. 20
   4.2. Formation de complexe 21
   4.3. Réactivité (photo) chimique et caractère photosensibilisateur 21
   4.4. Propriétés optiques 22
   4.5. Importance des HULIS 23

5. SOURCES POTENTIELLES DES HULIS 23
   5.1. Cycles saisonniers de la concentration 23
   5.2. Source primaire : la combustion de bois 24
   5.3. Autre source primaire 25
   5.4. Sources secondaires 25

1. QUE SONT LES HULIS ?

C'est un ensemble hétérogène de composés extraits de l'aérosol atmosphérique, représentant entre 10 et 40 % du carbone organique (Annexe A). La caractérisation spectroscopique (spectroscopie ultraviolet ; spectroscopie de fluorescence ; FTIR) de cette fraction a révélé des caractéristiques chimiques similaires à celles des substances humiques des eaux naturelles et des sols. En conséquence le terme "HUmic-LIke Substances" proposé initialement par Havers et al., [1998a] est employé pour définir cette classe de composés présente dans l'aérosol atmosphérique, bien que le terme plus général de « composés macromoléculaires » soit également souvent utilisé. Une « review » proposée par Graber et Rudich [2006] traite en détails des caractéristiques et des propriétés de la fraction HULIS, et par conséquent nous nous limitons dans ce chapitre à une présentation succincte des HULIS, de leurs caractéristiques, de leurs impacts sur l'aérosol, et des problématiques qu'ils suscitent. Afin de mieux appréhender le sujet, nous effectuons un parallèle entre les HULIS et les substances humiques car les problématiques (réactivité, caractérisation, …) soulevées par ces deux fractions sont analogues.

1.1. Que sont les substances humiques (SH) ?

La matière organique des sols provient de la dégradation microbienne et chimique de débris végétaux et animaux. Une partie de ces débris se minéralise (transformation en gaz carbonique, nitrate et autres composés solubles), une autre est utilisée pour édifier de nouvelles molécules de plus en plus complexes : c'est l'humification. Dans l'humus formé, la matière organique est subdivisée en substances non humiques, qui incluent des structures facilement biodégradables (sucres, protéines, lipides, etc.), et en substances humiques, qui contiennent des structures plus réfractaires.

Les substances humiques se retrouvent dans les sols, les sédiments et les eaux naturelles [MacCarthy et al., 1990] et peuvent constituer entre 50 et 90% du carbone organique dissous dans les systèmes aquatiques [Janos, 2003]. Cette classe de composés joue un rôle important dans la chimie des sols et des eaux, c'est pourquoi elle est étudiée avec un grand intérêt. Les substances humiques forment un mélange complexe de molécules organiques hétérogènes et colorées (du jaune au noir) et sont caractérisées par un poids moléculaire allant de quelques centaines à quelques centaines de milliers de Dalton [Schulten et Leinweber, 1996 ; Stevenson et al., 1994 ; Chefetz et al., 1998 ; Kögel-Knabner, 2002]. Leurs voies de synthèse restent mal connues bien que certaines aient été étudiées.

La caractérisation des structures humiques a permis de mettre en évidence une série de groupements présents dans les différentes molécules humiques. Elles se composent d'une très large variété de noyaux aromatiques (phénoliques ou quinoniques) substitués par des groupements fonctionnels à caractère acide et par des chaînes aliphatiques (saccharides, peptides…). L'analyse des substances humiques nécessite une étape de fractionnement de ces constituants permettant de les subdiviser en trois groupes selon leur solubilité à différents pH.

- **Humine :** Fraction des substances humiques insoluble dans l'eau quelque soit le pH. L'humine est de couleur noire.

- **Acides Humiques :** Fraction soluble dans l'eau à des valeurs de pH supérieur à 2. Ce sont des macromolécules à haut poids moléculaire (10.000 à 300.000 Da), très hétérogènes, de couleur brun foncé. Ils sont riches en carbone aromatique et moins riches en oxygène que les acides fulviques [Senesi et al., 1996 ; Gonzalez-Vila et al., 2001].

- **Acides Fulviques :** Fraction soluble dans l'eau quelque soit le pH de la solution. Cette fraction tire vers la couleur jaune. Ce sont des polymères de taille plus petite (1000 à 10.000 Da). Ils possèdent un taux de carbone relativement faible. L'oxygène, présent majoritairement sous forme de groupements carboxyliques est abondant [Chien et al., 2003]. Ils sont formés de composés phénoliques à faible poids moléculaire, liés à des polysaccharides [Duchaufouret al., 1991, Gonzalez-Vila et al., 2001].

La réactivité des SH est en partie due à la présence d'oxygène dans les groupements fonctionnels carboxyliques, phénoliques et alcooliques. Ces groupements fonctionnels peuvent expliquer les propriétés hydrophiles et sont impliqués dans les mécanismes de chélation des métaux par les molécules humiques [Stevenson et al., 1982]. Cette chélation des métaux permet leur passage en solution et leur transport, sous forme soluble, dans les eaux et les sols [Schnitzer et al., 1978]. Le fort caractère aromatique des SH leur vaut des propriétés optiques mises en évidence dans les analyses de spectrophotométrie UV-visible [Schnitzer et al., 1978]. Leur couleur sombre favorise l'absorption de l'énergie solaire et le réchauffement des sols [Balesdent et al., 1996].

1.2. Une matière difficile à cerner.

L'hétérogénéité des structures humiques constitue un grand obstacle à la caractérisation de leur structure chimique exacte ainsi qu'à la détermination de leurs processus de formation. A titre d'exemple, les structures modèles des figures I.1 et I.2 donnent une idée de la complexité structurale de ce type de molécule. De plus, en fonction de leur environnement, ces substances sont regroupées dans des arrangements moléculaires différents pour former les édifices supramoléculaires des substances humiques [Piccolo et al., 2002; Jarde et al., 2003].

Malgré les efforts menés, la structure et les groupements fonctionnels des substances humiques restent difficile à cerner, et la définition générale des substances humiques demeure « un groupe de composés macromoléculaires complexes contenant une variété de motifs structurels et de groupements fonctionnels » [Janos, 2003].

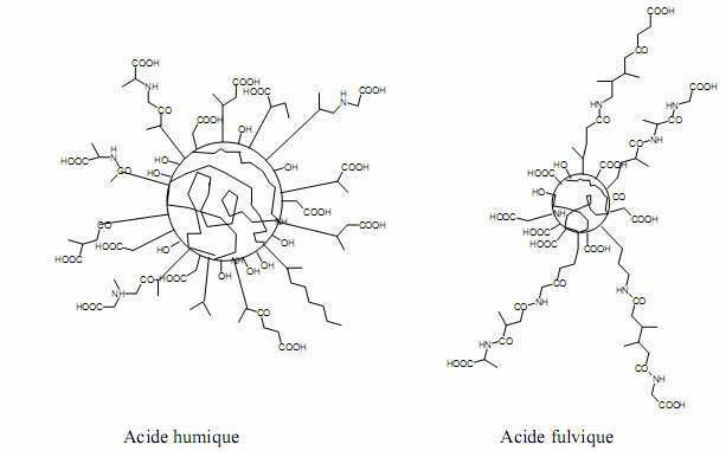


Figure I. 1 : Représentation d'Andreux et al.[1994]. Cette représentation permet de comparer la structure des acides humiques et fulviques. Elles sont représentées avec un noyau central aromatique et des chaînes aliphatiques. Dans les structures humiques il y a davantage de noyaux aromatiques et moins de groupements fonctionnels oxygénés que dans les structures fulviques.

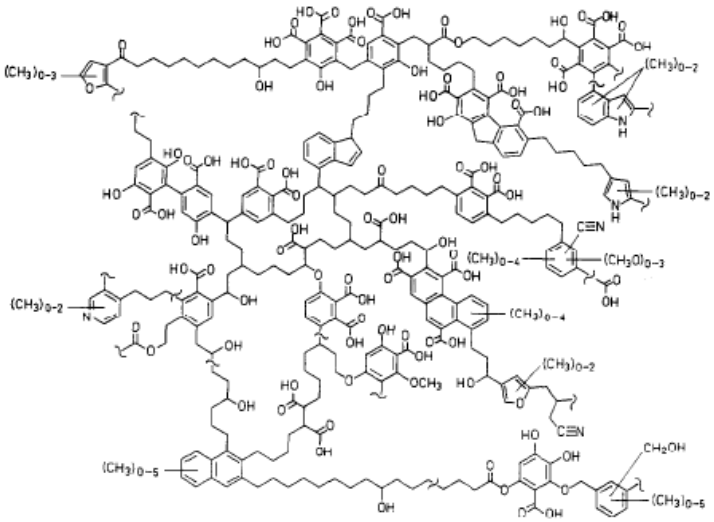


Figure I. 2 : Structure schématique d'acides humiques déterminée à partir des résultats obtenus lors d'analyses pyrolytiques, spectroscopiques et de dégradation. [Schulten et Leinweber, 1996].

2. LA STRUCTURE CHIMIQUE DES HULIS

2.1. Structure des HULIS

Tout comme les substances humiques, la fraction HULIS « Totale » (HULIST) peut se subdiviser en deux fractions selon la solubilité des composés à différents pH : les HULISWS (water soluble) et les HULISAS (alkali soluble) [Fezcko et al., 2007]. Les HULISWS sont solubles dans l'eau quelque soit le pH. La fraction HULISAS, plus hydrophobe, est extraite en milieu basique (0.1 M NaOH), car ellle est seulement soluble à ce pH. Une fraction humine peut également être extraite de l'aérosol [Havers et al., 1998], suivant le même protocole d'extraction que pour son homologue

humique (0.5 M NaOH à 100°C). Par analogie aux substances humiques, les HULISWS peuvent être identifiés aux acides fulviques, et les HULISAS, plus hydrophobes, aux acides humiques. La quantité des HULISAS est souvent équivalente à celle des HULISWS. Cependant dans la littérature le terme HULIS est principalement utilisé pour définir la fraction HULISWS soluble dans l'eau, cette confusion est principalement due à l'étude intensive de cette fraction ces dernière années comparativement à la fraction HULISAS soluble dans la soude.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour tenter de cerner la structure de la fraction HULISWS [Graber et Rudich, 2006], les fractions HULISAS et humine étant peu étudiées [Havers et al., 1998]. Bien qu'ayant été menées sur des extraits d'HULIS provenant d'environnements différents à partir de techniques analytiques différentes, les études de caractérisation permettent de fournir des informations générales sur la structure des composés qui constituent la fraction HULIS. L'inventaire des différentes techniques de caractérisation décrites ci-dessous permet d'appréhender la complexité à laquelle sont confrontés les chercheurs dans l'étude de la structure des HULIS.

- **Electrophorèse Capillaire :**

Krivácsy et al. [2000] observent par électrophorèse capillaire qu'une fraction considérable de composés présents dans le WSOC atmosphérique correspond à des acides faibles. Cette large bande de migration est similaire à celle obtenue pour les substances humiques de référence. Elle signifie que les HULIS comportent également une multitude de composés ioniques présentant des ratios charge/taille et des polarités différentes.

- **Spectroscopie UV-Visible :**

La spectroscopie UV-Vis est basée sur les transitions électroniques des électrons de valence par absorption. Le spectre de fraction HULIS présente une absorbance importante entre 200-500 nm avec une absorption plus élevée pour les petites longueurs d'onde, comme l'illustre la figure I.3. La comparaison des spectres d'absorption des HULIS à ceux des substances humiques [Uyguner et al., 2005] révèle une plus grande absorbance aux faibles longueurs d'onde (domaine UV) et une absorbance plus faible aux grandes longueurs d'onde (domaine du visible) pour les HULIS.

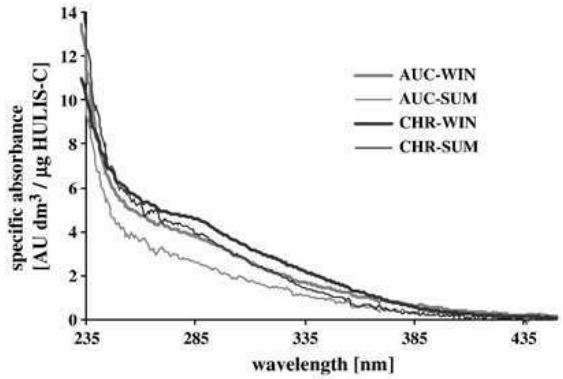


Figure I. 3 : Spectre d'absorbance de différents extraits d'HULIS collectés à Christchurch (CHR) et à Auckland (AUC), en Nouvelle-Zélande [Krivácsy et al., 2008]. L'absorbance mesurée est normalisée par la masse de carbone.

- **Spectroscopie de fluorescence :**

La spectroscopie de fluorescence est une technique qui a également déjà été utilisée pour l'étude des HULIS et du WSOC (*water soluble organic carbon*) [Zappoli et al., 1999 ; Krivácsy et al. 2001 ; Duarte et al., 2004 ; Duarte et al., 2005b ; Krivácsy et al., 2008]. Trois domaines distincts ont été déterminés pour les HULIS : $\lambda_{Exc}/\lambda_{Em}$≈240/405, 310/405 et 280/340 (longueur d'onde d'excitation/longueur d'onde émise, en nm). L'étude à la longueur d'onde d'excitation de 235 nm présente un spectre d'émission correspondant à une large bande comprise entre 300 et 500 nm dont le maximum est aux environs de 400 nm [Krivácsy et al., 2008]. Chen et al., [2003] démontrent que le maximum de fluorescence du spectre d'émission à environ 400 nm peut être attribué à des fluorophores de type phénolique. La présence de structures phénoliques et benzoïques semble par conséquent responsable de la forte fluorescence des HULIS atmosphériques.

- **Spectrométrie de masse :**

La masse moléculaire des HULIS a été déterminée par différentes techniques et sur différents types d'aérosol. Une des premières analyses a été effectuée sur des aérosols prélevés sur un site rural, où l'extrait d'HULIS a été obtenu par séparation sur résine SPE et la détermination de la masse molaire moyenne a été effectuée par HPLC-MS et par pression osmotique. Les valeurs obtenues sont comprises entre 200 et 300 Da et entre 215 et 345 Da respectivement (figure I.4) [Kiss et al., 2003]. Samburova et al., [2005a] ont utilisé la chromatographie à exclusion stérique et une analyse en spectrométrie de masse MALDI-MS pour déterminer la distribution en masse des HULIS extraits de l'aérosol urbain et obtiennent une masse maximale de 700 Da. A partir d'une méthode spectrométrique basée sur des relations empiriques entre l'absorption molaire et la masse molaire, une masse molaire moyenne des HULIS extraits de particules de fumée est déterminée à 610 Da et à 500 Da pour des particules prélevées lors d'un épisode photochimique local [Dinar et al., 2006]. Une masse molaire comprise entre 373 et 763 Da et une moyenne de 556Da est obtenue pour des HULIS de type urbain avec la même méthode [Salma et al., 2008]. La forme du spectre de masse obtenue pour la fraction HULIS extraite confirme une fois de plus la ressemblance structurale des HULIS avec les standards humiques bien que la gamme de masse soit plus faible (figure I.5).

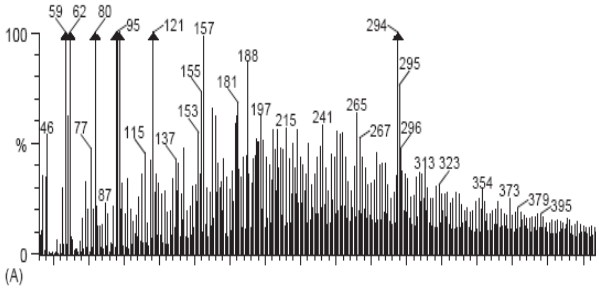


Figure I. 4 : Spectre de masse d'un extrait d'HULIS [Kiss et al., 2003]

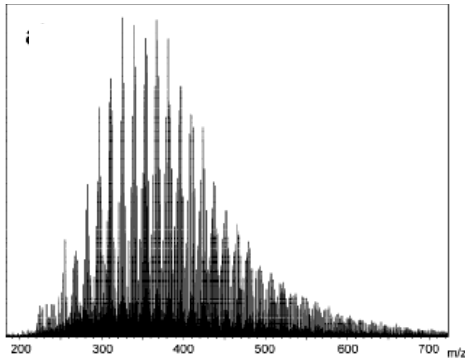


Figure I. 5 : Spectre de masse en mode négatif du standard humiques SRFA [Witt et al., 2009]

- **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :**

Cette technique est basée sur l'interaction d'une radiation électromagnétique avec un noyau atomique. Une condition de résonance est appliquée et l'étude du retour du système d'un état excité à un état stable est suivie. Le retour à cet état stable étant différent suivant l'environnement du noyau considéré, on peut déduire l'environnement structural de l'élément. Les deux principaux noyaux étudiés sont l'hydrogène (^{1}H) et le carbone (^{13}C).

La RMN-^{1}H a été utilisée par plusieurs auteurs pour examiner la structure des « HULIS » extraits de l'aérosols et pour quantifier la distribution des différents groupements fonctionnels [Havers et al., 1998 ; Cavalli et al., 2006 Decesari et al., 2006 ; Tagliavini et al., 2006 ; Samburova et al., 2007]. Cette méthode a permis d'estimer la quantité de différents groupements fonctionnels tels que les groupements aliphatiques, aryliques, acétalique, vinylique, alcool, éther, ester et les protons rattachés à un système insaturé (cycle aromatique et alcène). Les groupements phénoliques et les acides carboxyliques nécessitent un traitement particulier pour permettre leur quantification, ainsi sont utilisés soit le DMSO deutéré [Samburova et al., 2007], soit le solvant deutéré D2O et dans ce cas une dérivatisation est nécessaire [Tagliavini et al., 2006]. Les groupements carboxyliques des HULIS suscitent un intérêt particulier des chercheurs car à eux seuls ils influent sur la physicochimie de l'aérosol. Plusieurs études ont porté spécifiquement sur la quantification des groupements carboxyliques par le biais d'autres techniques [Samburova et al., 2007 ; Salma et al., 2008].

Les études RMN-^{13}C du carbone montrent que les groupements majeurs sont des groupements alkyles (40-62 % de l'aire total du spectre), des groupements alkyles oxygénés (15-21 %) et des groupements carboxyliques (5.4-13.4 %) [Duarte et al., 2007]. La teneur en carbone aromatique peut varier suivant la saison, et représenter entre 6-10 % en été et environ 20% en hiver.

- **Spectroscopie Infrarouge:**

La spectroscopie IR est une technique qui permet de déterminer les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Les radiations infrarouges de fréquences (nombres d'ondes) comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} sont absorbées par la molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire. Les spectres infrarouges présentent une variété de bandes, chacune spécifique à une liaison chimique. Différentes études de caractérisation des HULIS à l'aide de cette technique ont été menées par Havers et al., [1998] ; Krivacsy et al., [2001a] ; Kiss et al., [2002] ; Duarte et al., [2005] et Duarte et al., [2007]. Toutes ces études ont montré un spectre IR avec des caractéristiques communes. Cette technique est cependant à prendre avec précaution pour ce type d'échantillons, car les spectres obtenus présentent des bandes très larges caractéristiques d'un mélange complexe. Le spectre IR pour de tels mélanges donne ainsi une information sur les groupements fonctionnels prépondérants présents dans le mélange. Le spectre montre clairement des bandes majeures à 3400 cm^{-1} : élongation des liaisons O-H (phénol, hydroxyle et groupement carboxyliques) ; 2970-2840 cm^{-1} : élongation des groupements méthylène et méthyle des chaînes aliphatiques ; 1720 cm^{-1} : élongation des liaisons C=O (principalement appartenant à des groupements carboxyliques, mais aussi à des groupements

carbonylés de type cétones ou aldéhydes) ; 1200 cm-1 : élongation des liaisons C–O. Comme le montre les différents travaux cités précédemment et notamment les travaux exhaustifs de Duarte et al., [2007], les spectres des acides hydrophobes provenant d'aérosol prélevé à différentes saisons ressemblent fortement à ceux obtenus lors de l'analyse des acides humiques et des acides fulviques. A l'image des analyses en RMN, une légère différence structurale des HULIS est observée en fonction des périodes de prélèvement.

- **Analyse élémentaire :**

L'analyse élémentaire des HULIS (Tableau I.1) montre un faible ratio molaire H/C, indiquant que les composés étudiés possèdent des systèmes conjugués et/ ou qu'il y a un nombre important de groupements fonctionnels faisant intervenir l'élément hydrogène (COOH, C=O). Le faible ratio molaire C/O indique que les groupements fonctionnels comportant de l'oxygène sont nombreux par rapport au squelette carboné. [Krivácsy et al., 2001 ; Kiss et al., 2002 ; Duarte et al., 2007]. En revanche, l'analyse élémentaire des substances humiques montre une proportion différente des atomes H, C et de O avec des ratios H/C et O/C supérieur.

Tableau I. 1 : Résultats d'analyses élémentaires de la fraction HULIS provenant de différents types d'aérosol et d'un standard humique (SRFA)

Type échantillon	% en masse				Référence
	C	H	N	O	
Aérosol rural	52	6.2	2.5	32	Kiss et al., [2002]
Aérosol alpin	52.3	6,7	2.5	38.5	Krivácsy et al., [2001]
Aérosol Eté	51.8	6.2	3.8	35.8	Duarte etDuarte [2007]
Aérosol Hiver	58.0	6.5	2.2	32.6	Duarte et Duarte [2007]
SRFA	52.44	4.31	0.72	42.20	IHSS

En résumant les résultats de l'analyse élémentaire et des études spectroscopiques, il peut être conclu que les HULIS sont considérés comme un mélange hétérogène de composés poly-fonctionnalisés, polaires, polyacides, aromatiques et riches en groupements chromophores et fluorescents.

2.2. Différence structurale avec les substances humiques

La comparaison de la composition chimique de la fraction HULIS et des standards humiques à partir d'études spectroscopiques montre que ces deux familles de composés présentent les mêmes groupements fonctionnels (dont les principaux sont les carbonyles, les acides carboxyliques, et les hydroxyles) et un squelette carboné similaire (cycle aromatique et chaînes aliphatiques). La différence se situe dans la proportion de ces différents éléments. Ceci est directement visible dans l'analyse élémentaire. Ainsi, comparativement aux substances humiques, les HULIS possèdent une structure plus riche en groupements aliphatiques (le % H en masse est plus important pour un pourcentage de C en masse identique) et un degré d'oxydation plus faible (% en masse d'O plus faible) [Graber and

Rudich, 2006 ; Duarte et al., 2007]. La taille (au sens de leur masse moléculaire) des espèces chimiques constituant la fraction HULIS est aussi sensiblement plus faible que celle des substances humiques.

Un model hypothétique d'HULIS d'une masse moléculaire de 731 Da a été proposé par Decesari et al. [2006] à partir d'étude RMN.

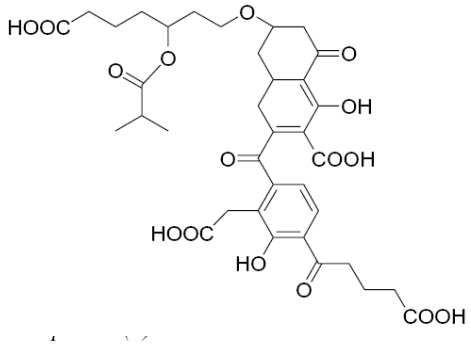


Figure I. 6 : Structure hypothétique d'un composé HULIS proposée par Decesari et al., [2006].

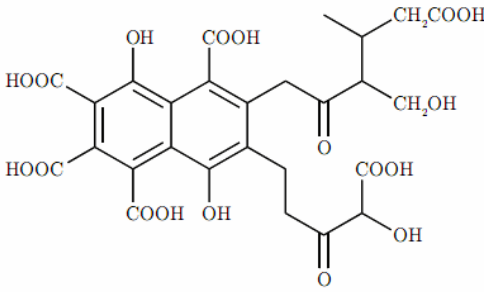


Figure I. 7 : Structure hypothétique d'un acide fulvique d'un poids moléculaire de 638 Dalton proposée par Buffle [1977].

3. METHODES D'EXTRACTION

3.1. Cas des substances humiques

L'extraction des fractions humiques a pour objectif d'isoler une grande quantité de matériel humique en altérant au minimum leur nature initiale. La fraction isolée, homogène et concentrée peut alors être soumise à différentes techniques d'analyse. Cependant, au regard de la complexité du mélange humique, l'homogénéité de la fraction extraite, et plus encore sa représentativité du matériel initial sont éventuellement problématiques.

Les substances humiques contiennent un nombre important de fonctionnalités chimiques différentes et il n'y a pas de méthode analytique unique pour isoler et fractionner ce matériel. Les procédures les plus fréquemment utilisées sont basées sur des techniques de sorption sur colonne, lesquelles permettent simultanément de concentrer et de fractionner les composés organiques d'intérêt par rapport aux autres constituants organiques solubles. Ainsi de par leur structure chimique, les substances humiques peuvent être isolées et extraites sur la base de leur acidité, de leur polarité ou de leur masse moléculaire. Les méthodes utilisées sont donc l'extraction sur phase solide (SPE), la chromatographie liquide en phase inverse, la chromatographie ionique et la chromatographie à exclusion stérique [Pavel et al., 2003].

L'utilisation de ces méthodes variées pose problème pour la comparaison de résultats obtenus à partir d'extractions différentes. En effet, celles-ci affectent significativement la nature physico-chimique du mélange de départ, rendant les fractions extraites chimiquement difficiles à comparer.

Pour parer à ce problème, la société internationale des substances humiques (IHSS) a mis en place une procédure de référence pour fractionner et isoler les substances humiques provenant des différents milieux naturels. Les substances humiques issues des milieux aquatiques sont donc isolées à l'aide d'une procédure standardisée sur la résine XAD-8. L'IHSS gère également une collection de standards et de composés de référence de substances humiques permettant ainsi l'intercomparaison critique des résultats expérimentaux (http://ihss.gatech.edu/ihss2/index.html).

3.2. Cas des HULIS

De par leurs similitudes structurales avec les acides humiques, les HULIS peuvent être extraits par des méthodes analogues, s'appuyant sur : la sélection de la gamme de masse moléculaire de ces composés [Krivascy et al., 2000, Andracchio et al., 2002 ; Sullivan et al., 2006b] ; leur polarité [Varga et al., 2001; Andracchio et al., 2002, Duarte et al, 2005, Sullivan et al., 2006b] ; leur acidité [Havers et al., 1998, Decesari et al., 2000] ; ou encore la combinaison de ces deux dernières propriétés [Limbeck et al., 2005]. Certaines méthodes chromatographiques sont directement adaptées des protocoles d'extraction des substances humiques [Duarte et al., 2005, Sullivan et al., 2006b ; Havers et al., 1998, Decesari et al., 2000]. Contrairement aux substances humiques, il n'existe pas de protocole standardisé pour isoler et extraire la fraction HULIS de sa matrice, ni même de standard de référence pour faciliter la comparaison de ces différentes méthodes. Actuellement il co-existe dans la littérature 8 protocoles d'extraction différents et une seule comparaison quantitative confrontant deux protocoles existants [Lukacs et al., 2007].

Tableau I. 2 : Acronyme et/ou nom utilisé pour définir la fraction isolée de la matrice aérosol

Nom des fractions assimilable aux HULIS	Extraction	Référence
Brown Carbon	Sorption sur résine Hydrophobe Oasis HLB	Varga et al., [2001]
HULIS	Sorption sur résine Hydrophobe C18 et sur résine échangeuse d'anion SAX	Limbeck et al., [2005]
Composés WSOC hydrophobes	Sorption sur résine Hydrophobe XAD-8	Duarte et Duarte [2004] Sullivan et Weber [2006b]
Polyacides	Sorption sur résine échangeuse d'anion DEAE	Decesari et al., [2001]
Composés Macro-Moléculaire (MMC)	Chromatographie à exclusion stérique	Andracchio et al., [2002]

La variabilité des conditions d'extraction induit une hétérogénéité des produits extraits, le matériel étant altéré de manière quantitative et qualitative dans chacun des cas. Le choix de la meilleure méthode à utiliser ou de la meilleure fraction à étudier est une question complexe. Le manque de comparaison des différents protocoles existants et l'absence d'une méthode standardisée

sont donc des problèmes fondamentaux pour l'étude de ce matériel. L'extraction de la fraction HULIS se présente donc comme une étape déterminante dans l'étude de ces composés.

Une répercussion directe que l'on rencontre dans les études menées sur les « HULIS » est un problème terminologique. Outre le terme global « HULIS », un grand nombre d'appellations est utilisé pour définir cette fraction (Tableau I.2). Cette diversité reflète directement la variété des approches utilisées pour étudier cette matière organique ; chaque définition étant déterminée par le processus chimique exploité dans la technique d'extraction utilisée.

4. IMPACT DES HULIS SUR LA PHYSICO-CHIMIE DE L'AEROSOL

4.1. Hygroscopicité de l'aérosol et activation en gouttelettes nuageuses

L'influence de l'aérosol sur le climat est en partie due à l'interaction de ceux-ci avec les nuages, et en particulier au rôle joué par l'aérosol atmosphérique dans la nucléation des gouttelettes de nuage. Sans la présence d'aérosols dans l'atmosphère, la vapeur d'eau ne se condenserait que pour des humidités relatives très élevées (forte sursaturation). Les aérosols atmosphériques permettent de réduire la sursaturation requise pour former les gouttelettes d'eau des nuages : ce sont des noyaux de condensation. L'influence d'une particule d'aérosol sur la formation d'une goutte d'eau est décrite par l'équation de Köhler [Mc Figgans et al., 2006] : pour une humidité atmosphérique donnée, le diamètre de la gouttelette d'eau formée dépend du rayon de la particule d'aérosol, et de sa solubilité dans l'eau. La présence des HULIS dans l'aérosol, de par leur structure chimique et leur solubilité, a donc un rôle potentiel sur la formation des nuages. Ainsi, l'abondance des groupements carboxyliques comme pour les substances humiques est responsable de la solubilité des HULIS dans l'eau. Les HULIS sont solubles sous forme de monomère jusqu'à une concentration de saturation de 2-3 g/l. De plus, les HULIS ont des propriétés amphiphiles qui permettent, à partir d'une certaine concentration, la formation d'agrégats ; leur solubilité peut donc continuer à augmenter au dessus de 4g/l [Salma, 2008].

Les HULIS peuvent aussi favoriser la formation de gouttelettes ou changer leur rayon en modifiant la tension superficielle de l'eau. En effet, la diffusion des HULIS à la surface de la gouttelette peut être très rapide dès sa formation, et les HULIS peuvent ainsi enrichir la surface et diminuer la tension de surface de l'eau [Taraniuk et al. 2007]. Kiss et al. [2005] ont déterminé une diminution de la tension de surface de l'eau pure de 25-42 % pour des fortes concentrations d'HULIS (1 g/l). Une diminution d'environ 18 % a été déterminée par Salma [2008] pour des solutions diluées dont la concentration (44 mg/l) ressemble davantage aux conditions naturelles.

Finalement, le caractère hydrophile des HULIS et leur impact sur la tension de surface sont susceptibles d'activer la capacité de l'aérosol à former un noyau de condensation nuageuse et peuvent

par conséquent mener à une augmentation du nombre de gouttelette ce qui engendre une répercussion directe sur l'albédo et la durée de vie du nuage (effet indirect).

4.2. Formation de complexe

Parmi les principaux groupements chélateurs de l'acide humique on retrouve la fonction acide carboxylique, le groupement catéchol et le groupement hydroxy-carbonyle. Ces groupements chélateurs peuvent être associés à des pinces plus ou moins grandes suivant le type de site et capables de piéger les métaux suivant leur taille et de leur environnement électronique [Stenson, 2009]. Le pouvoir complexant de l'acide humique est très important, il peut non seulement facilement fixer les ions métalliques mais aussi complexer de petites molécules. Les molécules HULIS sont donc susceptibles de présenter un fort pouvoir chélatant pour les ions métalliques, notamment avec le fer [Mancinelli et al., 2006]. Par analogie avec les substances humiques dans les systèmes aquatiques, des agrégats « matière organique –fer » peuvent être formés. De tels agrégats sont susceptibles de changer la distribution des espèces carbonées et des ions métalliques entre la phase aqueuse et la phase particulaire insoluble, et ils peuvent par conséquent influer sur la chimie et la photochimie des gouttelettes [Mancinelli et al., 2006]. La présence de substances HULIS dans les gouttelettes des nuages peut donc avoir un impact important sur la chimie nuageuse.

4.3. Réactivité (photo) chimique et caractère photosensibilisateur »

Les acides humiques sont d'importants photo-sensibilisateurs dans les eaux naturelles, et par analogie les HULIS sont susceptibles de jouer un rôle similaire dans l'atmosphère. Les propriétés photo-inductives du matériel humique résultent de la présence de chromophores. Les substances humiques peuvent agir sous photo-irradiation comme sensibilisateurs ou précurseurs pour la production d'espèces réactives capables de dégrader et d'oxyder d'autres composés organiques [Chin et al., 2004; Zhan et al., 2006]. Les photooxydants tels que les radicaux hydroxyles, les oxygènes singulets, les radicaux peroxyles et les états triplets peuvent être générés lors de l'excitation des acides humiques. Les substances humiques peuvent également aider à la dégradation de composés organiques en favorisant les réactions photo-Fenton [Xu et al., 2006; Zhan et al., 2006]. Des études sur les HULIS ont montré qu'ils sont capables d'améliorer l'oxydation du pyrène et du phénol en phase aqueuse, en activant des réactions de Fenton [Moonshine et al., 2008].

La formation photo-sensibilisée de HONO a été observée lors de la réaction de NO_2 sur des acides humiques en milieu aqueux [Stemmler et al., 2006 ; George et al., 2005]. Il a été observé, à partir d'expériences d'adsorption de NO_2 sur des films d'acides humiques, la formation de produits comme produits de réaction HONO et des acides humiques oxydés [Stemmler et al., 2006]. L'oxydation atmosphérique des HULIS et le vieillissement des HULIS peuvent se produire par réaction avec des radicaux OH et NO_3, avec l'ozone, ou avec des oxydants solubles comme les peroxydes organiques ou H_2O_2 [Jammoul, et al., 2008; Vione et al., 2006]. La photo-réactivité de différents standards humiques a été étudiée en fonction de l'irradiation, de l'humidité, et de la concentration

d'ozone [D'Anna et al., 2009]. Une capture importante de l'ozone est observée sous des conditions atmosphériques. L'ozone peut réagir avec des composés organiques présentant des insaturations, avec des donneurs d'électron tel que l'ion phénolate, et avec certains radicaux. Les résultats de ces études présentent des implications atmosphériques importantes pour notre compréhension du vieillissement atmosphérique des HULIS causé par la photochimie, et du rôle interfacial de l'eau dans la chimie hétérogène des HULIS et des gaz. De telles études sont importantes pour comprendre les modifications structurales et leur impact sur les propriétés hygroscopiques des HULIS.

4.4. Propriétés optiques

Les principales particules atmosphériques absorbantes sont les particules carbonées et les particules d'origine désertique. Si la source de ces dernières est naturelle, les premières sont au contraire essentiellement d'origine anthropique. Le principal absorbeur dans ces particules carbonées est le carbone suie, dont le spectre d'absorption dépend de la longueur d'onde selon une fonction en loi de puissance : $K \cdot \lambda^{-a}$, où K est une constante, λ est la longueur d'onde et $a \sim 1$ est le coefficient d'Angström (figure I. 8). Certains composés organiques peuvent également absorber dans l'ultraviolet et le visible. Le spectre d'absorption associé présente une décroissance en fonction de la longueur d'onde plus importante que celle du carbone suie. Kirchstetter et al. [2004] ont montré que des aérosols contenant de la matière organique autre que du carbone suie absorbent aussi dans l'UV-visible, mais avec une dépendance spectrale à la longueur d'onde plus importante ($a = 2 - 3$). Cette fraction absorbante, présente en plus du carbone suie, a ensuite été définie [Andreae and Gelencser, 2006] comme « Brown Carbon » et pourrait jouer un rôle sur le bilan radiatif des aérosols.

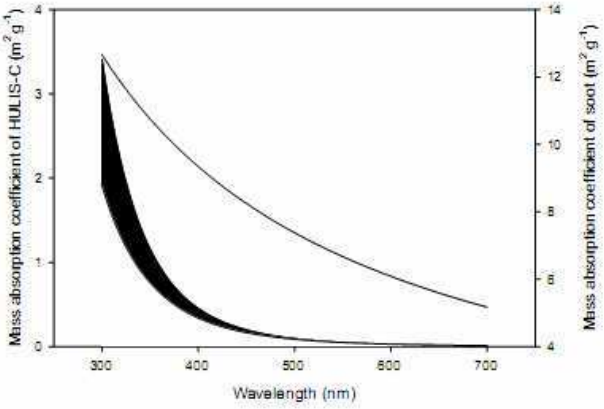


Fig. 5. The estimated wavelength-dependence of the (carbon) mass absorption coefficient of soot (upper line) and HULIS (lower trace: å=6, upper trace å=7).

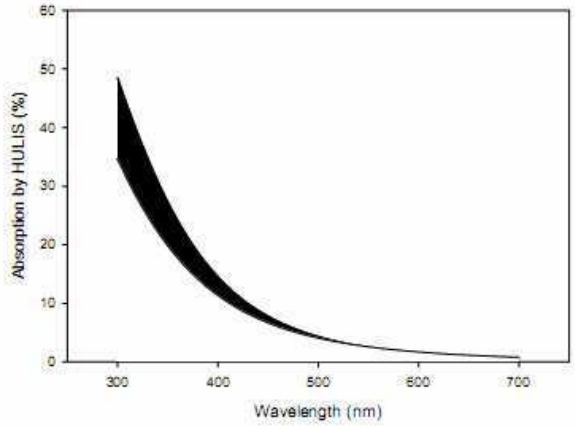


Fig. 6. Estimated relative contribution of HULIS to light absorption in biomass burning aerosol (lower trace: å=6, upper trace å=7).

Figure I.8 : Figures issues de [Hoffer et al., 2006]

Les HULIS représentent une composante majeure dans cette fraction absorbante (Brown Carbon). Le spectre d'absorption de fractions isolées d'HULIS a depuis largement été mesuré : l'absorbance est très importante dans l'UV et décroît rapidement dans le visible ($a \sim 6 - 7$; figure I.8) [Andreae and Gelencser, 2006; Hoffer et al., 2006]. Dinar et al. [2008] et Hoffer et al. [2006] ont

estimé que 30-50% de l'absorption à 300 nm par les particules carbonées pouvait être attribué aux HULIS. Du fait de la décroissance rapide de l'absorption, les HULIS extraits d'aérosol de feu de biomasse présentent une absorption du spectre solaire faible (6.4–8.6%) mais non négligeable [Hoffer et al., 2006]. Le spectre d'absorption observé dépend de la structure chimique de la fraction considérée. En particulier, l'absorption des HULIS augmente avec le poids moléculaire, la densité et l'aromaticité [Dinar et al., 2008].

L'absorption de la lumière par les HULIS est certes non négligeable dans le visible, et donc à prendre en considération dans la contribution de l'aérosol sur bilan radiatif et l'échauffement de l'atmosphère, mais elle est surtout importante dans le proche UV, ce qui a potentiellement de fortes implications sur la photochimie de l'aérosol.

4.5. Importance des HULIS

Comme nous l'avons observé les HULIS jouent un rôle important sur les propriétés physico-chimiques de l'aérosol, il est donc indispensable de mieux les cerner, ce qui est très difficile vu leur grande hétérogénéité. La plupart des études menées pour comprendre les propriétés physiques des HULIS ont été effectuées sur des fractions d'HULIS isolées. Les HULIS sont par nature un matériel composite, mais dont le comportement global dépend de beaucoup de facteurs extérieurs. Une légère modification du milieu peut engendrer la formation d'agrégats ou un changement dans la conformation des HULIS, et changer ainsi leurs propriétés physiques dans la particule. Les principaux facteurs à prendre en compte sont le pH, la force ionique, et la présence d'ions métalliques (cations). Des études sur l'interaction entre les HULIS et d'autres constituants présents dans l'aérosol sont donc nécessaires pour définir et appréhender davantage le rôle des HULIS dans les particules atmosphériques. Les caractéristiques physiques des HULIS sont d'autant plus difficiles à étudier que la nature des HULIS peut varier significativement en fonction du type d'aérosol, des mécanismes de formation mis en jeu, et de la procédure utilisée pour son extraction.

5. SOURCES POTENTIELLES DES HULIS

5.1. Cycles saisonniers de la concentration

La fraction HULIS est la fraction organique dont la contribution en masse est la plus importante dans l'extrait organique soluble (WSOC) de l'aérosol urbain, rural, et de combustion de biomasse (Annexe A).

La concentration d'HULIS présente une variation saisonnière [Krivacsy et al., 2008]. L'étude de CARBOSOL montre qu'il existe deux maximum potentiels : un en été et l'autre en hiver [Fezcko et al., 2007], selon les sites : ainsi, la concentration maximale est observée en été pour le site de Sonnblick (3100 m) et en hiver pour le site continental de K-Puszta (136 m) (FigureI.9).

Cette sensibilité saisonnière témoigne de l'existence de deux sources majeures distinctes des HULIS. Les processus de formation des HULIS dans l'aérosol ne peuvent pas être ceux impliqués lors des processus d'humification dans les sols. Ces derniers sont des processus lents de transformation (plusieurs années) et nécessitent un environnement microbien spécifique. Les différences structurales des HULIS par rapport aux substances humiques confirment que ces substances subissent des mécanismes de formation distincts. La première source de formation des HULIS à être identifiée est la combustion de biomasse [Mayol-Bracero et al., 2002], mais elle n'est pas suffisante pour expliquer l'abondance des HULIS à travers l'Europe et sur toute l'année. Une seconde hypothèse [Gelencsér et al., 2002] considère les HULIS comme des constituants de l'aérosol secondaire, générés dans la troposphère à partir de précurseurs émis par différentes sources biogéniques ou anthropiques. Ces deux sources expliqueraient la saisonnalité observée de la fraction HULIS : sur les sites proches des sources (ex : K-Puszta), c'est le facteur lié à la combustion de biomasse qui domine et le maximum saisonnier est en hiver, et sur les sites éloignés (ex : Sönnblick), c'est la formation secondaire qui domine et le pic est en été.

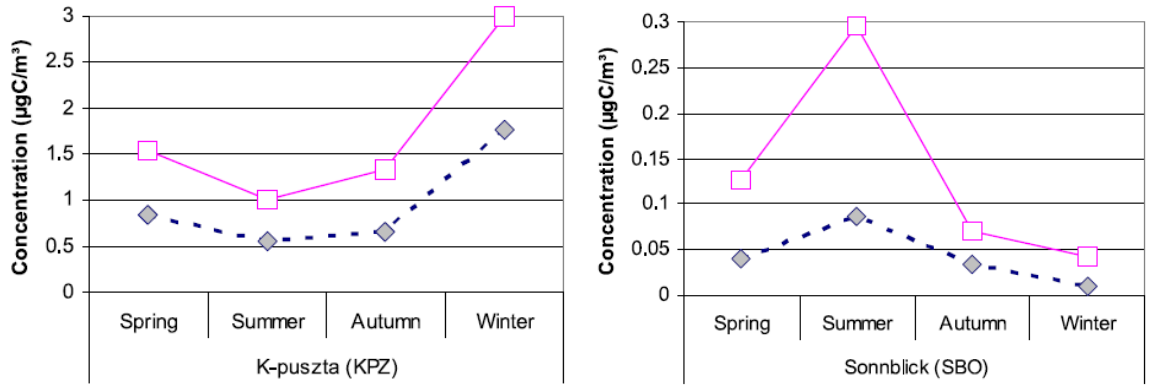


Figure I. 9 : Saisonnalité de la fraction HULIS soluble dans l'eau (courbe bleue) et de la fraction HULIS Totale (courbe rose) sur le site de K-puszta et de Sönnblick. [Feczko et al., 2007].

5.2. Source primaire : la combustion de bois

Des corrélations significatives entre les HULIS et les traceurs de combustion de biomasse supportent l'hypothèse que la combustion de biomasse est une des sources potentielles des HULIS atmosphériques. Mukai et Ambe [1986], Facchini et al. [1999 a, b] et Fezcko et al. [2007] ont relié l'origine de la fraction HULIS aux processus de combustions de biomasse en se basant sur l'omniprésence dans les échantillons étudiés de levoglucosan, marqueur de combustion de cellulose [Simoneit et al., 1999]. Mayol-Bracero [2002] a émis une hypothèse selon laquelle les HULIS pourraient être émis directement dans l'atmosphère, les HULIS seraient alors générés lors de la dégradation thermique de biopolymères (dont les composés principaux sont la cellulose et la lignine) puis projetés dans l'atmosphère. Une très forte concentration d'HULIS a été détectée à l'émission de feuilles brûlées, représentant entre 18.5 et 21.2 % en masse des PM10 [Schmidl et al., 2009]. Cette valeur est 10 fois plus importante que celle obtenue lors de prélèvements à l'émission de combustion de bois [Schmidl et al., 2008]. Ces observations vérifient l'hypothèse que les HULIS peuvent être émis comme particules primaires, et confirme le lien entre les HULIS et cette source spécialement en hiver.

La distinction entre particules primaires et secondaires n'est pas triviale dans le cas des émissions par les processus de combustion. On considère souvent que les particules émises par ces processus sont primaires alors qu'elles peuvent provenir de la condensation de gaz non brûlés. Mayol-Bracero et al. [2002] proposent une seconde hypothèse stipulant que les HULIS pourraient être générés également par des processus secondaires lors d'épisode de combustion de biomasse. La quantité de carbone organique émise lors des processus de combustion est très importante et présente une grande variété de composés. Ces composés possèdent une large palette de groupements fonctionnels (groupements hydroxyle, carboxylate, carbonyle, etc.) [Graham et al., 2002]. Des composés volatils et à faible poids moléculaire sont émis directement dans l'atmosphère et peuvent par condensation sur d'autres molécules générer des macromolécules aboutissant aux HULIS [Mayol-Bracero et al., 2002].

5.3. Autre source primaire

La couche de surface océanique contient de nombreuses espèces organiques complexes. O'Dowd et al. [2004] montrent que lors de l'éclatement de gouttelettes à la surface de l'océan, cette couche de surface peut générer des aérosols organiques primaires. La fraction organique représente 15% en masse de l'aérosol (en hiver lorsqu'il n' y pas d'activité biologique). Des HULIS (polyacides) ont été quantifiés dans des masses d'air marine sur le site de Mace Head [Cavalli et al., 2004]. Une fraction possible de ces polyacides présents dans l'aérosol pourrait être les substances humiques dissoutes dans l'eau de mer [Oppo et al., 1999]. Les substances humiques marines contribuent à la fraction la plus hydrophobe du carbone organique marin et représentent entre 5-20% du carbone organique dissous. L'éclatement de gouttelettes à la surface de l'océan pourrait ainsi être une source primaire des HULIS.

5.4. Sources secondaires

Plusieurs mécanismes secondaires (outre les mécanismes proches de la source de combustion de biomasse, détaillés plus haut) ont été proposés pour la formation atmosphérique d'oligomères, en phase liquide et en phase particulaire. Ces mécanismes peuvent potentiellement conduire à la formation des HULIS tels que nous les avons définis, et font tous intervenir des réactions de polycondensation/polymérisation, catalysées par des espèces présentes dans le milieu : acides, bases, ions, … Les espèces impliquées dans ces réactions contiennent des doubles liaisons C=C (réactions radicalaires principalement) ou des fonctions alcools et carbonyles (catalyse ionique surtout).

5.4.1. Oligomérisation

Beaucoup d'expériences en laboratoire ont montré la formation dans l'aérosol organique secondaire (AOS), de composés de haut poids moléculaire par mécanisme hétérogène via des réactions de condensation (accrétion). Les composés formés présentent des motifs répétitifs dans leur spectre de masse caractéristique de la présence d'oligomères (m/z= 14 et 16). Ces espèces de haut poids

moléculaire (> 300Da) pouvant atteindre 1600Da ont été générées en laboratoire à partir de précurseurs de nature anthropique (TMB) ou biogénique (Terpène). Les produits formés ont été analysés par un grand nombre de techniques de spectrométrie de masse dont MALDI-MS [Kalberer et al., 2004, 2006 ; Surratt et al., 2006], ESI-MS [Tolocka et al., 2004 ; Iinuma et al., 2004 ; Gao et al., 2004a, 2004b ; Surratt et al., 2006 ; Reinhardt et al., 2007] et spectrométrie de masse en ligne [Gross et al., 2006 ; Alfarra et al., 2006]. Les espèces formées via ces réactions de condensation (accrétion) sont susceptibles d'englober une partie des composés qui forment la fraction HULIS, bien que dans la plupart des expériences en laboratoire citées ci-dessus, leur présence n'a pas été démontrée. Différents types de réaction d'accrétion ont été déterminés dans ces expériences comme mécanisme intervenant dans la formation de produits de masse moléculaire plus importante dont : la condensation aldol [Nozière et Riemer et al., 2003 ; Iinuma et al., 2004 ; Tolocka et al., 2004 ; Esteve et Nozière et al., 2005], la formation d'hémiacétal [Jang et Kamens, 2001 ; Surratt et al., 2006], la formation d'anhydrides acides [Gao et al., 2004a, 2004b], d'ester [Surratt et al., 2006] et d'organosulfate, autant de réactions susceptibles d'intervenir dans l'édification des HULIS. Ces études de formation de l'aérosol secondaire sont principalement des études théoriques ou réalisées en chambre de simulation, et celles menées en atmosphère réelle sont peu nombreuses. Toutes ces études montrent ainsi une approche simplifiée puisqu'elles ne font intervenir qu'un seul précurseur supposé d'intérêt atmosphérique. Ces résultats montrent que les différentes réactions (phase aqueuse ou mécanisme hétérogène) peuvent produire à partir d'un seul précurseur à une multitude de composés de haut poids moléculaire allant jusqu'à 1600Da [Graber and Rudich ; 2006].

5.4.2. Polymérisation radicalaire dans le nuage

Les HULIS peuvent également être formés dans l'eau du nuage ou de brouillard par des réactions d'oligomérisation, à partir de précurseurs provenant par exemple des émissions de biomasses comme le témoigne la forte concentration de lévoglucosan [Hoffer et al., 2004 ; Feng et al., 2004 ; Samburova et al., Facchini et al., 1999 ; Krivacsy et al., 2001]. Les HULIS semblent formés lors de réactions en phase aqueuse à partir d'espèces semi-volatils à faible poids moléculaire (tels que les méthoxyphénols) émis lors de combustion de biomasse [Qin et al., 2006]. Lors d'un processus de combustion, des composés semi-volatils provenant de la pyrolyse de la lignine sont relargués et lors du transport, ces composés sont généralement transformés en acides phénoliques [Simoneit, 2002]. Des HULIS peuvent être générés à partir de précurseurs phénoliques [Gelencser et al., 2003] et benzoiques [Hoffer et al., 2004] par polymérisation radicalaire induite par le radical OH*. Ces processus secondaires peuvent donc être particulièrement importants dans la formation d'HULIS dans les régions tropicales où la combustion de biomasse est importante et où la quantité de précurseurs phénoliques semi-volatils et l'activité photochimique sont fortes.

5.4.3. Oxydation des suies

Des HULIS peuvent également être générés à l'issue de réaction d'oxydation entre de la suie et des espèces oxydantes présentes dans l'atmosphère. En laboratoire, l'exposition de particules de suie

synthétique (hexane) à de l'ozone engendre l'augmentation de la concentration de composés organiques solubles dans l'eau (WSOC) dont le spectre RMN H est analogue à celui des composés macromoléculaires naturels des substances humiques. Ce processus d'oxydation peut être impliqué quelque soit le mode de combustion qui génère l'aérosol. Ainsi, les particules émises lors de la combustion de fuel (ressemblance structurale avec l'hexane étudiée par Decesari et al. [2002]) pourraient également former des HULIS au contact d'oxydants atmosphériques.

5.4.4. Catalyse acide dans l'aérosol

Jang et al. [2002] ont mis en évidence que les acides inorganiques (comme H2SO4) catalysent des réactions hétérogènes notamment avec les carbonyles, augmentant de façon très significative la production d'AOS et de composés de haut poids moléculaire, dont les HULIS. Ce résultat est très important et montre que la formation d'AOS dépend des constituants organiques, mais également de la composition de la fraction inorganique des particules. D'autres réactions similaires faisant intervenir des diènes (composés insaturés fortement relargués par la biomasse) ont montré la formation de polymères avec les mêmes propriétés spectrales que les substances humiques [Limbeck et al., 2003]. Kalberer et al., [2004] ont mis en évidence par des études en chambre de simulation la formation de polymères par photo-oxydation de composés aromatiques. Après une exposition de plus de 20h, plus de 50% de la masse de AOS formée est constituée de polymères pouvant atteindre une masse moléculaire de 1000 Da. Cette polymérisation résulte de la réaction des carbonyles et de leurs hydrates. Holmes et al. [2006] proposent un mécanisme réactionnel menant à la formation de produits macromoléculaires avec une structure de sucre. La transformation des HULIS peut être due à des réactions d'oligomérisation sous catalyse acide de levoglucosan.

5.4.5. Autres catalyses dans l'aérosol

Les ions ammoniums NH_4^+ et les ions carbonates CO_3^{2-} ont été présentés pour la première fois comme catalyseurs de réactions organiques dans l'aérosol atmosphérique par Nozière et al. [2009]. Ces réactions incluent la formation de liaison C-C et de liaisons de C-O par condensation aldol et formation d'acétal. Les réactions de condensation aldol semblent être un mécanisme de formation secondaire possible des HULIS [Nozière et al., 2007].

CHAPITRE II.

Etude bibliographique des méthodes d'extraction et de quantification de la fraction HULIS.

1. PRINCIPE DES DIFFERENTES TECHNIQUES D'EXTRACTION 31

1.1. Principe général de la séparation sur résine 31
1.1.1. Phase inverse 31
1.1.2. Résine échangeuse d'ions 32
1.1.3. Chromatographie d'exclusion stérique 33

1.2. Techniques d'extraction 34
1.2.1. Chromatographie liquide haute performance (CLHP) 34
1.2.2. Extraction sur phase solide (SPE) 34

1.3. Extraction des HULIS 35

1.4. Critères de performances d'une méthode d'extraction 36
1.4.1. Spécificité 36
1.4.2. Rendement d'extraction 37
1.4.3. Reproductibilité 37

2. METHODES DE QUANTIFICATION 38

2.1. Spectrométrie dans le domaine Ultraviolet Visible 38

2.2. Analyseur du carbone organique total 39
2.2.1. Oxydation chimique 39
2.2.2. Oxydation par rayonnement ultraviolet 40
2.2.3. Combustion catalysée à haute température d'échantillons humides 40

2.3. Détection évaporative à diffusion lumineuse (ELSD) 40

3. EXTRACTION DES HULIS 41

3.1. Sorption sur une résine hydrophobe 41
3.1.1. Résine XAD-8 utilisée pour l'extraction des substances humiques 41
3.1.2. Résine XAD-8 appliquée pour l'extraction des HULIS 42
3.1.3. Méthode de Varga [2001] 45

3.2. Sorption sur une résine échangeuse d'anion 46
3.2.1. Protocole utilisé pour les substances humiques 46
3.2.2. Méthode de Havers [1998] 46
3.2.3. Méthode de Decesari [2000] et [2005] 47
3.2.4. Méthode de Mancellini [2007] 49

3.3. Combinaison de deux résines [Limbeck et al., 2005] 50

4. CONCLUSION 52

Les méthodes d'extraction par sorption, développées pour isoler la fraction HULIS, sont susceptibles d'affecter la nature chimique et physique de la fraction d'intérêt. De par la grande variété de protocoles utilisés et l'absence d'intercomparaison, l'étape d'extraction se révèle limitante dans l'étude de ces composés. La standardisation d'une méthode d'extraction et de quantification est indispensable pour pallier à ce problème. A l'aide d'une étude bibliographique exhaustive sur les différentes techniques d'extraction existantes, nous tenterons de comparer leurs caractéristiques respectives. Cette discussion nous permettra de sélectionner les protocoles qui présentent le plus grand nombre de qualités pour l'étude des HULIS. Dans le but d'aider à la standardisation d'une méthode d'extraction et de quantification pour les HULIS atmosphériques, nous tenterons ensuite d'adapter les protocoles choisis en laboratoire afin d'intercomparer leurs performances (cf. Chapitre. III).

1. PRINCIPE DE DIFFERENTES TECHNIQUES D'EXTRACTION

1.1. Principe général de la séparation sur résine

La chromatographie liquide-solide est une technique de séparation des constituants d'un mélange basée sur la partition des solutés entre l'adsorbant fixe (phase stationnaire) et la phase liquide mobile (l'éluant). Les molécules à séparer sont entraînées par le fluide. Chacun des solutés est alors soumis à une force de rétention par interaction avec la phase stationnaire et à une force d'entraînement par la phase mobile. La fixation des molécules dissoutes sur la phase solide est un phénomène de surface dû à l'établissement de liaisons secondaires entre l'adsorbant et la molécule adsorbée : liaison dipôle-ion, ou dipôle-dipôle ou liaison de Van der Waals. L'équilibre qui en résulte aboutit à une migration différentielle des solutés de l'échantillon à analyser. Le flux du liquide vecteur étant continu, c'est la rétention plus ou moins longue des différentes molécules sur le support fixe, qui va permettre la séparation des différentes molécules. Cependant, si un type de chromatographie repose sur une caractéristique physico-chimique donnée, la séparation peut être tout de même influencée de manière secondaire par d'autres caractéristiques propres à la phase stationnaire.

La recherche d'une bonne résolution chromatographique, c'est-à-dire la plus ou moins bonne séparation entre différents composés, consiste à faire varier la nature et la structure de phases stationnaires.

1.1.1. Phase inverse

Les phases inverses ou hydrophobes (ex : Si-C18, PS-DVB (polystyrène – divinylbenzène)) sont très largement utilisées pour l'extraction de molécules de polarité variable contenues dans des matrices aqueuses. Parmi tous les matériaux qui sont actuellement utilisés pour la confection des phases stationnaires, le gel de silice tient une place prépondérante. Pour cette application, les gels de silice peuvent comporter des greffons alkyles, ce qui confère à la silice un caractère hydrophobe (figure

II.1). Les performances de ces phases varient selon leur surface spécifique et leur hydrophobie. L'hydrophobie des silices greffées dépend de la nature des greffons alkyles (longueur de chaîne : C4, C8, C18, etc.) et du taux de greffage. Dans certains cas, la présence de silanols résiduels induit des interactions secondaires favorables à la rétention de solutés basiques.

Comme l'eau est le solvant utilisé pour extraire les composés des échantillons, la rétention des molécules hydrophobes par le support est favorisée. Ainsi, plus un soluté est apolaire, plus il est retenu au niveau de la phase solide stationnaire. A l'inverse, plus un soluté est polaire, plus il est entraîné par la phase mobile liquide. L'augmentation de la concentration en solvant organique apolaire dans la phase mobile amène par contre les molécules hydrophobes à présenter davantage d'affinité pour la phase mobile que pour la phase stationnaire (elles sont alors dessorbées et éluées par le solvant). Les solvants organiques les plus employés sont l'acétonitrile et le méthanol. Le choix du solvant organique et le choix du taux de mélange du solvant dépendent de l'hydrophobie des molécules à séparer.

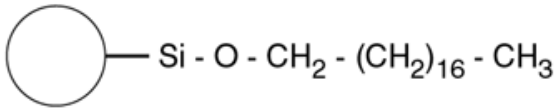


Figure II. 1 : Silice greffée par une chaîne aliphatique à 18 carbones (C18)

1.1.2. Résine échangeuse d'ions

Cette technique est surtout utilisée pour la séparation des ions. Pour cela on utilise des colonnes contenant des phases stationnaires comportant des sites ioniques pour qu'il se crée des interactions électrostatiques avec les analytes à séparer. Des supports de silice greffée avec des groupements acides (fort : sulfonique, ou faible : acide carboxylique) ou basiques (amine) retiennent sélectivement des molécules de charge opposée. A titre d'exemple, lorsque l'on cherche à séparer des anions (type X-), on choisit une colonne dite anionique (Figure II.2). Plus la charge portée par un soluté est grande, plus ce dernier est retenu par la phase stationnaire.

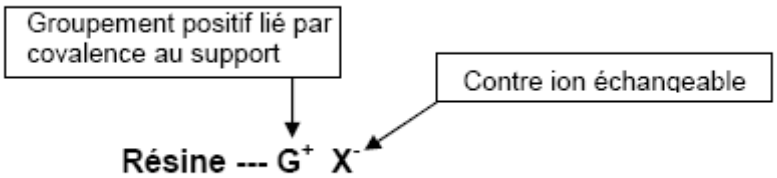


Figure II. 2 : Interaction de type électrostatique entre un anion et un adsorbant

Les molécules ciblées, présentes sous forme ionique dans l'échantillon, sont retenues au cours du dépôt et des lavages tandis que les espèces neutres ou de charge identique à celle du support sont éliminées. Les molécules fixées sur la résine peuvent ensuite être éluées de deux manières différentes. La première méthode consiste à modifier le pH de la phase mobile de telle sorte que les molécules portent une charge de même signe que la résine échangeuse d'ions. Dans ce cas, il n'y a plus d'interaction électrostatique entre les molécules et le groupement chargé porté par la résine, les

molécules sont éluées. La seconde manière consiste à ajouter un sel qui apporte un ion de même charge que les molécules fixées à la résine. Cet ion s'appelle un contre-ion, il permet à forte concentration d'inverser le sens de la réaction d'équilibre et de prendre la place des molécules préalablement adsorbées.

1.1.3. Chromatographie d'exclusion stérique

Le principe de la chromatographie d'exclusion (appelée aussi filtration sur gel ou tamisage moléculaire ou encore chromatographie de perméation) repose sur la taille (le volume hydrodynamique) ou dans une première approximation, sur la masse molaire des macromolécules à séparer. Contrairement aux méthodes de chromatographie précédentes, le phénomène physique permettant la séparation des différentes macromolécules n'est pas basé sur l'affinité chimique avec le support. La séparation repose sur l'existence de pores dans la phase stationnaire. Suivant leur taille, les molécules éluées peuvent plus ou moins pénétrer en profondeur dans les pores de la phase stationnaire. La porosité des billes est très finement calibrée, ainsi les molécules dont le volume est supérieur à celui des pores des billes ne peuvent y pénétrer et sont éluées rapidement ; en revanche, les molécules dont le volume est inférieur à celui des billes y pénètrent et sont ralenties, d'où un temps de rétention plus long (Figure II.3). Chaque phase stationnaire est donc adaptée à une plage de séparation exprimée sous forme de deux masses, supérieure et inférieure, au-dessus et au-dessous desquelles il n'y a pas de séparation possible.

En toute rigueur, le paramètre physico-chimique qui intervient est la dimension des molécules, donc leur volume hydrodynamique et plus précisément leur rayon de Stokes. La relation univoque [masse molaire - rayon de Stokes] est une approximation consistant à assimiler les molécules à des sphères. Différents paramètres influencent le volume des molécules et peuvent fausser la détermination de la masse molaire réelle par ce type de chromatographie. Par exemple, pour une même masse molaire, une molécule "allongée" n'aura pas les mêmes dimensions qu'une molécule sphérique. La présence de sels ou de composés appelés « agents chaotropiques » peut dénaturer la structure spatiale des macromolécules à séparer.

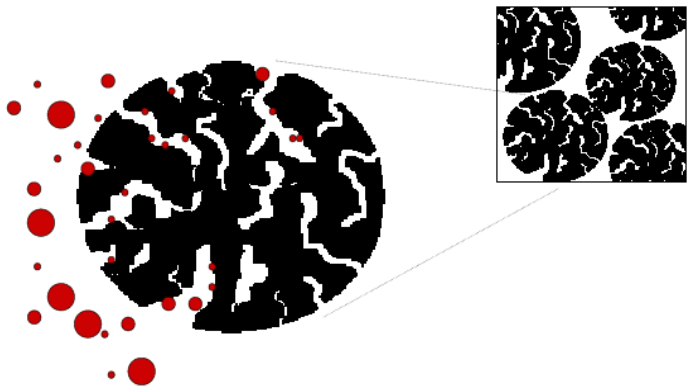


Figure II. 3 : Principe de la séparation en taille de molécules par une résine d'exclusion stérique

1.2. Techniques d'extraction

1.2.1. Chromatographie liquide haute performance (CLHP)

Les phases stationnaires employées pour cette technique sont consitutées de micro-particules sphériques dont le diamètre est compris entre 2 et 5 micromètres, ou de matériaux monolithiques poreux. La taille de ces microparticules engendre une perte de charge importante dans la colonne. Il faut donc exercer sur la phase mobile une forte pression pour obtenir un débit convenable. La colonne se présente comme un tube, le plus souvent en acier, dont la longueur et le diamètre varient selon les modèles (Figure II.4). Une longueur importante de la colonne favorise une séparation fine des différents composés présents dans une matrice. Une installation CLHP comporte une pompe pour forcer le passage de la phase mobile à travers la colonne dont le remplissage est très compact. Ces pompes sont conçues pour maintenir un débit constant quelque soit les variations de composition de la phase mobile. Associées à une chambre de mélange située en amont ou en aval, elles permettent de délivrer un éluant de composition fixe (mode isocratique) (cf. partie 3.1.2. et 3.1.3) ou au contraire de composition variable pour faire dans ce cas un gradient d'élution (cf. partie 3.2.3 et 3.2.4).

Figure II. 4 : Exemple de colonnes conçues pour la CLHP

1.2.2. Extraction sur phase solide

Cette technique a été principalement développée pour la reconcentration des composés d'intérêt d'un volume initial pouvant aller jusqu'à plusieurs litres d'eau dans un extrait organique de quelques millilitres de solvant ce qui est notamment nécessaire pour des composés à l'état de traces (du $ng.L^{-1}$ au $\mu g.L^{-1}$) dans les eaux naturelles.

Les cartouches dont la forme ressemble à celle d'un corps de seringue sont très fréquemment utilisées. La phase stationnaire (30 – 500 mg) est retenue par deux frittés en polyéthylène de porosité de 20 µm dans un réservoir en polypropylène (1 - 25 mL). Les solutions sont percolées à travers la phase stationnaire par gravité ou par aspiration (Figure II.5). Une fois déposés, les composés sont récupérés par élution avec un solvant organique dont l'affinité avec les molécules adsorbées est suffisante pour les décrocher de la phase stationnaire. Cette étape d'élution est précédée d'un ou plusieurs lavages visant à éliminer les espèces interférentes de la matrice.

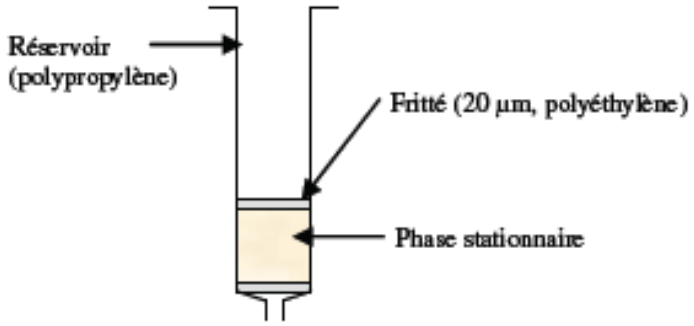


Figure II. 5 : Cartouche SPE

La nature des adsorbants est proche de celle des phases solides utilisées pour la chromatographie liquide. Les premières phases historiquement utilisées sont les phases de silice greffées C18. Peu sélectives, elles permettent l'extraction d'un très grand nombre de composés. Cette phase est très intéressante par sa large gamme de composés retenus mais cette tolérance pose de ce fait un problème de manque de spécificité : beaucoup de composés interférents sont eux aussi retenus et rendent son utilisation pour des matrices complexes plus difficile à contrôler. L'ajout d'étapes de rinçage des cartouches et d'élution des interférents permet d'augmenter la spécificité, et par là même, la sensibilité de la technique d'extraction. Les phases et les solvants, utilisés initialement pour l'extraction des composés pharmaceutiques, sont très nombreux. Pour les phases ce sont les classiques C18 (cf. partie 3.3) et les adsorbants polymériques OASIS HLB (cf. partie 3.1.4.) qui sont devenus les plus couramment employés et le méthanol reste le solvant le plus couramment utilisé.

1.3. Extraction des HULIS

Les HULIS sont définis de façon opérationnelle, par la méthode d'extraction utilisée pour les isoler. Les HULIS sont caractérisés comme des macromolécules constituées d'un mélange de groupements aromatiques et de chaînes aliphatiques substituées par des groupements terminaux tels que les groupements carboxyliques, hydroxyliques, carbonyliques, méthyles ou phénoliques [Decesari et al., 2000; Krivacsy et al., 2000; Kiss et al., 2002; Graham et al., 2002; Cappiello et al., 2003; Gelencser, 2004]. Du fait de cette structure complexe, la séparation de la fraction HULIS du reste de la matrice peut se baser, au choix (figure II.6), sur leur solubilité en solution à différent pH et sur leur caractère apolaire, polyacide ou encore sur la sélection de la gamme de masse moléculaire de ces composés.

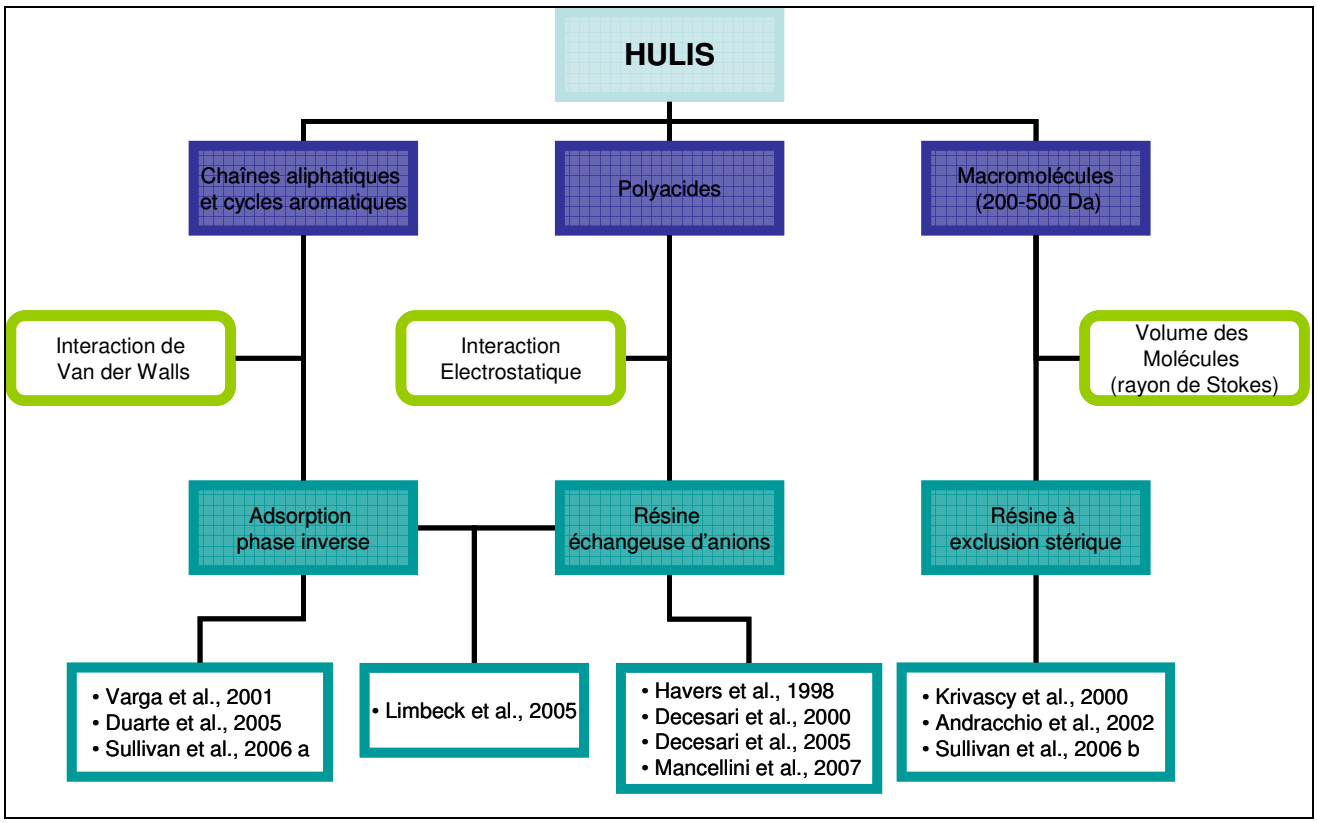


Figure II. 6 : Différentes méthodes d'extraction des HULIS basées sur les différents types d'interactions

1.4. Les critères de performances d'une méthode d'extraction

Bien qu'il y ait un nombre important de techniques d'extraction proposées, il n'existe pas une technique idéale capable d'isoler une fraction « pure » d'HULIS du reste de sa matrice. Différents paramètres permettent d'évaluer les performances et la qualité de séparation d'une méthode d'extraction. Spécificité, rendement, reproductibilité sont les principales vertus qu'attendent les analystes de leur méthode d'extraction. Si les protocoles de préparation des échantillons n'assurent pas une bonne récupération des composés (rendement) ou une bonne élimination des interférents (spécificité), toutes les étapes d'analyses ou de caractérisations ultérieures seront erronées.

1.4.1. Spécificité

La spécificité d'une technique d'extraction est par définition l'aptitude de la résine à retenir sélectivement la molécule ciblée dans un échantillon complexe. Autrement dit, c'est la faculté d'une méthode à isoler une fraction plus ou moins « pure » d'HULIS.

Les HULIS font partie d'une matrice complexe. Des composés présents dans la matrice, possédant des ressemblances structurales avec les HULIS, sont susceptibles d'avoir le même comportement de sorption que les HULIS. Ces composés, appelés interférents, peuvent co-éluer avec les HULIS et ainsi être assimilé aux HULIS. Ces interférents sont particulièrement gênants s'ils

représentent une forte contribution en masse de la fraction organique carbonée. La présence de tels interférents peut donc mener à une surestimation de la teneur d'HULIS dans l'aérosol.

Une manière d'évaluer la spécificité d'une méthode est d'analyser individuellement des interférents potentiels à partir de solution synthétique et d'observer si ils sont élués dans la période de collecte de la fraction HULIS (cf. Chapitre III).

1.4.2. Rendement d'extraction

Le rendement d'extraction est la capacité d'un protocole à fixer puis à restituer les composés préalablement adsorbés lors de l'étape d'élution finale. Suivant le détecteur utilisé, il n'aura pas la même signification. Le rendement d'extraction d'une molécule est calculé à partir du rapport de la quantité d'analyte récupérée à l'élution (ou quantité extraite) sur la quantité d'analyte introduite :

$$Rdt\ d'extraction_{(TOC)} = \frac{Quantité\ du\ composé\ extrait\ (\mu g\ C)}{Quantité\ du\ composé\ introduit\ (\mu g\ C)}$$

$$Rdt\ d'extraction_{(UV)} = \frac{Absorbance\ du\ composé\ extrait\ (mAU)}{Absorbance\ du\ composé\ introduit\ (mAU)}$$

Quelque soit le type d'interaction choisie, une fraction (éventuellement négligeable) de l'analyte reste fixée irréversiblement à l'adsorbant. Lors de la quantification de la fraction collectée, il y a alors une sous-estimation potentielle de la quantité réelle de l'analyte. Il est donc important de déterminer le rendement d'extraction pour l'analyte étudié afin de déterminer un éventuel facteur de correction. Les HULIS présentent des structures chimiques différentes suivant leur origine [Duarte et al., 2007], il est donc possible que leur affinité pour la résine et par conséquent leur rendement d'extraction varie en fonction de la nature et des propriétés chimiques des HULIS étudiés. Le choix d'un protocole robuste dont le rendement d'extraction est élevé permet de limiter les erreurs dues à la correction de la mesure. Le rendement d'extraction sera évalué à l'aide d'un standard humique.

1.4.3. Reproductibilité

Une autre composante importante de la validité d'une méthode est la reproductibilité, qui caractérise la précision de la méthode d'extraction et de la mesure utilisée. Cette reproductibilité peut être testée sur des échantillons réels ou sur des échantillons de synthèse. Nous ferons les deux (partie III.2.2 ; Annexe C).

2. METHODES DE QUANTIFICATION

Il existe trois types de détecteurs utilisés dans la littérature pour la quantification de la teneur en carbone de la fraction HULIS : un analyseur de carbone total (TOC), la spectroscopie dans le domaine UV-Visible et la Détection évaporative à diffusion lumineuse (ELSD).

Dans le domaine de recherche des substances humiques, les spectroscopies de fluorescence et UV-Vis sont deux techniques très régulièrement utilisées pour quantifier la matière humique dans les environnements terrestres et aquatiques [Hautala et al., 2000; Goslan et al., 2004]. Ces techniques sont choisies pour leur simplicité, et parce qu'elles sont non destructives, offrent une mesure immédiate, et ne nécessitent qu'une faible quantité d'échantillon. Comparativement à la spectroscopie UV-Vis, la spectrométrie de fluorescence est plus sensible à la composition de l'échantillon. Le pH, la force ionique, la température, et l'existence d'interactions avec des ions métalliques et des substances organiques sont des facteurs qui affectent sensiblement les mesures de fluorescence [Senesi, 1990]. La spectroscopie de fluorescence étant plus sensible à l'environnement de l'échantillon, cette technique est moins exploitée dans le domaine des substances humiques.

2.1. Spectrométrie dans le domaine Ultraviolet Visible

Le principe de la spectroscopie UV-Visible repose sur les transitions électroniques des électrons de valence suivant leur excitation par une onde électromagnétique. L'instrument mesure donc l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière avant ce passage (I_o). Le rapport I / I_o est appelé transmittance, et est habituellement exprimé comme un pourcentage (%T). L'absorbance, A, est exprimée à partir de la transmittance :

$$A = - \log (\%T)$$

La forme du spectre UV–Visible des HULIS montre une décroissance de l'absorption lorsque la longueur d'onde augmente. Cette tendance est similaire à celle observée pour les substances humiques que l'on trouve dans différents milieux naturels. Les chromophores, présents dans les substances humiques et responsables de l'absorption dans la région UV, sont principalement les cycles aromatiques substitués avec différents types de groupements fonctionnels incluant majoritairement les phénols, les acides carboxyliques, et des chaînes aliphatiques [Korshin et al., 1997]. Les groupements fonctionnels avec des structures quinoides et des systèmes keto-enol sont en revanche responsables de l'absorption dans le visible.

Dans le domaine de la recherche sur les substances humiques aquatiques, différentes longueurs d'onde ont montré une importante corrélation entre l'absorbance et la teneur en carbone mesurée par des analyseurs TOC. Ces longueurs d'onde sont : 250, 254, 285, 330, et 350 nm [Hautala et al., 2000]. Une forte corrélation entre l'absorption molaire à 280 nm et le degré d'aromaticité pour les substances humiques aquatiques a été montrée expérimentalement [Chin et al., 1994; Peuravuori and Pihlaja, 1997]. L'absorbance de tels échantillons augmente avec l'aromaticité, la teneur en carbone et le poids moléculaire des composés analysés, mais également avec le pH de la solution [Chen et al.,

1977]. L'influence du pH sur les caractéristiques spectroscopiques des substances humiques est également démontrée par Bloom et Leenheer [1989], Gjessing et al. [1998] et Abbt-Braun et Frimmel [1999]. La variation de l'absorbance est due à l'ionisation des groupements fonctionnels phénoliques et carboxyliques, qui contribue à une augmentation de la taille des systèmes Pi, donc de l'absorbance [MacCarthy and O'Cinneide, 1974].

Pour un dosage, l'absorbance est mesurée à une seule longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption pour gagner en précision et en sensibilité. Les spectres d'absorption des acides humiques (AH) et des acides fulviques (AF) ne présentent pas de maximum bien défini, que ce soit dans l'UV ou dans le Visible. De manière générale, ce type de spectres comprend un léger maximum dans la région 200 - 300 nm (UV). Pour effectuer un étalonnage précis permettant la quantification des échantillons, la spectroscopie UV-Visible nécessite l'utilisation d'un mélange standard dont les propriétés optiques sont identiques à celles des échantillons à analyser. Cependant, il n'existe pas de composés standard pour les HULIS. De plus, leurs caractéristiques diffèrent de celles des standards humiques, et peuvent varier dans le temps et l'espace (Chapitre I.). La calibration menée à l'aide de standards humiques pour une quantification de la fraction HULIS peut ainsi mener à une sous estimation d'un facteur 2 de la teneur en carbone de la fraction HULIS [Limbeck et al., 2005]. Pour contourner ce problème, Decesari et al [2000 ; 2005] calibrent le système HPLC-UV à l'aide d'un échantillon représentatif d'une série d'échantillon à analyser, quantifié par un TOC. Après extraction, une partie de l'échantillon est quantifiée par un analyseur de TOC, l'autre partie étant injectée dans le système HPLC-UV pour obtenir la courbe de calibration. Le bilan carbone du WSOC total extrait et quantifié par la méthode HPLC-UV de Decesari et al. [2005] présentent une forte variation comprise entre 87 - 117%. Dans certains cas, on observe une surestimation (> 100 %) due à la variabilité structurale et donc optique des échantillons analysés par rapport à l'échantillon de référence [Mancinelli et al., 2007]. La quantification par un analyseur de TOC est donc plus adaptée.

2.2. Analyseur du carbone organique total

Il existe différentes méthodes d'analyse du carbone dissous, chacune ayant diverses variantes. Toutes ces techniques sont basées sur l'oxydation de la matière carbonée en CO2, suivie d'une analyse du CO2 par spectroscopie IR. La principale différence repose sur le mode d'oxydation utilisé. La première étape incontournable commune à toutes ces méthodes consiste en l'élimination du carbone inorganique. Cette élimination se fait par acidification de l'échantillon suivie d'un dégazage du CO_2 formé.

Les méthodes d'oxydation sont : l'oxydation chimique, l'oxydation par rayonnement ultraviolet, et la combustion à haute température (680°C) d'échantillons aqueux.

2.2.1. Oxydation chimique

L'utilisation du persulfate de potassium en milieu acide ($K_2S_2O_8$) comme oxydant, suivie de la détection du CO_2 par infrarouge a été introduite en 1961 [Wilson et al., 1961]. En 1964, Menzel et

Vaccaro ont publié une méthode qui est restée la référence pour la méthode d'oxydation. 5 millilitres d'échantillon filtré sont injectés dans une ampoule en verre. Ensuite 0.1 g $K_2S_2O_8$ et 0.2 mL H_3PO_4 à 3 % sont introduits dans l'ampoule. L'élimination du CO_2 formé par acidification est assurée par bullage d'azote à 200 mL/min pendant 3 minutes. L'ampoule est ensuite scellée pour être amenée par autoclavage à 130°C. C'est pendant cette phase que se fait l'oxydation du carbone organique. Après refroidissement le CO_2 formé durant l'oxydation est amené à un détecteur infra-rouge. Notons le problème d'interférence aux halogénures, qui sont oxydés par le persulfate en lieu et place de la matière organique

2.2.2. Oxydation par rayonnement ultraviolet

Cette technique a également été initiée dans les années 1960. Après acidification de l'échantillon et purge, ce dernier est injecté dans un capillaire en quartz enroulé autour d'une lampe UV. Les diverses méthodes utilisent majoritairement des lampes à mercure (252 nm) mais elles diffèrent par l'intensité de la source utilisée et le temps d'exposition. Les avantages par rapport à l'oxydation chimique sont les conditions d'analyse plus simples (température ambiante, pas de manipulation d'ampoule, etc.). Mais il s'avère que cette méthode ne permet pas d'oxyder les particules et certains organiques réfractaires, donc une partie des matières humiques. La méthode UV n'est pas nécessairement plus efficace que l'oxydation chimique, mais les deux méthodes oxydent des composés organiques différents.

2.2.3. Combustion catalysée à haute température d'échantillons humides

Après collecte, l'échantillon est immédiatement filtré et acidifié par 1 mL de H_3PO_4 à 10 %. Le CO_2 formé est purgé par bullage d'oxygène à 100 $mL.min^{-1}$. 200 µL d'échantillon sont injectés dans une colonne à 680°C sous flux d'oxygène où se trouve de l'alumine imprégnée de platine (catalyseur). Le CO_2 formé est détecté par infrarouge. Cette méthode est généralement la méthode de choix pour assurer une oxydation complète de la matière organique, et n'est pas gênée par les halogénures. Par contre, elle est plus délicate à stabiliser (problèmes de reproductibilité).

2.3. Détection évaporative à diffusion lumineuse (ELSD)

L'ELSD (*Evaporative Light Scattering Detection*) est une méthode de détection universelle, utilisée lorsque l'analyte est moins volatile que l'éluent et lorsqu'il ne se décompose pas pendant l'étape d'évaporation de la phase mobile. Le fonctionnement de l'ELSD est divisé en 3 étapes :

i- Nébulisation de l'effluent à l'aide d'un courant de nitrogène nébulisé,

ii- Evaporation du solvant et des autres composés volatiles dans des tuyaux chauffés (laissant ainsi la matière la moins volatile, comme les HULIS),

iii-Détection de la lumière diffusée par les particules sèches : la source lumineuse est une diode luminescente (LED), et le détecteur de la partie diffusée est un photomultiplicateur.

La quantité de lumière détectée dépend de la concentration du soluté et de la distribution de taille des particules. Il convient donc de maintenir un état stationnaire car la détection dépend de la taille des particules. La réponse du détecteur dépend aussi des processus optiques associés (diffusion de Rayleigh, de Mie, réflexion, réfraction). Il a cependant été montré dans la littérature qu'il est possible d'utiliser une calibration universelle à partir d'un seul analyte pour la quantification [Emmenegger et al., 2007]. L'ESLD présente moins de limitations que la détection spectroscopique : elle est indépendante de la disponibilité des chromophores, et n'est pas affectée par les variations de la phase mobile qui causent un décalage de la ligne de base, pour beaucoup de méthodes de détection (comme celle du gradient d'élution).

3. EXTRACTION DES HULIS

Les protocoles détaillés dans cette partie font référence aux protocoles faisant intervenir les processus de sorption. La chromatographie à exclusion stérique ne sera pas développée dans cette partie. La séparation et la détermination du poids moléculaire des HULIS par la chromatographie à exclusion stérique est sujette à l'existence d'effets secondaires ce qui rend son utilisation dans ce cadre difficile. Le choix de la composition de l'éluant peut aider à minimiser de tels effets secondaires, mais, malgré cela, il n'est pas exclu que des interactions secondaires n'interfèrent pas encore sur la séparation en taille [Samburova et al., 2005b].

3.1. Sorption sur une résine hydrophobe

3.1.1. Résine XAD-8 utilisée pour l'extraction des substances humiques

L'application de résines non ioniques est devenue une technique récurrente pour isoler les substances humiques aquatiques. La plupart des phases solides non ioniques ont été étudiées afin d'évaluer leurs performances, en terme de spécificité et de rendement d'extraction des composés cibles**.**

Les substances humiques sont principalement isolées à l'aide de résine de type XAD. Les résines XAD présentent des groupements styrene–divinylbenzene. Les résines polymériques utilisées subdivisent l'échantillon en deux fractions : hydrophile et hydrophobe. Après acidification de l'échantillon, l'isolement consiste à la sorption des substances humiques protonées (HA+FA) sur la résine hydrophobe macroporeuse. La sorption est due aux interactions de type hydrophobes générées. Les différentes résines XAD existantes présentent des différences d'hydrophobicité et de réticulation (XAD-2, XAD-4, XAD-8, etc.).

Les substances humiques issues des milieux aquatiques sont généralement isolées à l'aide d'une procédure standardisée par l'IHSS sur la résine XAD-8 (figure II.7). La résine XAD-8 est la plus communément utilisée pour l'extraction et la purification des substances humiques.

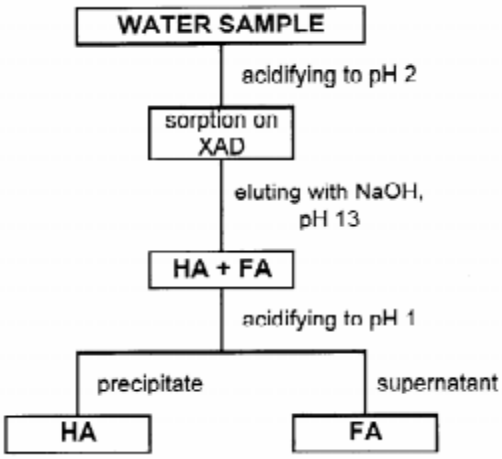


Figure II. 7 : Procédure d'isolement de référence des substances humiques

Cependant la fabrication de la résine XAD-8 a cessé il y a quelques années. La résine SupeliteTM® DAX-8 (également une résine poly(methyl methacrylate)) a été proposée pour substituer la résine XAD-8. Les deux résines présentent des caractéristiques techniques proches (taille des pores, surface spécifique) bien que les procédés de fabrication soient différents. La faculté de cette résine à remplacer la XAD-8 a été étudiée, et il a été montré que les résines semblent isoler des fractions globalement similaires mais pas strictement identiques [Pietrantonio et al. 2003]. Des études de RMN ^{13}C sur la composition structurale des différentes fractions ont montré que la fraction isolée par la DAX-8 est plus riche en groupements aliphatiques (notamment les carbones de groupement méthyles et carboxyle) [Peuravuori et al., 2001]. La résine DAX-8 isole environ 20% de composés de type humique en plus que la XAD-8 [Peuravuori et al., 2002]. La quantité de composés récupérés par une seconde élution par du méthanol est particulièrement faible pour la DAX-8 comparativement à la XAD-8 ce qui démontre des capacités de sorption-désorption différentes [Peuravuori et al., 2001 ; Peuravuori et al., 2002].

3.1.2. Résine XAD-8 appliquée pour l'extraction des HULIS

Principe :

La première méthode chromatographique, proposée par Sullivan [2006b] pour extraire les « HULIS » est une adaptation directe du protocole initialement mis au point pour l'extraction des substances humiques à l'aide de la résine XAD-8. Duarte [2005], à l'image des études menées sur les substances humiques en milieu estuarien [Esteves et al., 1995], propose un autre protocole pour lequel il couple cette étape avec une seconde extraction sur XAD-4 comme l'illustre la figure II. 8. Ces deux résines ont des propriétés différentes (taille des pores, surface spécifique des billes, polarité, et une

composition chimique différente) et font intervenir des interactions hydrophobes/hydrophiles différentes. Pour ces deux procédures, la fraction HULIS reste adsorbée sur la résine XAD-8 uniquement. La double extraction permet de scinder le carbone organique soluble dans l'eau (WSOC) en deux fractions les « acides hydrophobes du WSOC » extrait de la XAD-8 et les «acides hydrophiles du WSOC » de la XAD-4. Les sels et les composés organiques récupérés dans l'effluent des deux différents protocoles sont appelés la fraction hydrophile, bien qu'ils ne se correspondent pas.

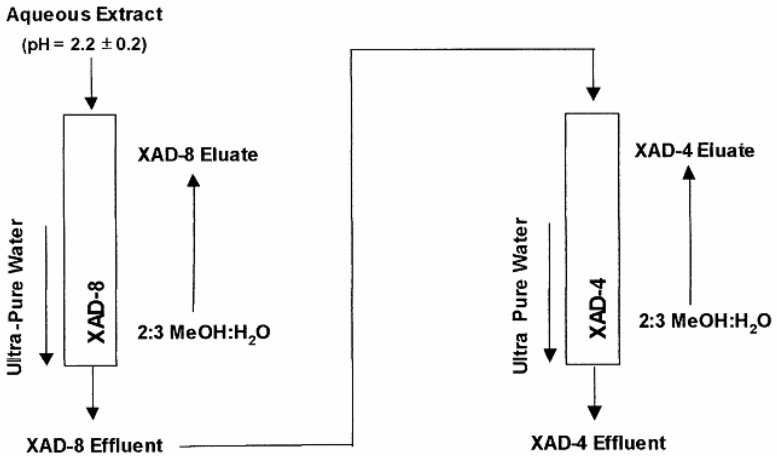


Figure II. 8 : Procédure de séparation faisant intervenir deux résines XAD [Duarte et al., 2001].

Quelque soit la méthode, l'extrait de WSOC est acidifié à pH 2 pour augmenter par protonation le caractère hydrophobe des, espèces puis injecté sur la colonne XAD-8. L'adsorbant est ensuite lavé par quelques millilitres d'eau pour éliminer les espèces hydrophiles non adsorbées. La différence entre les protocoles de Sullivan et de Duarte réside dans le choix de l'éluant. Le premier propose de récupérer les composés adsorbés par la circulation d'une solution de soude à 0.01M ce qui permet ainsi la quantification par un analyseur de TOC directement après collecte de la fraction. En revanche, l'éluant proposé par Duarte est une solution de faible polarité (mélange eau/méthanol 2:3). L'utilisation d'un solvant organique permet de supposer que comparativement au protocole de Sullivan et Weber [2006b] la récupération des composés est plus efficace [Peuravuori et al., 2001 ; Peuravuori et al., 2002], favorisant l'élution de certains composés (acides carboxyliques et cycliques) définis comme non éluables par Sullivan et Weber [2006b]. Le solvant organique de la fraction collectée est ensuite éliminé par évaporation au rotavapor. Les composés sont alors dissous dans de l'eau pure afin d'être quantifiée.

Avantages de XAD-8:

« Humic Like » : Le protocole d'extraction est basé sur le même mécanisme de sorption et fait intervenir le même adsorbant qui ont permis l'extraction des standards humiques. La comparaison structurale entre les HULIS extraits par cette méthode et les standards humiques est appropriée dans ce cas.

Rendement d'extraction : Le protocole présente un bon rendement d'extraction pour les standards fulviques avec 90 % de récupération du carbone total [Sullivan et Weber, 2006b].

Méthode de quantification : La méthode de Sullivan et Weber [2006b] permet une quantification par un analyseur de TOC directement après analyse.

Inconvénients et limitations :

Spécificité : Une partie seulement des composés hydrophobes adsorbés peut être récupérée par élution de la résine à la soude. Après injections de différentes solutions standard de composés variés, on montre que 80 % du carbone des composés phénoliques, 85 % du carbone des acides aromatiques et 90 % du carbone des substances humiques introduits sont récupérés lors de l'élution à la soude [Sullivan et Weber, 2006b]. L'ensemble des composés collectés lors de l'élution est nommé « composés hydrophobes éluables ». La fraction « composés hydrophobes non éluables » reste adsorbée à la résine ; elle est principalement constituée des nitrates organiques, des acides cycliques et des acides mono et dicarboxyliques dont la chaîne carbonée comprend plus de 4 carbones (20% sont tout de même élués lors du passage de la soude). La spécificité n'a pas été étudiée précisément pour le protocole de Duarte et al [2004], mais par analogie avec l'étude exhaustive de Sullivan et Weber [2006], nous pouvons déduire que la fraction extraite de la XAD-8 englobe les mêmes familles de composés.

Rendement d'extraction à partir d'un échantillon WSOC [Duarte et al., 2001]: L'étude de la capacité de sorption-désorption du protocole de Duarte a été étudiée uniquement sur la base d'échantillons atmosphériques. La matière organique récupérée représente alors 46.8-58% du carbone total pour la XAD-8 et 6.7-12.1% pour la XAD-4. Il y a une fraction comprise entre 36-43% du WSOC qui n'est pas extraite par ce protocole. Ces pertes sont principalement dues aux composés faiblement adsorbés qui sont alors élués lors de l'étape de lavage des deux résines. Ces pertes ont été quantifiées et représentent tout de même 12.1-17.1% pour les composés fixés sur la XAD-8 et 4.7-7.1% pour la XAD-4. La seconde cause de perte est l'adsorption irréversible des composés sur les résines, ce qui représente 2.5-10% sur la XAD-8 et 1-3% sur la XAD-4.

Caractérisation : Les méthodes analytiques employées à ce jour, comme la MS, sont extrêmement sensibles mais soumises aux problèmes d'interférences matricielles [Metcalfe et al., 2003]. Elles nécessitent donc le développement d'étapes de purification supplémentaires suivant la composition de l'échantillon. Ainsi, contrairement à l'extrait (eau/méthanol) obtenu par Duarte et al., [2005], l'extrait recueilli dans le protocole de Sullivan [2006b] est riche en ions et nécessite par conséquent un traitement avant d'effectuer des études structurales.

Pratique : La colonne chromatographique est à remplir à la main et la régénération de la résine est longue (1h 15) [Sullivan et Weber, 2006].

Méthode de quantification : L'évaporation du solvant organique dans le protocole de Duarte est nécessaire avant la quantification des extraits par un analyseur de TOC. Cette étape supplémentaire est longue puisqu'il s'agit d'évaporer un mélange eau-méthanol et peut entraîner des contaminations de l'échantillon.

3.1.3. Méthode de Varga [2001]

Principe :

La colonne Waters Oasis HLB est utilisée pour la séparation du WSOC, elle se caractérise par la retenue des composes organiques lipophiles et modérément hydrophiles. Cette méthode SPE permet de subdiviser simplement le WSOC en deux fractions : les composés organiques hydrophiles qui ne présentent pas d'affinité pour la résine et les composés retenus plutôt hydrophobes. L'extrait de WSOC est acidifié à pH 2 pour augmenter par protonation le caractère hydrophobe des espèces, puis injecté sur la colonne SPE Waters Oasis HLB. La résine est ensuite lavée par quelques millilitres d'eau pour éliminer les sels et les composés organiques hydrophiles non fixés. La colonne est ensuite séchée sous flux d'un gaz inerte pour éliminer toute trace d'eau. Les composés organiques adsorbés sur la résine sont élués par du méthanol pur.

Avantages :

Rendement d'extraction : L'étude de la capacité de sorption-désorption de ce protocole a été étudiée seulement sur la base d'échantillons atmosphériques. Les composés adsorbés représentent environ 57 % du WSOC [Varga et al., 2001]. Une grande partie du carbone organique est donc retrouvée dans l'effluent (composés hydrophiles).

Caractérisation : La méthode SPE développée élimine efficacement les sels et concentre l'échantillon dans un minimum de solvant organique. Cette technique facilite la caractérisation de la fraction isolée par de nombreuses techniques (telles que la spectroscopie RMN, la spectroscopie Infrarouge, l'analyse élémentaire, la spectrométrie de masse, etc.).

Reproductibilité: La déviation standard de la teneur en carbone de la fraction organique isolée, calculée sur 3 mesures, est d'environ 7 %. La bonne reproductibilité de cette méthode est confirmée par spectrométrie UV avec une déviation relative de 2 %.

Inconvénients et limitations :

Méthode de quantification : L'éluant étant carboné, la quantification de la fraction extraite par un analyseur de TOC ne peut s'effectuer qu'après évaporation du solvant organique.

Spécificité : Limbeck [2005] a démontré que la fraction extraite avec une résine C18 est très peu sélective. Les interférents tels que les acides carboxyliques, les phénols et acides cycliques co-éluent en même temps que les HULIS [Lukas et al., 2007 ; Salma et al., 2008]. La fraction récupérée

caractérise en fait une fraction organique plus globale. Les constituants obtenus ont la faculté d'absorber la lumière, ce qui fait référence à la fraction « Brown Carbon » définie par Andrea and Gelencser [2006].

3.2. Sorption sur une résine échangeuse d'anion

3.2.1. Protocole utilisé pour les substances humiques

En parallèle de la méthode standard employant la XAD-8, des méthodes employant d'autres résines ont également été testées. La présence de fonctions acides dans les substances humiques permet la sorption de pratiquement toutes les substances de type humique en une seule étape à l'aide d'une résine échangeuse d'anion. L'adsorbant le plus répandu à cet effet est la résine DEAE cellulose [Pavel et al., 2003]. Cette résine est une résine échangeuse d'anions faibles composée de groupements amine tertiaire (-OC2H4N(C2H5)2) liés à une matrice hydrophile. La sorption sur une résine échangeuse d'anion telle que la DEAE-Cellulose est une technique favorable à la séparation des substances humiques aquatiques menée à partir de grands volumes d'eau. En effet, elle supporte des flux plus élevés, et surtout, elle ne nécessite pas d'acidification de l'échantillon ce qui évite l'altération du matériel par hydrolyse acide [Pavel et al., 2003]. Les protocoles de XAD 8 et de DEAE ont été comparés à plusieurs reprises [Peuravuori et al., 1997 ; 1998 ; 2005 ; Lehtonen et al., 2000]. La fraction extraite par la DEAE semble comporter 17% de substances humiques en plus que la nouvelle méthode standardisée DAX-8. Bien que les mécanismes de sorption soient différents entre la DEAE et la XAD - DAX, il a été démontré que la fraction isolée par la DEAE correspond qualitativement et quantitativement à la combinaison de quatre fractions acides différentes extraites sur des résines de type XAD (FA hydrophobes, HA, composés neutres hydrophobes et les acides hydrophiles). L'extraction menée en une seule étape par la DEAE semble donner une « identité » chimique pour les substances humiques plus précise et plus nette que l'extraction menée avec la XAD - DAX .

3.2.2. Méthode de Havers [1998]

Principe:

La méthode chromatographique proposée par Havers provient directement du protocole initialement mis au point pour l'extraction des substances humiques. Contrairement aux protocoles précédents, Havers analyse les composés solubilisés dans une solution basique dont la concentration en soude est 0.1 M. Il fait référence dans ce cas à la fraction HULIS Totale. Le filtrat basique est préalablement neutralisé par l'acide chlorhydrique (HCl) avant son injection sur la résine DEAE Cellulose (50mg). Les HULIS adsorbés sur la résine sont ensuite élués de la colonne par 2 mL de soude (NaOH) à 0.5 M. Les HULIS sont ensuite quantifiés par un analyseur de TOC.

Avantages :

Rendement d'extraction : Le rendement d'extraction de la fraction HULIS, déterminé sur la base de 6 tests, s'élève à 93 ± 4 % pour la DEAE [Havers et al., 1998b].

Méthode de quantification : La fraction éluée peut être directement quantifiée après collecte par un analyseur de TOC.

Inconvénients et limitations :

Sélectivité : Aucun test de sélectivité n'a été effectué avec ce protocole.

Caractérisation : La présence de sels dans la fraction résultante nécessite une étape de purification avant d'appliquer des techniques de caractérisation.

3.2.3. Méthode de Decesari [2000] et [2005]

Principe d'extraction et de quantification :

Decesari [2000] propose la séparation chromatographique du WSOC sur une résine échangeuse d'anion de type : DEAE-TSK (7.5 cm x 7.5 mm). Les programmes d'élution (figure II.9 et II.10) permettent d'obtenir trois fractions distinctes : fraction 1 : les composés neutres et basiques, fraction 2 : les mono et diacides, et fraction 3 : les polyacides. La quantification des différentes fractions, dont les polyacides, s'effectue par spectrométrie UV-Visible car la composition carbonée de l'éluant rend impossible la quantification par un analyseur de TOC. La quantification est donc réalisée par calibration externe du détecteur UV en utilisant comme référence les différentes fractions (neutres, mono-diacides et polyacides) extraites d'un échantillon atmosphérique sélectionné car supposé représentatif de la série à analyser. Appliquant une technique d'extraction similaire, l'échantillon de référence est fractionné sur une résine DEAE Sephacel®. L'élution des différentes fractions est réalisée à l'aide de carbonate d'ammonium car il est facilement éliminable par évaporation. Une partie de chaque fraction collectée est alors quantifiée par un analyseur de TOC, l'autre partie étant injectée dans le système HPLC pour obtenir les courbes de calibration.

Avantages :

Reproductibilité: La reproductibilité de la mesure des polyacides est de 8% [Decesari et al., 2005].

Rendement d'extraction : L'inconvénient est qu'aucun rendement d'extraction de substances humiques seules n'a été déterminé pour ces deux protocoles.

Rendement d'extraction du WSOC total. L'étude de la capacité de sorption-désorption de ce protocole a été étudiée seulement sur la base d'échantillons atmosphériques. Environ 77% du WSOC total est récupéré lors du fractionnement. Les pertes observées provenant de causes diverses comme

l'adsorption irréversible des composés sur la résine et l'acidification des échantillons lors de la quantification par l'analyseur de TOC (perte de composés organiques volatiles). Parallèlement, Chang et al., [2005] ont employé comme éluant le carbonate de sodium et ont récupéré après extraction 82% du WSOC total injecté.

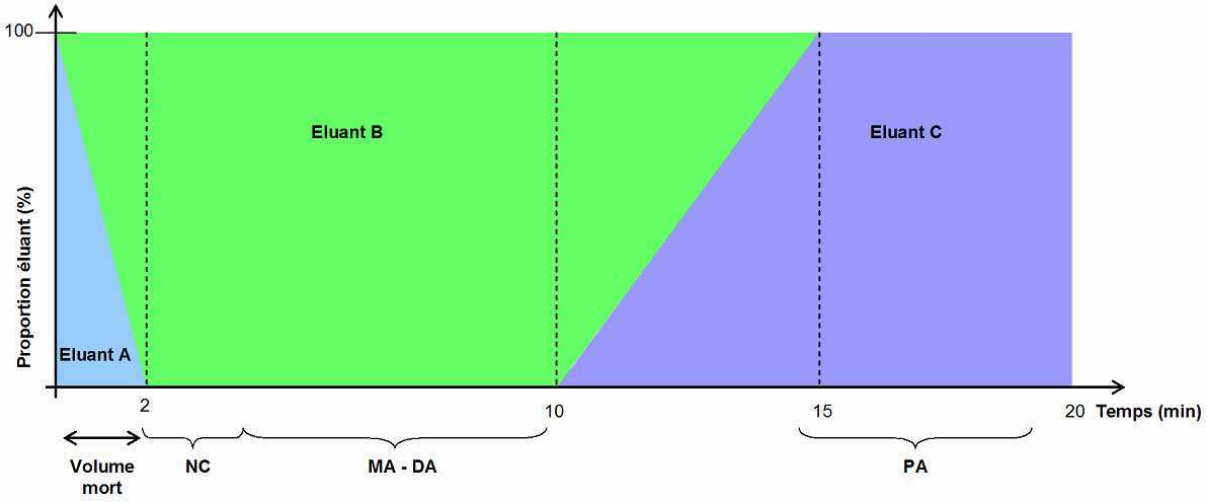


Figure II. 9 : Programme d'élution proposé par Decesari [2000]. Les accolades représentent la période de collecte des différentes fractions : composés neutres (CN), mono et diacides (MA-DA) et les polyacides (PA). Eluant A : Eau ; Eluant B : NaClO4 (0.02 M) + Méthanol (10 %) + TRIS 0.02 M (pH = 8) ; Eluant C : NaClO4 (0.40 M) + Méthanol (10 %) + TRIS 0.02 M (pH = 8).

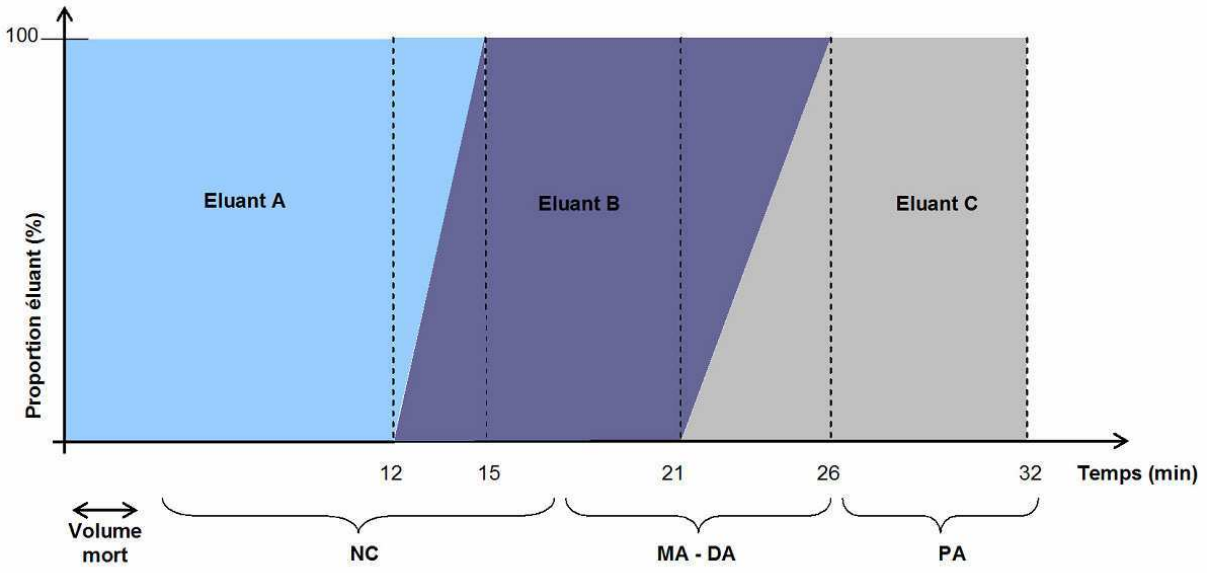


Figure II. 10 : Programme d'élution proposé par Decesari (2005). Les accolades représentant la période de collecte des différentes fractions: composés neutres (CN), mono et diacides et les polyacides. Eluant A : Eau + Acétonitrile (20%) ; Eluant B : NaClO4 (0.02M) + Acétonitrile (20%) + TRIS HCl (0.01M) / pH=8 ; Eluant C : NaClO4 (0.4M) + Acétonitrile (20%) + TRIS HCl (0.01M) / pH=8.

Inconvénients et limitations :

Spécificité : Les tests de spécificité menés par Chang [2005] mettent en valeur les problèmes de séparation de la méthode de Decesari [2000]. Certains composés, sans groupements carboxyliques, présentant des groupements hydroxyles incluant des phénols, des carbonyles et des structures aromatiques sont élués dans les fractions des mono-diacides et des polyacides [Jeffrey et al., 2006]. Suite au problème de sélectivité, Decesari [2005] propose un nouveau programme d'élution qui améliore la sélectivité entre les composés neutres (phénols) et les fractions acides (figure II.10). La spécificité de la fraction polyacide est améliorée car seuls les acides tricarboxyliques de faible poids moléculaire co-éluent avec les polyacides.

Méthode de quantification : Les éluants carbonés utilisés interfèrent avec la quantification en TOC. Le bilan carbone du WSOC total extrait est quantifié par la méthode HPLC-UV. Cette technique nécessite au préalable d'effectuer une courbe de calibration entre le TOC et l'UV. Pour que la calibration soit fiable, il ne faut pas que la nature chimique des échantillons varie. La série d'échantillons analysée doit être homogène et l'échantillon de référence représentatif de cette série (même site, même source). Dans certains cas, on observe une surestimation (>100%) due à la variabilité optique des échantillons analysés par rapport à l'échantillon de référence [Mancellini, 2007].

Caractérisation : La présence de sels dans la fraction résultante nécessite une étape de purification avant d'appliquer des techniques de caractérisation.

3.2.4. Méthode de Mancellini [2007]

Principe :

Le protocole proposé par Mancellini [2007] est une amélioration du protocole de Decesari [2000 ; 2005] dans le sens où les éluants non carbonés permettent la quantification des différentes fractions collectées par un analyseur de TOC. La phase mobile contient un mélange de sels dont la concentration varie au cours de l'élution (gradient d'élution). Le programme d'élution est schématisé figure II.11. Les fractions récupérées pendant les intervalles de temps précisés sur le graphe sont directement quantifiées par l'analyseur TOC sans évaporation ni préconcentration de l'échantillon.

Avantages :

Limite de détection : La limite de détection calculée pour la fraction PA est de 3.2 µg C.

Reproductibilité : La reproductibilité de la mesure pour la fraction PA est meilleure que 5 %.

Méthode de quantification : Les éluants utilisés n'interfèrent pas avec la quantification en TOC. Il n'y a pas de traitement de l'échantillon, celui-ci peut être analysé directement après collecte, ce qui évite les contaminations. Comparativement à la méthode HPLC-UV de Decesari [2005], sur la

même série d'échantillons, Mancellini [2007] montre un bilan de désorption de la fraction WSOC totale compris entre 86-104 %. Une plus grande fiabilité est observée avec une quantification au TOC pour les mélanges complexes.

Inconvénients et limitations :

Rendement d'extraction : Un rendement d'extraction de 73 % a été déterminé pour les acides Fulviques SRFA.

Spécificité : L'inconvénient principal de cette méthode est un certain manque de sélectivité. Les phénols co-éluent avec la fraction HULIS. Mancellini [2007] a effectué une comparaison entre son protocole et celui proposé par Decesari [2005]. La comparaison des deux protocoles montre que la fraction PA quantifiée par la méthode de Decesari [2005] dans les échantillons analysés est plus importante de (27-29 %) que celle obtenue par la méthode de Mancellini [2007]. Cette différence est expliquée par l'élution d'acides tricarboxyliques de faible poids moléculaire dans la fraction diacides de la méthode de Mancellini [2007]. Ces composés sont en revanche élués dans la fraction polyacide de Decesari [2005].

Caractérisation : La fraction éluée étant riche en ions, elle doit être traitée avant d'effectuer des études structurales.

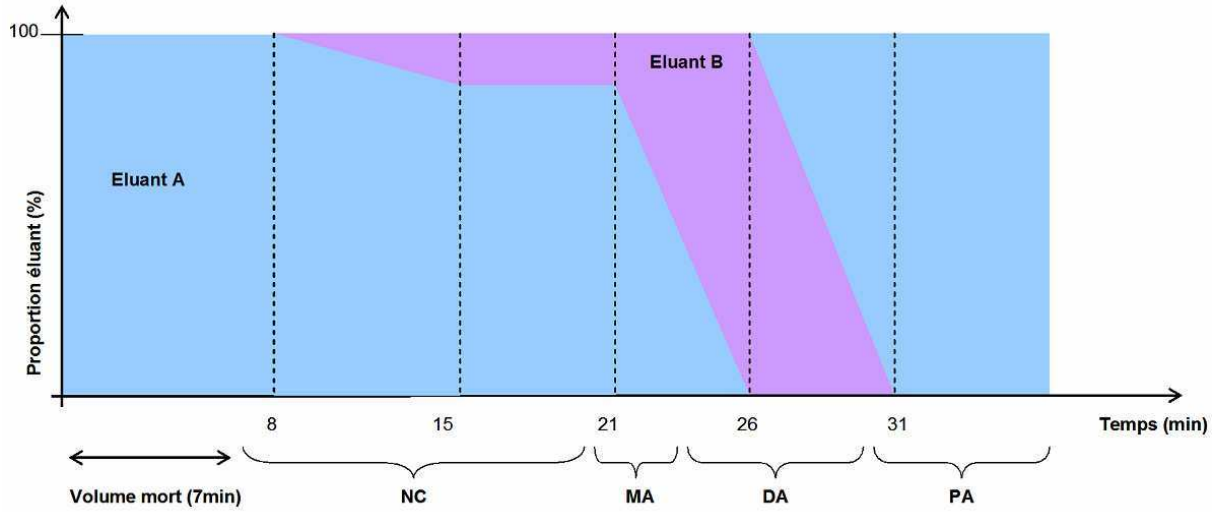


Figure II. 11 : Programme d'élution proposé par Mancellini [2007]. Les accolades représentent la période de collecte des différentes fractions : composés neutres (CN), mono acides (MA), diacides (DA) et les polyacides (PA). Eluant A : Eau ; Eluant B : NaClO4 (0.5M), KH2PO4 (0.05M), NaOH (0.044M) (pH 7).

3.3. Combinaison de deux résines [Limbeck et al., 2005]

Principe :

Ce protocole se compose d'une combinaison de deux résines possédant des propriétés physico-chimiques différentes afin d'améliorer la sélectivité envers la fraction HULIS. On peut assimiler le

protocole de Limbeck [2005] à celui de Varga [2001] (interaction hydrophobe) complété par l'ajout d'une seconde étape de séparation sur une résine échangeuse d'anion (interaction électrostatique). Ce protocole permet ainsi d'exploiter les deux caractères physiques des HULIS (polyacides à caractère hydrophobe).

La première étape de séparation s'effectue sur la résine hydrophobe C18 par SPE. Après acidification de l'échantillon à pH=2 et injection sur la résine, quelques millilitres d'eau pure sont utilisés pour éliminer les sels et les composés hydrophiles. La fraction fixée à la résine est alors éluée à l'aide de méthanol. Cet extrait est collecté puis injecté sur une résine échangeuse d'ions (SAX). Les composés qui présentent une charge négative sont adsorbés sur la résine alors que les composés neutres la traverse. Une étape de lavage à l'acide nitrique (HNO_3) permet d'éluer les composés qui présentent seulement une ou deux charges négatives (mono et diacides) alors que les polyacides restent toujours adsorbés. Les polyacides sont finalement élués à l'aide d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH). Ils sont alors récoltés puis quantifié directement au TOC.

Avantages :

Méthode de quantification : Les éluants utilisés n'interfèrent pas avec la quantification en TOC. Pas de traitement de l'échantillon qui peut être analysé en ligne ce qui évite les contaminations.

Statistiques : La reproductibilité (c'est-à-dire la déviation standard relative), est donnée pour une concentration d'acide humique Fluka® de 11.8 mg C / L. Par détection UV, une déviation standard relative de 1.8% est obtenue et une valeur de 4.3 % pour la détection au TOC.

Limite de quantification : Elle est évaluée à 8µg C pour un volume de 5 mL à partir d'une solution d'acide humique Fluka®.

Spécificité : La fraction HULIS ne semble pas contenir d'interférents.

Inconvénients et limitations :

Rendement d'extraction : Le rendement a été estimé seulement pour la première étape (séparation C18) par mesure de l'absorption UV. Les meilleurs résultats ont donné un rendement de 70 % en UV pour les acides humiques [Limbeck et al., 2005].

Calibration : La méthode d'extraction et de quantification est calibrée par un standard humique ce qui peut être source d'erreur (Cf Chapitre III).

Caractérisation : La fraction éluée étant riche en ions, elle doit être traitée avant d'effectuer des études structurales.

4. CONCLUSION

Dans le but d'aider à la standardisation d'une méthode d'extraction et de quantification pour les HULIS atmosphériques, nous avons effectué une première intercomparaison quantitative des principaux protocoles actuellement exploités. A partir de la comparaison des qualités respectives des différents protocoles qui vient d'être présentée (voir la synthèse dans le tableau II.1), nous avons choisi de mener la suite de notre étude sur les trois protocoles suivants : le protocole de Sullivan [2006], celui de Havers [1998b] et celui de Limbeck [2005]. Ces trois protocoles offrent plusieurs avantages pour l'étude de la fraction HULIS, et sont supérieurs aux autres protocoles présentés (tableau II. 1). Leur intercomparaison sera d'autant plus intéressante qu'ils font intervenir des mécanismes de sorption différent. De plus, les méthodes basées sur la sorption sur DEAE et la méthode proposée par Limbeck [2005] sont des méthodes récurrentes de la littérature, et ont été employées pour l'analyse d'un grand nombre et d'une grande variété d'échantillons (cf. Annexe A).

Tableau II. 1 : Caractéristiques des protocoles d'extraction de la fraction HULIS

	Protocole	Nombre d'étape	Rendement d'extraction des AH	Adsorption irréversible	Spécificité	Interférents	Compatible TOC sans étape d'évaporation	Compatible UV	Compatible Caractérisation sans étape de purification
Résines hydrophobes	Varga 2001	1	n.d.	☺	☹	• Phénols • Acides aromatiques • Acides dicarboxyliques • Acides cycliques	☹	☺	☺
	Duarte 2005	☹ 2	☺	☹	☹	• Phénols • Acides aromatiques • Acides dicarboxyliques • Acides cycliques	☹	☺	☺
	Sullivan 2006	☺ 1	☺ R=93%	☹	☹	• Phénols • Acides aromatiques • Acides dicarboxyliques (C9) • Acides cycliques	☺	☺	☹
Résines échangeuses d'anion	Havers 1998	☺ 1	☺ R=93 %	☹	n.d.	n.d.	☺	☺	☹
	Decesari 2000	☺ 1	n.d.	☹	☹	• Phénols • Acides Tricarboxyliques	☹	☺	☹
	Decesari 2005	☺ 1	n.d.	☹	☺	• Acides Tricarboxyliques	☹	☺	☹
	Mancellini 2007	☺ 1	☹ R=73%	☹	☹	• Phénols • Vanilline	☺	☺	☹
	Limbeck 2005	☹ 2	☹ R=70%	☹	☺	Non	☺	☺	☹

CHAPITRE III.

Comparaison de méthodes d'extraction

1. ADAPTATION DES PROTOCOLES D'EXTRACTION AU LABORATOIRE 57

1.1. Extraction sur une résine échangeuse d'ion : DEAE 57
1.1.1. Principe de la résine échangeuse d'ions DEAE 57
1.1.2. Principe de Decesari 58
1.1.3. Protocole adapté 58
1.1.4. Chromatogramme obtenu 60

1.2. Extractions successives sur deux résines 61
1.2.1. Protocole adapté : Extraction sur la résine C18 61
1.2.2. Protocole adapté : Extraction sur la résine SAX 63
1.2.3. Chromatogramme obtenu 64

2. METHODE DE QUANTIFICATION PAR UN ANALYSEUR DE TOC 65

3. PERFORMANCES DES DIFFERENTES METHODES SUR LA BASE D'UN STANDARD 66

3.1. Choix du standard 66
3.1.1. Le standard SRFA 67
3.1.2. Les acides humiques Fluka® 67
3.1.3. Préparation des standards : 67

3.2. Performances des méthodes d'extraction étudiées 68
3.2.1. Rendement d'extraction 68
3.2.2. Reproductibilité 69
3.2.3. Limite de détection 69
3.2.4. Rendement d'extraction des acides humiques Fluka® 70

3.3. Modification structurale du standard après extraction 70

3.4. Test de sélectivité 72

4. COMPARAISON A PARTIR D'UNE SERIE D'ECHANTILLONS NATURELS 74

4.1. Echantillon Hiver : Chamonix 74
4.1.1. Concentrations atmosphériques 74
4.1.2. Spectre UV 75

4.2. Echantillon Eté : Chamonix 75

4.3. Echantillon eté et hiver sur le site d'Aveiro : 76

5. CONCLUSION 76

L'intention première de ce chapitre est de présenter une étude comparative de trois protocoles d'extraction différents, sélectionnés précédemment à partir de l'étude bibliographique du Chapitre II. Les trois protocoles sont le protocole de Sullivan et Weber [2006a] employant une résine hydrophobe XAD-8, le protocole de Havers et al. [1998b] employant une résine ionique DEAE et le protocole de Limbeck et al. [2005] employant une résine hydrophobe C18 et une résine échangeuse d'ions (la SAX). Des problèmes de reproductibilité ont été rencontrés avec l'utilisation de la XAD-8, et nous n'avons pas réussi à les résoudre. L'utilisation de la résine XAD-8 dans le cadre de cette étude a par conséquent été abandonnée. Les travaux effectués sur cette résine se trouvent dans l'Annexe B.

L'étude comparative porte par conséquent sur les deux autres protocoles énoncés précédemment. Les protocoles d'extraction et les modifications nécessaires qui ont été apportées sont présentés dans une première partie III.1. Les paramètres permettant une quantification optimale des fractions extraites à l'aide de l'analyseur de TOC sont définis dans la partie III.2. La comparaison des deux protocoles sur la base d'un standard est présentée dans la partie III.3 et sur la base d'échantillons atmosphériques dans la partie III.4.

1. ADAPTATION DES PROTOCOLES D'EXTRACTION AU LABORATOIRE

1.1. Extraction sur une résine échangeuse d'ion : DEAE

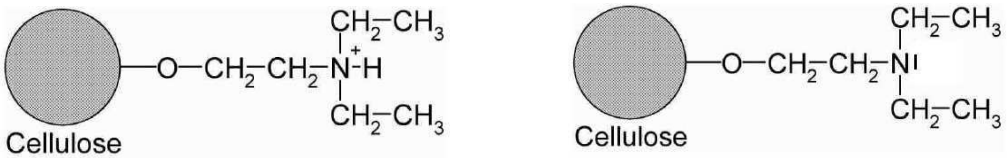
Le protocole de Decesari et al. [2005] est intéressant parce qu'il montre la possibilité d'obtenir une excellente séparation en une seule étape d'extraction. L'inconvénient de ce protocole est la composition carbonée et saline de l'éluant utilisé pour l'extraction de la fraction polyacide qui interdit la quantification en TOC. Bien que le protocole proposé par Mancinelli et al. [2007] rende possible cette quantification à l'aide du TOC, le manque de sélectivité et le faible rendement de récupération de la fraction polyacide (73 %) obtenus sont des facteurs limitants.

Toujours en se basant sur une extraction par la DEAE, nous avons tenté de définir un protocole offrant un bon rendement d'extraction (pour permettre d'extraire une fraction polyacide en plus grande quantité afin qu'elle soit plus représentative de la fraction effectivement présente dans l'aérosol), et une bonne sélectivité (notamment entre les composés phénoliques et la fraction polyacide). Nous chercherons également à trouver des éluants qui sont compatibles, sans traitement intermédiaire, avec une quantification par l'analyseur de TOC des HULIS extraits.

1.1.1. Principe de la résine échangeuse d'ions DEAE

Le groupement diéthylaminoéthyl est une amine tertiaire dont la charge dépend du pH du milieu (Figure III.1). A un pH inférieur au pKa (9.5) du groupement diéthylaminoéthyl (pH acide), ces groupements se présentent majoritairement sous forme acide ($-NH^+$). À l'inverse, à un pH supérieur

au pKa (pH basique), les groupements diéthylaminoéthyl se présentent majoritairement sous forme basique (-N).



pH < pKa pH > pKa

Figure III. 1 : Formule chimique du groupement DEAE fixé à un polymère de type cellulose et ses différentes formes selon le pH du milieu.

Le contre ion présent initialement peut être échangé réversiblement avec des espèces chargées négativement. Les forces exercées entre la résine et les anions sont de type électrostatique, l'affinité de la résine vis-à-vis des différents anions présents définissant sa sélectivité. Ainsi, pour une zone de pH où la résine est chargée positivement (pH < pKa) et les composés chargés négativement, ces derniers sont retenus sur la résine. Les espèces très négativement chargées sont fortement retenues sur cet échangeur d'anions (polyacide), les espèces moins chargées négativement sont moins retenues (mono-diacides et composés neutres), et les espèces chargées positivement sont exclues. Pour décrocher et éluer les espèces anioniques de la résine, il faut réduire ou annuler les forces électrostatiques d'interaction « composés-résine ». On peut soit modifier le pH de la solution, soit augmenter la concentration des contre-ions. Dans le premier cas, les composés présentent une charge identique au support et ne sont donc plus retenus. Dans le deuxième cas, le contre ion s'échange avec le composé qui est donc élué.

1.1.2. Principe de Decesari

Decesari et al. [2000] équilibrent la colonne avec un tampon de pH 8, pH auquel la résine est totalement chargée positivement. Les composés adsorbés (mono-diacides et polyacides) sont élués successivement par un gradient de force ionique (compétition des contre-ions). Beaucoup de composés interférents possèdent des groupements phénoliques dont la valeur de pKa est autour de 8-9 et qui, par conséquent, se trouvent partiellement dissociés au pH de l'éluant. Les charges négatives générées par la déprotonation des groupements hydroxyliques engendrent une interaction électrostatique entre ces composés et la résine. Cette interaction ralentit considérablement l'élution de ces composés au point qu'ils sont élués en même temps que les polyacides. A priori, il faudrait se mettre à pH < pKa de résine et à pH < pKa des phénols. Mancinelli et al. [2007] travaillent à pH 7 mais cette différence ne permet pas d'éluer sélectivement la fraction polyacide, et cela malgré un gradient d'élution. Il est visiblement difficile d'obtenir un protocole sélectif envers la fraction polyacide.

1.1.3. Protocole adapté

La colonne de DEAE-Sépharose que l'on a sélectionnée (GEHealthcare®, HiTrapTM DEAE FF, 0.7 cm DI × 2.5 cm de longueur), est constituée d'une matrice insoluble (agarose) sur laquelle

sont fixés les groupements diéthylaminoethyls. La colonne à l'avantage d'être pré-remplie et par conséquent directement prête à l'emploi. Avec cette colonne, la séparation peut être effectuée simplement à l'aide d'une seringue ou d'une pompe péristaltique. La résine DEAE Sepharose Fast Flow (figure III.2) peut supporter des flux compris entre 1 et 4 $mL.min^{-1}$ avec une séparation optimale pour un flux de 1 $mL.min^{-1}$. C'est cette valeur, recommandée par le fournisseur, qui a été adoptée pour notre protocole.

Le programme d'élution élaboré dans le laboratoire pour l'extraction sur la résine échangeuse d'ions DEAE comporte les étapes suivantes :

1.1.3.a. Lavage de la résine :

Le conditionnement de stockage à base d'éthanol (20 %) et d'acétate de sodium à 0.2 M implique la nécessité d'effectuer plusieurs lavages de la résine avant son utilisation. Le lavage consiste simplement dans un premier temps à faire circuler 10 mL d'eau Elga® à travers la colonne puis à effectuer 3 « runs » successifs du protocole décrit ci-dessous. Les deux premiers « runs » représentent deux lavages de la résine, le troisième run permet de quantifier la teneur en carbone du système « éluant + tuyau + relargage de la résine », cette mesure de « blanc » étant soustraite aux analyses suivantes.

Figure III. 2 : Résine DEAE utilisée (GEHealthcare®, HiTrapTM DEAE FF, 0.7cm ID×2.5 cm length)

1.1.3.b. Chargement de l'échantillon

Les paramètres qui interviennent dans la fixation sont la charge de la résine, la charge des ions à fixer, la concentration des ions à séparer, l'accessibilité aux groupements ionisés de la résine, et la vitesse d'écoulement du liquide.

Lors de l'injection de l'échantillon, la solution est à pH 6, et la résine se trouve sous sa forme protonée. Contrairement aux autres protocoles, l'échantillon WSOC ne nécessite pas d'ajustement du pH et peut être directement injecté. Le pH de l'extrait WSOC est aux environs de 5–6, et à ce pH les HULIS présentent des charges négatives de par la présence des groupements carboxylates. L'échantillon obtenu lors de l'extraction du filtre atmosphérique dans de la soude à 0.1 M peut également être directement injecté sur la résine sans acidification.

L'échantillon est introduit dans le système HPLC à l'aide d'un système d'injection dont le volume de la boucle d'échantillonnage (1 mL ou 2,5 mL) dépend de la concentration initiale de

l'extrait en carbone organique.

1.1.3.c. Elimination des composés non ciblés.

Après l'étape de concentration de l'échantillon sur la résine, 12 mL d'une solution de soude NaOH (J. T. Baker®, pro analysis) à 0.04 M éliminent les composés neutres, les espèces inorganiques, ainsi que les mono et diacides retenus sur la résine. Le volume de soude peut être modulé en fonction de la concentration initiale de l'échantillon. Plus l'échantillon sera riche en composés mono et diacides, plus la quantité de soude à utiliser sera importante. A titre indicatif, un volume de 12 mL est suffisant pour travailler sur des échantillons chargés à 20 µgC.cm^{-2} de OC.

La soude déprotone les composés mono et diacides mais également la résine, ce qui a pour effet d'annihiler les interactions électrostatiques. A pH = 12, la résine est presque totalement sous sa forme neutre (non chargée), et on peut estimer que 99 % des amines tertiaires sont déprotonées. Les espèces mono et diacides ne sont plus retenues et sont alors éluées. En revanche, il subsiste toujours des interactions entre la résine et les polyacides fortement chargés, et les ions OH- ne sont pas des contre-ions suffisamment puissants pour remplacer les polyacides.

Une élution plus subtile des composés neutre, mono et diacides peut être effectuée en appliquant un gradient d'élution à la soude. Les substances peuvent être déssorbées au fur et à mesure que le pH et la force ionique de l'éluant augmentent. Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons spécifiquement à la fraction des polyacides, nous cherchons donc à minimiser le temps d'analyse en éliminant simultanément les composés neutre, mono et diacides ainsi que les composés inorganiques par une élution à la soude en mode isocratique.

1.1.3.d. Elution des polyacides

Les ions Cl^- sont d'excellents contre-ions. Les composés polychargés sont rapidement élués en un seul pic avec seulement 4 mL d'une solution saline à forte concentration de NaCl 1 M (Normapur®). La fraction HULIS est collectée deux minutes après l'introduction du sel dans le système. La fraction est récupéré pendant 1.5 min ce qui correspond à un volume de 1.5 mL. Toute la collecte se fait manuellement.

1.1.4. Chromatogramme obtenu

La figure III.3 correspond à deux chromatogrammes superposés obtenus lors de l'analyse d'une solution standard d'acides fulviques SRFA et d'un échantillon atmosphérique (WSOC) à partir du programme d'élution décrit ci-dessus. Le programme d'élution dure 15 min.

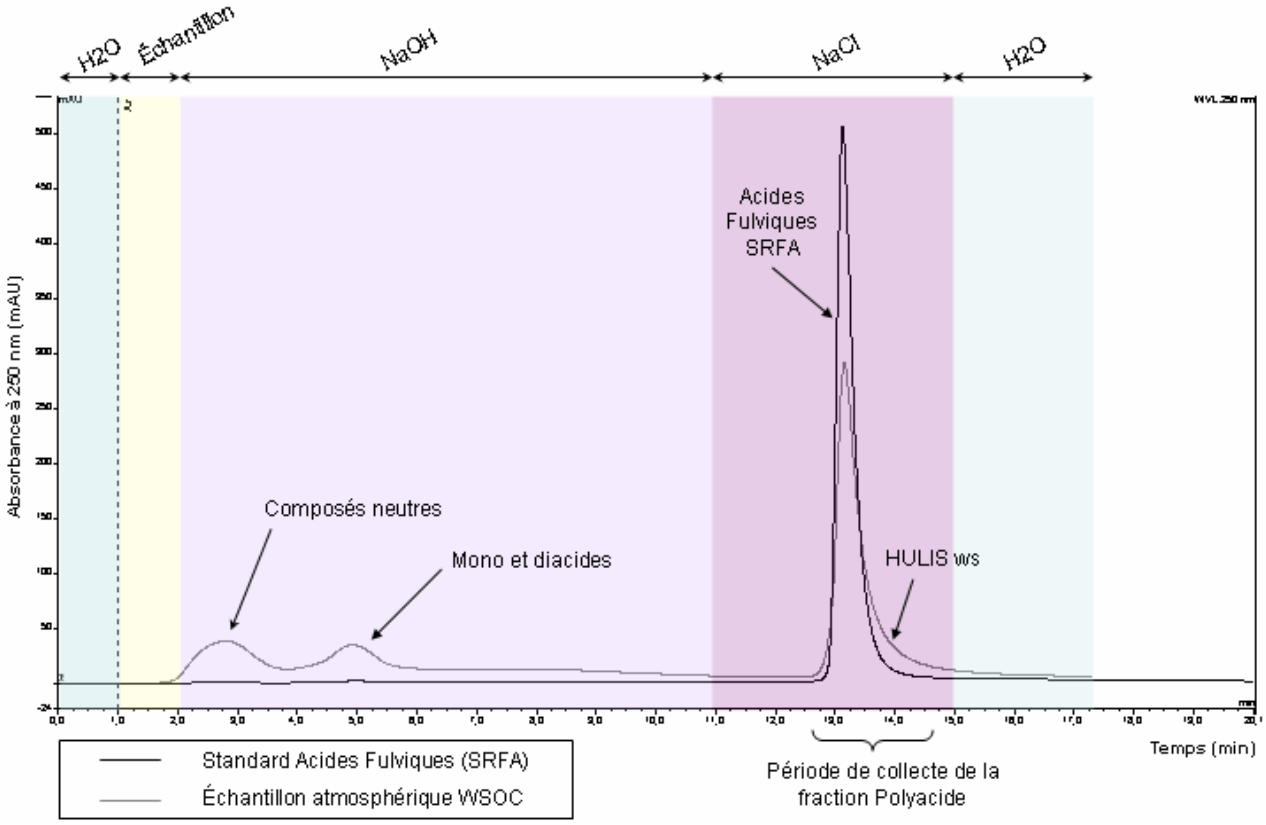


Figure III. 3 : Programme d'élution pour l'extraction des polyacides sur la résine échangeuse d'ions DEAE-Sépharose et les chromatogrammes associés. Chromatogrammes obtenus pour le standard SRFA et un échantillon atmosphérique (WSOC)

1.2. Extractions successives sur deux résines

1.2.1. Protocole adapté : Extraction sur la résine C18

1.2.1.a. Lavage et conditionnement de la résine

La résine C18 (IST, 221-0020-H) est introduite dans une cartouche SPE en polyéthylène (l cm DI, longueur 5.0 mm). Pour la protéger et la maintenir, on ajoute à chaque extrémité de la résine un fritté en polyéthylène (porosité 0.25 µm) comme l'illustre la figure III. 4.

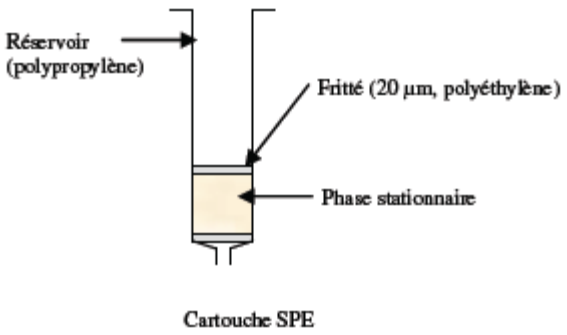


Figure III. 4 : Cartouche SPE remplie par la Résine C18

Une masse d'adsorbant trop élevée induit une élution incomplète des composés d'intérêt (forte adsorption irréversible) et une dilution de l'échantillon trop importante par l'éluant. En revanche, une masse d'adsorbant trop faible induit une rétention incomplète des composés d'intérêts qui risquent de se trouver dans le solvant de lavage. Ces deux situations conduisent à des taux de récupération plus faibles que prévu. Pour assurer une meilleure reproductibilité, les masses d'adsorbant de 0,5 g sont donc pesées avec précision.

Une étape de lavage et d'activation avec le méthanol permet l'élimination des contaminants organiques générés lors de la fabrication de la résine et favorise les échanges dans l'adsorbant. Cette étape permet également une meilleure mouillabilité des frittés. Les colonnes SPE remplies sont donc rincées par trois fois (3 x 1 mL) avec du méthanol (J. T. Baker®, MOS Grade), puis chaque cartouche est rincée avec 10 mL (2 x 5 mL) d'eau Elga®. Le lavage de la résine est répété 5 fois. A la fin de cette étape, 1 mL d'eau Elga® est laissé au fond de chaque cartouche pour éviter de mettre la résine en contact avec l'air.

1.2.1.b. Chargement de l'échantillon

L'extrait de WSOC de 5 mL est complété par 0.5 mL d'une solution d'acide nitrique, HNO_3 (Merck®, 65 %, pro analysis), de pH 2 afin d'augmenter l'hydrophobicité de l'échantillon. Après acidification, l'échantillon est ensuite déposé sur la partie supérieure du lit de l'adsorbant. Les composés hydrophiles n'ayant aucune affinité avec l'adsorbant ne sont pas retenus. D'autres le sont plus ou moins fortement comparés aux composés d'intérêts.

Pour apporter un maximum d'efficacité à la purification, la vitesse d'écoulement de l'échantillon doit être contrôlée. Les valeurs conseillées par le fabriquant pour des granulométries d'approximativement 50 µm sont comprises entre 0.7 et 1 $ml.min^{-1}$ pour des colonnes de 1 ml. Bien que nous ne possédions pas de bac d'aspiration permettant un meilleur contrôle du flux, nous tentons manuellement de garder un flux d'élution constant.

La cartouche est rincée par 1 mL d'eau Elga®. Le lavage de l'adsorbant avec l'eau permet l'élimination de certains composés interférents qui possèdent moins d'interactions avec l'adsorbant que les composés d'intérêt pour ne pas les éluer à l'issue de cette étape. La circulation d'air à travers la cartouche permet d'éliminer au maximum les traces d'eau et améliore in fine le rendement d'extraction. Nous utilisons un poussoir de seringue en amont de la résine pour faire circuler de l'air et sécher la résine.

1.2.1.c. Elution des composés hydrophobes

Le solvant d'élution doit être le plus efficace possible, c'est à dire présenter le maximum d'interactions avec les analytes, et son volume doit être faible de manière à obtenir un facteur de préconcentration très important. Les solvants conseillés pour l'extraction des composés adsorbés sur C18 sont l'acétonitrile et le méthanol. Dans chaque cartouche, on ajoute 2 fois successivement 200 µL de méthanol (J. T. Baker®, MOS Grade) [Fezcko et al., 2007]. L'extrait recueilli est dilué à l'eau

Elga® et acidifié par de l'acide nitrique (Merck®, 65 %, pro analysis) pour obtenir 2,8 mL d'une solution à pH 3 [Fezcko et al., 2007].

1.2.2. Protocole adapté : Extraction sur la résine SAX

La résine utilisée pour cette seconde étape est une résine échangeuse d'anion forte, la SAX (Isolute SAX, IST 500-0020-H). Cette phase échangeuse d'anions comporte une base d'amine quaternaire très forte avec un contre-ion chlorure. Cette résine est généralement utilisée pour extraire tous les composés acides portant une ou plusieurs charge(s) négative(s) en solution aqueuses ou non. La résine est achetée en vrac, elle est ensuite lavée puis introduite dans des micro-colonnes pour permettre l'extraction.

1.2.2.a. Lavage et conditionnement de la résine

La SAX est tout d'abord purifiée en grande quantité dans une cartouche SPE. Plusieurs lavages au méthanol et à l'eau sont effectués alternativement. La résine est lavée alternativement par 3 mL de méthanol (Merck®, 65 %, pro analysis) et 10 mL d'eau Elga®. Cette étape peut être répétée entre 5 et 10 fois jusqu'à obtenir des valeurs de blanc de résine satisfaisantes. La résine est ensuite récupérée, séchée sous flux d'azote, et stockée.

Une micro-colonne est fabriquée à partir d'un tube en téflon de diamètre interne de 1,0 mm et de longueur de 40,0 mm. La résine est délicatement introduite dans le tube sur une longueur totale de 15,0 mm. A chaque extrémité, des frittés poreux sont utilisés pour contenir la résine. Les frittés sont préalablement découpés à l'aide d'un poinçon de 1.0 mm de diamètre.

1.2.2.b. Chargement de l'échantillon

Le flux utilisé tout au long du programme d'élution est de 0.6 mL.min-1 [Limbeck et al., 2005]. Le début de l'analyse commence par la circulation de 3 ml d'acide nitrique à pH 3 pour reconditionner la résine à un pH acide. La circulation de 1,5 mL d'eau Elga® dans la résine permet ensuite d'éliminer les ions nitrates (NO_3^-) qui absorbent fortement en UV et de réinitialiser le spectromètre UV sur la valeur d'absorbance de l'eau avant l'injection de l'échantillon dans le système.

Par l'intermédiaire d'une boucle d'injection de 1 ml, la solution est injectée dans le système HPLC. Le volume injecté correspond au tiers de l'échantillon récupéré lors de l'extrait sur C18, comme dans les travaux de Fezcko et al. [2007].

Limbeck et al. [2005] et Fezcko et al. [2007] lavent ensuite la résine avec de l'acide nitrique à 0,01 M pour éliminer les composés non polyacides ainsi que le méthanol. Dans notre cas, lorsque l'on utilise l'acide nitrique pour laver l'adsorbant, il y une très mauvaise désorption des polyacides lors de l'étape d'élution finale et l'acide fragilise les frittés de la micro-colonne. Nous avons observé en revanche que le lavage de l'adsorbant avec H2O permet une meilleure désorption des polyacides lors de l'étape suivante et ne nuit pas à la bonne élimination des composés interférents (cf. tests de sélectivité).

1.2.2.c. Elution des polyacides

Les HULIS sont extraits avec une solution d'hydroxyde d'ammonium à 5 % dans le protocole de Fezcko et al. [2007], contrairement à Limbeck et al. [2005] qui utilisent une solution à 0.05 M. Aucune différence sur l'efficacité d'élution des polyacides n'a été observée entre ces deux concentrations. En revanche, plusieurs essais à une concentration en volume de 5 %, ont montré que les frittés se dégradaient plus régulièrement à cette concentration en répandant la résine dans le système HPLC. On a donc choisi de travailler à la concentration plus faible de 0,05 M [Limbeck et al., 2005]. Seulement 3,6 mL d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) (Sigma-Aldrich®, ACS reagent) suffisent dans notre protocole pour désorber les polyacides. La fraction est alors éluée après 2,4 mL de circulation d'éluant dans la résine. Les polyacides sortent en un seul pic très fin, démontrant la bonne efficacité de la colonne. La fraction recueillie est collectée pendant 4 min, ce qui correspond à un volume de 1,2 mL. L'échantillon recueilli est alors dilué d'un facteur deux puis quantifié.

1.2.3. Chromatogramme obtenu

Il n'y a pas de protocole d'élution très précis pour l'extraction sur la SAX dans la littérature concernant les volumes d'éluant utilisés. Le programme d'élution le plus performant et le plus optimisé (temps d'analyse, résolution), obtenu après de nombreux tests, est schématisé ci dessous. La figure III.5 montre également deux chromatogrammes obtenus lors de l'analyse d'une solution standard d'acides fulviques SRFA et d'un échantillon atmosphérique (WSOC) à partir du programme d'élution proposé.

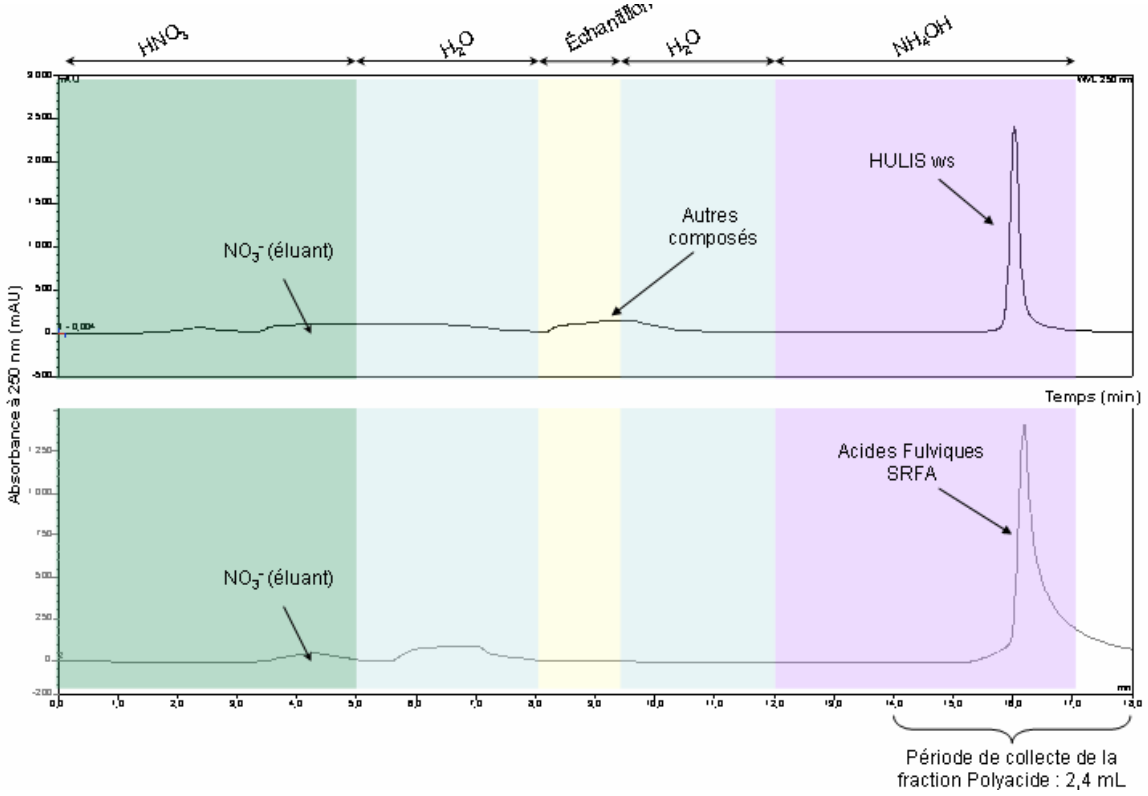


Figure III. 5 : Programme d'élution pour l'extraction des polyacides sur la résine échangeuse d'ions SAX. Comparaison des chromatogrammes obtenus pour le standard des acides fulviques SRFA et pour un échantillon atmosphérique.

2. METHODE DE QUANTIFICATION PAR UN ANALYSEUR DE TOC ET OPTIMISATION DE LA MESURE

Nous avons travaillé avec la méthode chimique qui était a priori plus souple pour les volumes analysés et où les contaminations étaient les plus contrôlables. Pour la plupart des travaux, un analyseur commercial de carbone organique Total, Modèle 700 TOC (OI Analytical) a été utilisé, et son fonctionnement dans les conditions standard est décrit ci-dessous. Le principe est le même que la méthode Vandel et Vaccaro (oxydation au persulfate).

L'échantillon est injecté de façon automatique (ou manuelle) dans le réacteur chauffé à 100°C. Immédiatement à la suite, 200µL d'acide phosphorique à 5% en volume sont introduits, et ceci entraîne une acidification de l'échantillon (pH 2.2) qui transforme le carbone inorganique en CO_2. Durant deux minutes et demi, l'échantillon est soumis à un bullage d'azote (alphagaz 1) à 80 ml/min afin d'éliminer de l'échantillon la totalité du CO_2 généré à partir des carbonates. Au fur et à mesure, le gaz est entraîné jusqu'à un piège de CO_2 maintenu à 25°C et qui concentre le gaz. A la fin du dégazage, le piège est rapidement chauffé à 200°C et ainsi le CO_2 est désorbé et dirigé par un flux d'azote vers un détecteur infrarouge. La réponse du détecteur est proportionnelle à la quantité de carbone présent dans l'échantillon, la quantité de carbone inorganique total (TIC) est alors déterminé. Alors que le carbone inorganique est en phase de détection, 1mL de persulfate de sodium à 100g/L est introduit dans le réacteur afin d'oxyder le carbone organique total (TOC) en CO_2. Pendant l'injection de l'oxydant, le flux de gaz est arrêté pour une durée de deux minutes et demie. Au bout de ce temps, le dégazage est relancé durant à nouveau 2 minutes et demie, et la même procédure est effectuée. La réponse de l'appareil est en millivolt (mV), et la conversion de la tension de sortie (mV) en masse de carbone (µgC) s'effectue par le biais d'un étalonnage préalable.

Différents paramètres sont modulables pour optimiser l'analyse : (1) les réactifs et leurs concentrations ; (2) le volume de l'acide et le temps de purge de la réaction d'acidification qui vise à éliminer le carbone inorganique de l'échantillon ; (3) la température du réacteur (température de réaction de l'oxydation) ;(4) le temps d'oxydation de la réaction ; (5) le volume d'échantillon introduit.

Tous ces paramètres on été clairement établis (Annexe C), et le tableau ci-dessous synthétise les conditions d'analyse optimisées (Tableau III.1).

Tableau III. 1 : Paramètres analytiques de la mesure en TOC.

		Réactif H_3PO_4 (5 % en volume)		Réactif $Na_2S_2O_8$ (100g/L)			Volume échantillon injecté
Protocole	Facteur dilution de l'extrait	Volume	Temps de purge	Volume	Durée de réaction	Température du réacteur	
DEAE	2	600 µL	2.5 min	6000 µL	5 min	110°C	740 µL
C18 + SAX	2	400 µL	2.5 min	1000 µL	5 min	110°C	740 µL

3. PERFORMANCES DES DIFFERENTES METHODES SUR LA BASE D'UN STANDARD

Rendement, reproductibilité et sélectivité sont les principales qualités qu'attendent les analystes de leur méthode d'extraction. La première étape pour comparer les différentes méthodes est la confrontation de leurs performances respectives sur la base d'un produit commercial. Des tests de sorption avec différents types d'interférents potentiels sont également effectués pour évaluer la sélectivité du protocole et estimer le niveau de pureté de la fraction HULIS obtenue.

Si les protocoles de préparation des échantillons n'assurent pas une bonne récupération ou une bonne élimination des interférents, toutes les étapes d'analyse ou de caractérisation ultérieures seront potentiellement biaisées.

3.1. Choix du standard

Il n'existe pas de standard d'HULIS dans le commerce. Comme nous l'avons vu précédemment dans le chapitre I, la comparaison des études spectroscopiques (RMN, IR, UV, FTIR-ATR) effectuées sur les extraits d'HULIS atmosphériques et les substances humiques ont montré que ces deux types de composés présentaient les mêmes groupements fonctionnels. Les résultats d'analyses élémentaires montrent en revanche une structure globale plus aliphatique avec un degré d'oxydation plus faible pour les HULIS. Les substances humiques restent cependant les moins mauvais analogues disponibles. Dans le domaine des substances humiques, l'institut IHSS a établi une collection de produits humiques de différentes origines dont le but principal est de permettre des inter-comparaisons entre méthodes expérimentales (http://ihss.gatech.edu/ihss2/). L'accessibilité de ces standards en fait des produits de référence. L'origine de chaque produit est soigneusement documentée. Tous les échantillons ont été isolés par des procédures d'extraction contrôlées. Les standards sont ensuite homogénéisés et finement caractérisée par différentes méthodes analytiques La composition élémentaire, la teneur des différents groupements fonctionnels prédominants, le spectre RMN C^{13} et FTIR sont étudiés pour chaque standard et à disposition de tous (http://ihss.gatech.edu/ihss2/elements.html).

Différents standards humiques sont utilisés dans la littérature en tant que composés modèles des HULIS atmosphériques. Il s'agit principalement des acides fulviques Suwannee river (SRFA) et dans une bien moindre mesure d'autres substances humiques ; ces composés modèles sont énumérés dans le tableau III.2.

Tableau III. 2 : Standard humiques utilisés comme composés modèles des HULIS atmosphériques dans la littérature.

Standard	*Publications*
Acides Fulviques Suwannee river IHSS®	Fuzzi et al., 2001; Mircea et al., 2005 ; Brooks et al., 2004 ; Chan et al., 2003 ; Rissman et al., 2004 ; Kiss et al., 2005 ; Samburova et al., 2005b; Svenningsson et al., 2006 ; Hopkins et al., 2007 ; Hatch et al., 2008 ; Dinar et al., 2006a ; Dinar et al., 2006b ; Dinar et al., 2007 ; Duarte et al., 2007 ; Brigante et al., 2008 ; Moonshine et al., 2008 ; Salma et al., 2008a ; Salma et al., 2008b
Acides Humiques Suwannee river IHSS®	Duarte et al., 2007
Acides humiques Fluka®	Limbeck et al., 2005 ; Fezcko et al., 2007
Acides humiques Aldrich®	Zappoli et al., 1999 ; Facchini et al., 1999 ; Hatch et al., 2008 ; D'Anna et al., 2009

3.1.1. Le standard SRFA

Les acides fulviques Suwannee River (produit 1R101F) sont vendus par l'IHSS et sont principalement utilisés comme composés représentant des HULIS atmosphériques (Tableau III.2). La distribution en taille du SRFA (< 1000 Da), déterminée par différentes méthodes analytiques dont la LDI-MS, l'ESI-MS et la MALDI-MS [Leenheer et al., 2001 ; Rostad et al., 2004 ; Kujawinski et al., 2002a], est proche de la gamme de taille des HULISWS [Kiss et al., 2003]. Puisque les acides fulviques sont les plus étudiés, et les plus caractérisés des différents standards, ce standard est choisi pour mener notre étude comparative.

3.1.2. Les acides humiques Fluka®

Les acides humiques (ArtNR.: 53680) sont très peu utilisés dans la littérature. Ce sont de plus des composés peu caractérisés. Le poids de tels composés humiques peut être très important et compris entre 5000 et 14000 Da, contrairement au poids estimé pour les HULIS de 300-600 Da [Kiss et al., 2003]. Cependant, comme les études de Fezcko et al. [2007] et de Limbeck et al. [2005] ont été calibrées avec les acides humiques Fluka®, nous utiliserons également ce standard pour calibrer la méthode C18 + SAX.

3.1.3. Préparation des standards

Les solutions d'acides humiques et d'acides fulviques ont été préparées par dissolution des composés secs dans l'eau Elga®. Pour obtenir une dissolution complète, les solutions sont placées durant 30 minutes dans un bain à ultrasons [Fezcko et al., 2007]. La solution humique est ensuite filtrée à l'aide de filtres Acrodisck (Pall Gelmann®) à 0,22 µm de porosité pour éliminer les particules insolubles. Les standards sont conservés à l'abri de la lumière dans des Schotts® ambrés, sous gaines et à une température de conservation de 4°C. Les différentes études ont été menées avec différents

volumes dont la teneur en carbone est comprise entre 5 et 15 µgC de SRFA et de HA Fluka® pour la DEAE, et dans la gamme de 10 à 25 µgC pour le protocole C18 + SAX.

3.2. Performances des méthodes d'extraction étudiées

3.2.1. Rendement d'extraction

Pour les deux méthodes, les tests d'extraction montrent une récupération qui n'est pas totale. Une partie de l'analyte reste adsorbée de façon irréversible sur la phase stationnaire. Afin de déterminer les performances de sorption et de désorption des différentes résines sur la base du standard SRFA, les standards humiques ont été quantifiés à l'aide de l'analyseur de TOC et du spectromètre UV-Visible avant et après extraction. Le rendement d'extraction ou de récupération, est exprimé selon le détecteur utilisé par les équations des parties II.1 et II.2. Ces deux rendements d'extraction font référence à des notions différentes : le premier détermine une proportion en terme de masse de carbone récupéré alors que le second détermine une proportion en terme d'absorbance donc en quelque sorte du nombre de chromophores récupérés.

3.2.1.a. Rendement d'extraction des méthodes DEAE et C18 + SAX

L'injection des SRFA sur la DEAE-Sepharose présente une récupération de 93.0 ± 1.1 % de la masse de carbone totale définie sur la base de 10 tests. Ce résultat est similaire à celui obtenu par Havers et al. [1998b] sur une résine similaire la DEAE-Cellulose et c'est le rendement d'extraction le plus élevé de la littérature [Havers et al., 1998b ; Sullivan et Weber, 2006b]. Le rendement d'extraction déterminé par spectrométrie UV-Visible est élevé, avec une valeur de 96.0 ± 2.0 %, ce qui signifie que la fraction du standard récupérée après extraction sur la DEAE représente 96 % de son absorbance initiale.

Le rendement d'extraction obtenu par le système C18 + SAX est plus faible, avec une valeur de 50.8 ± 2.9 % définie sur la base de 10 tests. Il n'est pas étonnant d'observer dans ce cas un rendement d'extraction plus faible puisqu'il y a deux extractions successives qui augmentent la quantité de composés adsorbés de façon irréversible sur les résines. Aucun rendement d'extraction n'est déterminé dans la littérature pour cette méthode, il est donc difficile de comparer nos résultats. Le rendement d'extraction des composés qui absorbent en UV est de 52.5 ± 8.1 %.

Pour les deux méthodes, une bonne corrélation a été trouvée entre la réponse du TOC avant et après les étapes d'extractions pour une gamme comprise entre 0 et 25 µgC de SRFA. Les volumes injectés sur chaque résine étant fixes, la concentration de l'échantillon injecté n'a pas d'influence sur les processus de sorption. Les performances de ces deux procédures ne sont pas influencées par la quantité d'analyte introduite ni par la concentration dans la gamme étudiée (3 à 25 ppmC pour la DEAE et de 6 à 20 ppm pour la SAX + C18).

Pour comprendre le faible rendement d'extraction obtenu pour le protocole C18 + SAX, les propriétés de sorption du SRFA sur chaque résine ont été étudiées. Afin de quantifier le rendement

d'extraction de la C18, nous avons, après collecte de la fraction extraite, évaporé le solvant organique sous flux d'azote chauffé. Nous avons effectué des tests de rendement d'évaporation sur les SRFA avant et après exposition au flux d'azote. Vu le haut poids moléculaire des acides fulviques, ces composés ne sont pas volatiles. Ce test nous permet donc surtout d'estimer les contaminations liées à cette manipulation. Sur une gamme comprise entre 5 et 20 µgC de SRFA, 98% du carbone est récupéré après évaporation : il n'y a pas de perte ou de contamination en carbone significative lors de l'évaporation du méthanol.

Le rendement d'extraction sur la C18 est étudié avec une gamme de solutions dont la teneur en carbone est comprise entre 5 et 20 µg C. Une gamme plus faible pour l'étude menée sur la SAX est choisie puisqu'on introduit seulement un tiers de l'extrait récupéré après extraction sur C18. Le rendement d'extraction sur SAX est déterminé avec une quantité de matière comprise entre 2 et 8 µg C. On obtient un rendement d'extraction de 63.1 ± 2.6 % pour la C18 seule et de 84.9 ± 3.0 % pour la SAX seule. Nous pouvons également observer que les fractions adsorbées sur chacune des deux résines ne concernent pas les mêmes composés puisque la composition des 2 rendements mesurés individuellement nous donne bien le rendement mesuré pour la méthode combinée: Rdt (C18) x Rdt (SAX) /100 = Rdt (C18 + SAX).

Le faible rendement d'extraction est principalement dû à l'étape d'extraction sur la cartouche SPE C18. Cela peut être dû au flux non constant des éluants à travers la colonne. Il y a peut être un cheminement préférentiel qui est généré lorsque l'on n'utilise pas de bac d'aspiration et qui par conséquence augmente la perte des composés.

3.2.2. Reproductibilité

Pour exprimer la reproductibilité d'une méthode on calcule l'écart relatif encore appelé coefficient de variation (CV) exprimé le plus souvent en % :

$$\textit{Coefficient de variation} : 100 \times \frac{s}{\bar{x}}$$

Pour une quantité de SRFA introduite de 10 µg C (n = 7) sur la résine DEAE, de variabilités relatives de 1.0 % et de 1.7 % ont été obtenu respectivement par l'analyseur de TOC et le spectromètre UV-Visible. Pour la méthode C18 + SAX, une série de mesure de SRFA avec une masse initiale de 20 µgC (n = 7) a été utilisée pour déterminer une variabilité relative de 5.7 % avec l'analyseur de TOC et de 9.4 % avec la détection UV. Notre reproductibilité est moins bonne que celle rapportée par Limbeck et al. (4.3 %) ; cette différence est probablement due à l'utilisation d'un système plus automatisé (bac d'aspiration + système en ligne : résine – DOC) dans leur cas.

3.2.3. Limite de détection

La limite de détection est calculée comme deux fois la déviation standard de la valeur du blanc obtenue pour chaque procédure pour une série de 10 mesures. La moyenne des blancs obtenue est d'environ 0.6 µgC et 1.5 µgC pour la DEAE et la C18 + SAX, respectivement. Nous avons trouvé

une limite de détection de 0.5 µgC pour le protocole de la DEAE et de 1.7 µgC pour la méthode C18 + SAX, respectivement.

Une limite de détection plus importante est observée pour cette dernière méthode, ce qui provient des séparations successives effectuées qui impliquent une perte plus importante des composés par adsorption irréversible. De plus, pour limiter les interférences méthanol-SAX durant la séparation, seulement un tiers de l'extrait de C18 est injecté ce qui participe également à augmenter la limite de détection.

De telles limites de détection sont obtenues après avoir soigneusement lavé les résines afin d'obtenir un blanc faible et stable. Lors de l'analyse en routine des échantillons, un blanc du système est effectué tous les deux ou quatre échantillons selon leur concentration, afin d'éviter les erreurs de mesures. Les échantillons sont analysés dans l'ordre croissant de la plus faible teneur en OC à la plus importante.

3.2.4. Rendement d'extraction des acides humiques Fluka®

Des tests d'extraction sont également menés avec les acides humiques dans le but de comparer nos mesures avec celles présentées par [Limbeck et al., 2005]. Les tests sont réalisés avec 20 µgC d'acide humique Fluka®. Les rendements d'extraction sont respectivement de 60.2 ± 2.2 % et 25.5 ± 3.6 % pour les méthodes DEAE et C18+SAX. Ces résultats montrent une adsorption irréversible plus importante sur les deux résines pour les composés à haut poids moléculaire.

Tableau III. 3 : Récapitulatif des performances des différentes résines.

Résine		**DEAE**		**C18**		**SAX**		**C18 + SAX**	
Détecteur		TOC	UV	TOC	UV	TOC	UV	TOC	UV
Domaine d'étude	(µgC)	3 – 20		5 – 20		2 – 8		5 – 20	
Rendement d'extraction	(%)	93.0±1.1	96.0±2.0	63.1±2.6	75.3±3.5	84.9±1.5	89.1±2.5	50.8±2.9	52.5±8.1
Limite de détection	(µgC)	0.4	4.2	/	/	/	/	1.7	10.6
RSD	(%)	1.2	1.7	3.8	4.64	1.8	1.9	5.7	9.4

3.3. Modification structurale du standard après extraction

Si la spectroscopie UV ne donne pas d'informations précises sur la structure chimique d'un échantillon, en revanche elle se révèle être un outil intéressant pour la comparaison d'échantillons. L'absorption à des longueurs d'onde allant de 250 à 300 nm est principalement attribuée aux transitions électroniques Л-Л* des doubles liaisons des composés aromatiques. L'absorbance entre 270 – 280 nm est reliée aux transitions électroniques des arènes phénoliques, aux dérivés aniline, aux polyènes et les hydrocarbures aromatiques polycycliques contenant deux ou plusieurs cycles. Ces composés sont des unités structurales de base des substances humiques [Traina et al. 1990]. Un déplacement (shift) dans le spectre UV vers 300 nm suggère la présence de structures

polyconjuguées. La présence de composés conjugués et riches en groupements aromatiques, source principale d'électron, peut expliquer l'épaulement que l'on observe dans le spectre d'absorption des substances humiques entre 300 et 350 nm [Domeizel et al. 2004].

Pour étudier l'impact des deux différentes méthodes d'extraction sur la conservation de la nature chimique de l'extrait, nous pouvons comparer le spectre du standard étudié avant et après extraction par les deux procédures, donnés en figure III.6 et figure III.7. Chaque spectre représente l'absorbance du standard à différentes longueurs d'onde normalisée par la teneur en carbone quantifiée en fin d'extraction. La forme du spectre du standard obtenu après extraction sur la résine DEAE n'est quasiment pas modifiée. La résine DEAE ne semble pas altérer la composition chimique du standard SRFA. Ce résultat est en accord avec le rendement d'extraction élevé (96 %) défini pour le détecteur UV-Visible. En revanche, le protocole d'extraction C18 + SAX modifie la forme du spectre de l'échantillon avec une absorbance spécifique plus importante à 250 nm et un épaulement beaucoup plus prononcé entre 300 et 350 nm. Vu la forte absorption à 250 nm, il peut être conclu que ce protocole favorise l'extraction des composés qui absorbent fortement en UV, tels que les systèmes aromatiques et les systèmes conjugués.

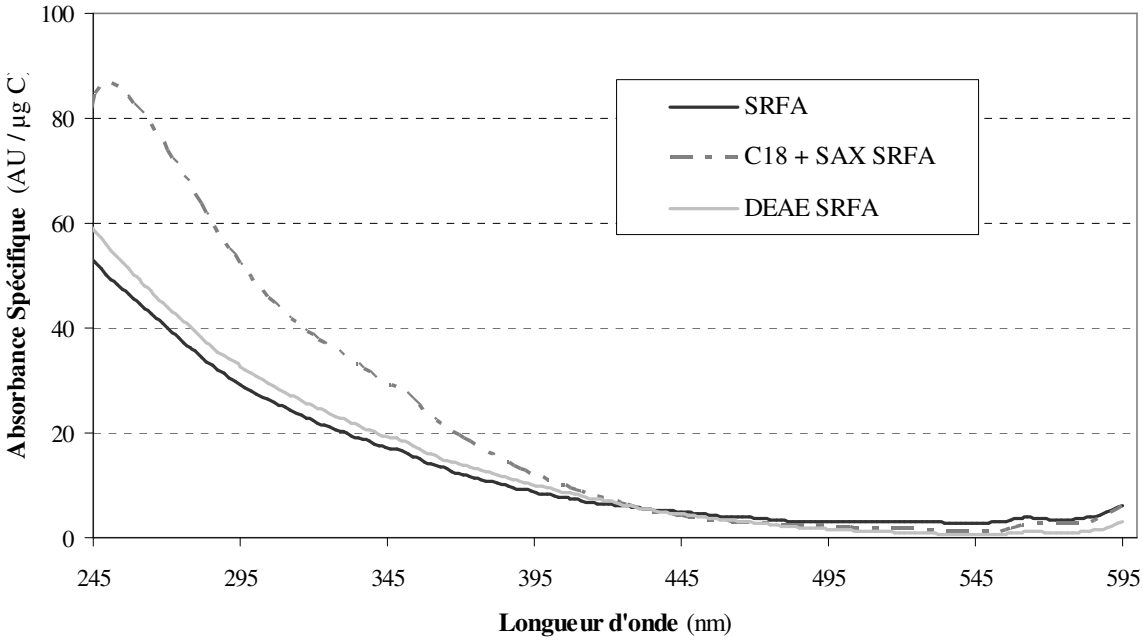


Figure III. 6 : Impact des protocoles d'extraction sur le spectre UV de la solution standard SRFA. L'absorbance spécifique est définie par une unité arbitraire (AU) d'absorbance normalisée par la quantité de carbone extrait (µgC).

D'autres observations peuvent être effectuées pour l'extraction du standard humique HA par les deux méthodes (figure III.7). La forme du spectre du standard HA obtenu après extraction sur la résine DEAE n'est quasiment pas modifiée en revanche l'absorbance spécifique à diminuée de façon notable. On peut en déduire qu'une fraction conséquente est restée adsorbée sur la résine. En revanche le protocole d'extraction C18 + SAX modifie la forme du spectre de l'échantillon comme précédemment, avec une absorbance spécifique plus importante à 250 nm et un épaulement beaucoup plus prononcé entre 300 et 350 nm. Contrairement à l'étude avec le SRFA, l'extraction de la C18 + SAX présente une absorbance spécifique intermédiaire entre l'extrait à la DEAE et le standard

(sans traitement). Dans ce cas, l'extraction C18 + SAX semble moins altérer la composition chimique du standard HA.

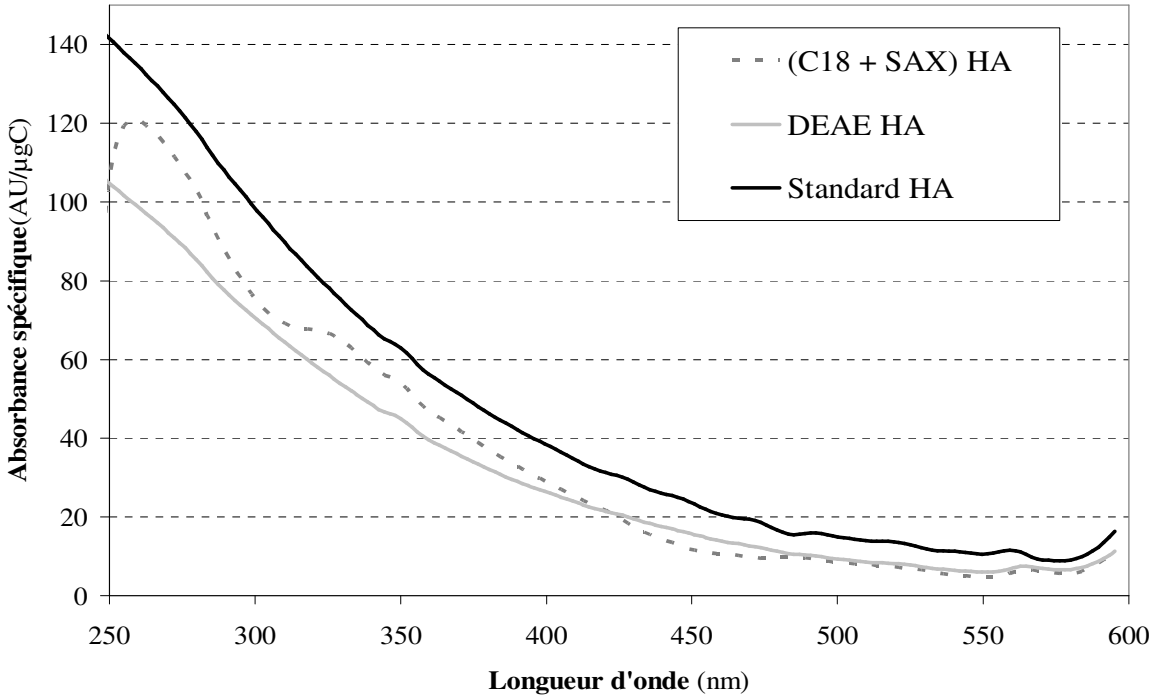


Figure III. 7 : Impact des protocoles d'extraction sur le spectre UV de la solution standards HA Fluka®. L'absorbance spécifique est définie par une unité arbitraire (AU) d'absorbance normalisée par la quantité de carbone extrait (µgC).

3.4. Test de sélectivité

La performance qualitative d'un protocole peut être fortement diminuée par la présence de composés interférents. Les HULIS sont caractérisés comme un mélange hétérogène de structures aromatiques et aliphatiques substituées par des groupements fonctionnels tels que des groupements carboxyliques, phénoliques, methoxy etc. [Graber et Rudich, 2006]. Certains composés organiques présents dans l'aérosol présentent des similitudes structurales avec les HULIS par la présence de groupements fonctionnels similaires. Suivant la qualité de séparation du protocole d'extraction utilisé, de tels composés risquent donc de présenter le même comportement de sorption que les HULIS. Ils risquent d'autant plus d'interférer les mesures ultérieures, s'ils sont présents en grande quantité.

Pour caractériser la sélectivité des deux méthodes d'extraction étudiées, des tests de récupération ont été menés pour différents composés sélectionnés. Les composés choisis pour effectuer ces tests présentent, à l'image des HULIS, des structures aromatiques et/ou des groupements fonctionnels carbonyliques, acides, et phénoliques (Tableau III.4). D'autres composés ont été choisis car ils présentent une contribution importante à la masse de la fraction WSOC des aérosols.

Les phénols sont les principaux interférents des HULIS rencontrés dans la littérature

[Chapitre II, Sullivan et Weber, 2006b ; Decesari et al., 2000, Chang et al., 2005 , Mancinelli et al., 2007]. Les composés phénoliques sont surtout émis lors de combustion de biomasse [Simoneit et al., 2002]. Parmi les espèces individuelles couramment identifiées, on trouve la vanilline, le syringaldehyde, l'acide phtalique etc… [Graham et al., 2002]. Le levoglucosan, produit de combustion de la cellulose est le composé individuel le plus abondant identifié par GC-MS [Graham et al., 2002] et peut représenter entre 2 et 8 % du WSOC. Des analyses RMN H ont montré que les composés du WSOC sont majoritairement des composés aliphatiques oxygénés (alcools, acides carboxyliques, etc.) [Graham et al., 2002]. Les composés carbonyliques et les acides carboxyliques peuvent également représenter plus de 30 % de la teneur en organique dans l'eau de brouillard. L'ion nitrate, abondant dans l'extrait de WSOC est également analysé, cet ion absorbant fortement en UV fausserait les mesures spectroscopiques s'il co-élue avec les HULIS.

Tableau III. 4 : Séparation chromatographique des composes standards [Baduel et al., 2009].

	DEAE			C_{18} + SAX	
Functional group and Compounds	Eluted with H_20	Eluted with NaOH	Eluted with NaC1	Not retained	Retained
Carbonyls					
- Methyl glyoxal	X	X		X	
- Propanal	X			X	
- Butyraldehyde	X			X	
Phenols					
- Phenol	X			X	
- Vanillin		X		X	
- Syringaldehyde		X		X	
- Salicylic acid		X		X	
Aromatic Acids					
- Benzoic acids		X		X	
Amine					
- 2,3Diaminonaphthalene	X			X	
Saccharide					
- Levoglucosan	X			X	
Humic Substances					
- SRFA			X		X
- Humic Fluka			X		X
Anions					
- Nitrate		X		X	

Pour estimer la qualité de séparation de ces deux protocoles, des solutions synthétiques (10 µgC), contenant un seul interférent potentiel à la fois, sont injectées dans le système HPLC. Un suivi en UV nous permet de déterminer le rendement d'extraction des composés injectés et de déterminer leur temps de rétention.

Pour tous les composés étudiés, le signal obtenu dans la fraction de collecte des HULIS ne se distingue pas du signal des blancs (injection d'eau Elga®). Pour les deux protocoles étudiés, les composés sont élués avant l'élution des HULIS. Les phénols qui représentent le principal interférent ne présentent pas de nuisance pour ces deux protocoles. Nous pouvons conclure que ces deux

protocoles extraient une fraction HULIS sans interférents majeurs.

4. COMPARAISON A PARTIR D'UNE SERIE D'ECHANTILLONS NATURELS

Comme les acides fulviques ne sont qu'un composé modèle des HULIS, utilisés par défaut, on ne peut se contenter de tests basés sur leur seule utilisation. Nous avons donc complété ces tests par une comparaison entre les deux méthodes choisies sur une série d'échantillons atmosphériques. Comme la structure chimique de la fraction HULIS et donc sa façon d'interagir avec les résines varie en fonction de son mode de formation [Graber et Rudich, 2006], nous avons effectué cette comparaison sur deux séries d'échantillons prélevés sur un même site urbain, en hiver et en été. L'échantillonnage a été effectué dans la ville de Chamonix, dans les Alpes Françaises. Le détail du site et des conditions de prélèvements se trouve dans le Chapitre IV. Les sources anthropogéniques principales y sont le trafic routier, le chauffage résidentiel au bois et quelques activités agricoles.

4.1. Echantillon Hiver : Chamonix

4.1.1. Concentrations atmosphériques

La comparaison quantitative des HULIS extraits par les deux méthodes est présentée dans la figure III.8.

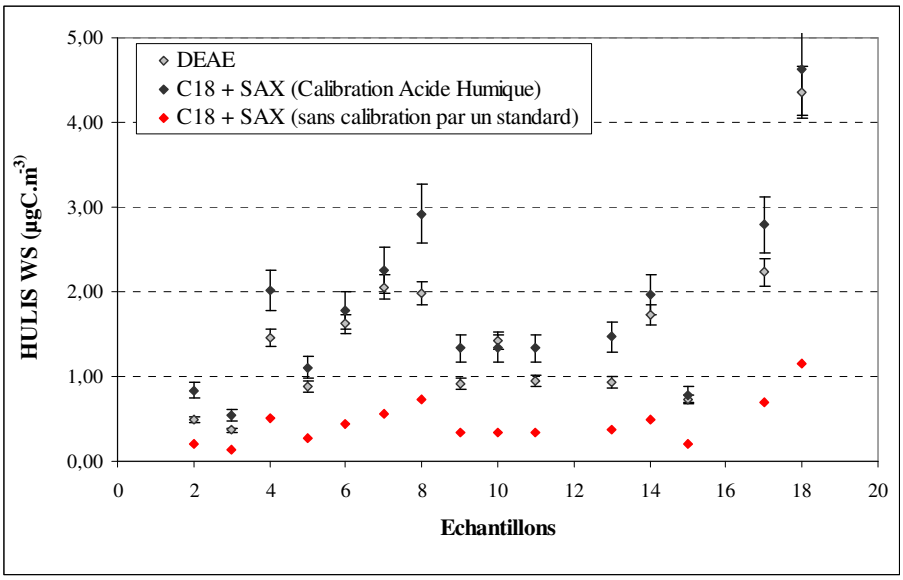


Figure III. 8 : Concentrations atmosphériques des HULIS WS (en µgC.m-3) extraits par la DEAE et la C18+SAX et quantifiés par un analyseur de TOC. Les incertitudes comprennent la déviation standard relative de l'efficacité d'extraction déterminée par le standard SRFA.

Dans nos tests précédents, nous avions mesuré pour la méthode C18 + SAX, des rendements d'extraction variant entre 50 % pour le standard SRFA et 25 % pour le standard HA. Les concentrations d'HULIS proposés sont corrigées par le rendement d'extraction obtenu avec le standard humique [Limbeck et al., 2005 ; Fezcko et al., 2007]. De tels problèmes sont moins perceptibles pour la procédure faisant intervenir la DEAE pour laquelle un bon rendement

d'extraction est observé pour le standard SRFA (93 %). Nous pouvons déduire que les deux protocoles n'extraient pas la même quantité d'HULIS. La DEAE extrait une quantité d'HULIS beaucoup plus importante que la méthode C18 + SAX. La calibration de la méthode C18 + SAX à l'aide du standard HA permet en revanche d'obtenir in fine des valeurs similaires à celles obtenues avec la DEAE.

4.1.2. Spectre UV

Parmi toutes les méthodes utilisées pour la caractérisation des substances humiques, la spectroscopie UV-Visible est la plus fréquemment utilisée. Pour étudier l'impact des deux différentes méthodes d'extraction sur la nature chimique de l'extrait, nous pouvons comparer le spectre des HULIS obtenu après extraction par les deux procédures (figure III.9). Comme précédemment pour les standards humiques, le spectre représente l'absorbance de l'extrait entre 245–590 nm normalisée par la teneur en carbone quantifiée en fin d'extraction. Le spectre des HULIS extrait avec le protocole C18 + SAX présente une absorbance spécifique plus importante à 250 nm et un épaulement vers 350 nm plus prononcé que le spectre des HULIS extrait avec la DEAE. Vu la forte absorption à 250 nm, il peut être conclu que les HULIS extraits sont riches en groupements chromophores tels que les systèmes aromatiques et les systèmes conjugués. L'absorbance spécifique des SRFA à 250 nm augmente fortement après l'extraction avec la méthode C18 + SAX comparativement à la DEAE. Il est clair que les deux extraits d'HULIS obtenus respectivement par chaque méthode ne présentent pas la même composition chimique.

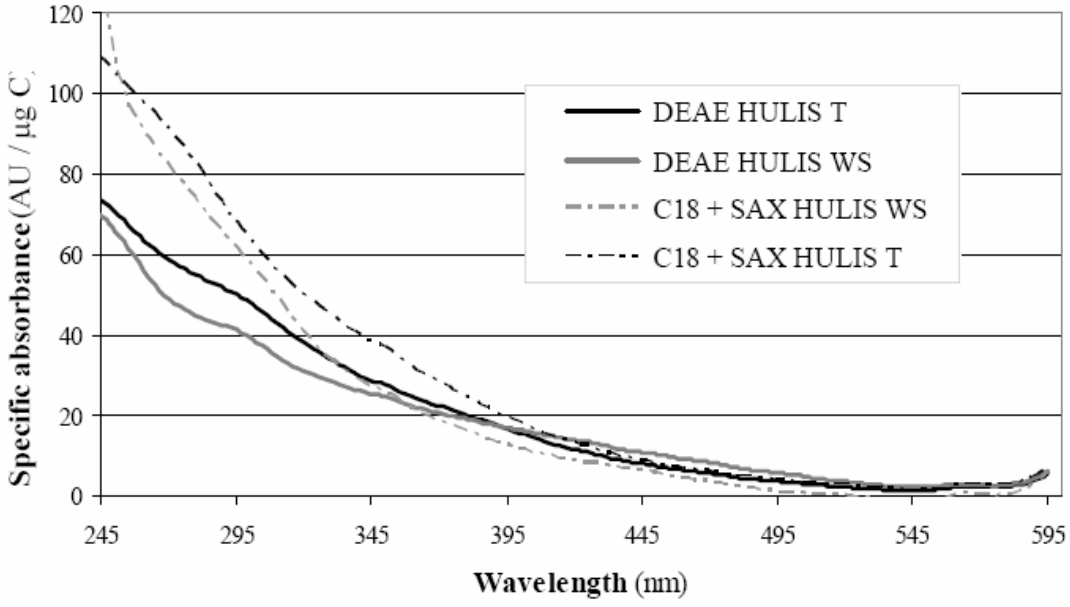


Figure III. 9 : Impact des protocoles d'extraction sur le spectre UV des HULIS. L'absorbance spécifique est définie par une unité arbitraire (AU) d'absorbance normalisée par la quantité de carbone extrait (µgC).

4.2. Echantillon Eté : Chamonix

La comparaison aurait du être établie sur une série d'échantillons atmosphériques collectés sur le même site en été, mais les mauvaises conditions météorologiques ont perturbé le bon déroulement des prélèvements. Les filtres collectés durant toute la campagne sont inexploitables.

4.3. Echantillons été et hiver sur le site d'Aveiro :

Afin d'améliorer la comparaison entre les deux protocoles, quelques filtres de la série CARBOSOL ont pu être obtenus [Legrand et al., 2007]. Les échantillons disponibles proviennent du site d'Aveiro qui se situe au Portugal, site pour lequel l'environnement est considéré comme rural et côtier. Le détail concernant ce site peut être trouvé dans Pio et al. [2007]. Trois échantillons d'hiver (H) et trois échantillons d'été (E) de cette série CARBOSOL ont pu être analysés avec la méthode DEAE. La comparaison quantitative est présentée dans la figure III.10. Cette analyse nous permet de comparer directement nos résultats avec ceux obtenus par Fezcko et al. [2007] et ceux obtenus par Lukacs et al. [2007].

La méthode DEAE extrait une quantité d'HULIS significativement plus importante que celle extraite par la méthode C18 + SAX en été et en hiver. La fraction HULIS extraite par la DEAE est approximativement deux fois plus importante que celle extraite par la méthode C18 + SAX. Comme nous l'avons observé précédemment pour l'étude des standards, la méthode DEAE est moins sélective que la méthode C18 + SAX. Il est important de souligner que les méthodes DEAE et C18 + SAX sont sensiblement plus sélectives que le protocole de Lukacs [Varga et al., 2001] qui extrait la fraction « Brown Carbon ». Des études de quantification supplémentaires sur des aérosols issus de différents environnements apparaissent indispensables pour mieux comprendre et mieux cerner les limitations des deux méthodes étudiées.

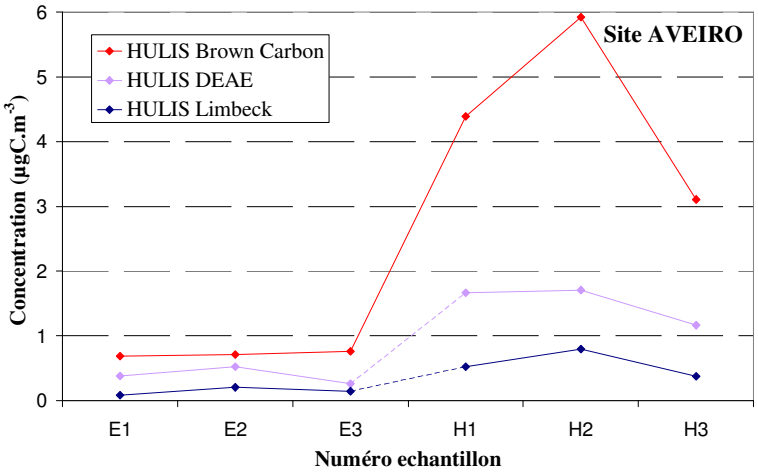


Figure III. 10 : Concentrations atmosphériques des HULIS quantifiés par Fezcko et al. [2007] (HULIS Limbeck), des HULIS quantifiés par nos soins via la méthode DEAE (HULIS DEAE), et du Brown Carbon quantifié par Lukacs et al., [2007].

5. CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre était de comparer les caractéristiques de deux protocoles faisant intervenir des processus de sorption différents, et de sélectionner celui dont les performances sont les plus intéressantes pour la suite de notre étude. Dans ce travail, la différence d'extraction entre les

deux protocoles a pu être considérée sur la base de deux standards humiques et sur la base d'échantillons atmosphériques collectés en hiver et en été sur les sites de Chamonix et d'Aveiro.

Le protocole d'extraction faisant intervenir la DEAE est simple et ne fait intervenir qu'une seule étape, il est sélectif, reproductible et le rendement d'extraction élevé permet une limite de détection de seulement 2 µgC (déterminé avec le standard SRFA). Un des avantages de la procédure employant la DEAE est que l'extraction des HULIS est réalisable sans acidification préalable et que l'extrait basique ou neutre peut être directement appliqué sur la résine. L'atout principal de ce protocole est l'important rendement d'extraction observé pour le standard SRFA. L'inconvénient de cette méthode est la forte force ionique utilisée lors de l'élution des polyacides qui ne facilite pas la quantification. De plus, l'utilisation de méthodes de caractérisation physiques et chimiques sans étape de traitement intermédiaire est rendue difficile par la présence des sels.

Pour un même échantillon, la quantité et la composition chimique diffèrent fortement entre l'extrait de C18 + SAX et l'extrait de DEAE. L'inconvénient principal pour la méthode C18 + SAX est son faible rendement d'extraction. Ce dernier est deux fois moins important que celui obtenu avec la DEAE. Le faible rendement d'extraction rend sa correction à l'aide d'un standard nécessaire. La limite de détection pour la résine C18 + SAX est plus élevée que pour la DEAE, avec une valeur proche de 8µgC pour le SRFA. Les mesures en UV ont montré que la méthode C18 + SAX est plus sélective vis-à-vis des composés qui absorbent en UV, et peut sembler discriminative envers la fraction HULIS elle-même. La méthode DEAE semble peu dénaturer l'échantillon, comme nous l'avons observé pour le standard SRFA. Un avantage que partagent ces deux méthodes est qu'elles ne sont pas sensibles aux interférents majeurs (les phénols). Pour les différentes raisons détaillées précédemment notre choix se porte sur le protocole d'extraction utilisant la résine DEAE.

Cependant, d'autres études de caractérisation seront indispensables pour bien comprendre la différence chimique entre les deux extraits obtenus pour chacun des protocoles testés. Des études de quantification sur une large gamme d'aérosols issus d'environnements différents seront également indispensables pour permettre une meilleure compréhension des limitations de chacune de ces méthodes.

CHAPITRE IV.

Objectifs, Stratégie et Méthodologie

1. OBJECTIFS 81

2. STRATEGIE 81

3. METHODOLOGIE 82

3.1. Site et prélèvement 82

3.1.1. Grenoble suivi annuel 82

3.1.2. Campagnes intensives 83

3.1.3. Variabilité spatiale 84

3.1.4. Prélèvements à l'émission 85

3.1.5. Les filtres atmosphériques et leur préparation 85

3.2. Analyses effectuées au laboratoire 85

3.2.1. Analyse de la fraction HULIS 86

3.2.2. Analyse de la matière carbonée : EC et OC 86

3.2.3. Analyse des espèces ioniques 86

3.2.4. Analyse du carbone organique soluble 87

3.3. Synthèses des échantillons et des analyses effectuées 87

4. CONCLUSION 89

Ce chapitre présente tout d'abord, dans une première partie, les objectifs de la suite de cette thèse puis dans une seconde partie la stratégie expérimentale adoptée pour y parvenir. La méthodologie mise en œuvre est développée dans une troisième partie et regroupe la présentation des sites choisis pour l'étude, la description des conditions d'échantillonnage, le détail et les protocoles des méthodes d'analyse effectuées au sein du laboratoire.

1. OBJECTIFS

La matière carbonée est le constituant majeur de l'aérosol urbain mais elle représente aussi, d'une manière générale, le constituant le moins bien connu de l'aérosol, et nécessite par conséquent une attention particulière. C'est donc dans ce contexte que se situe travail sur son étude, orienté plus particulièrement sur la fraction HULIS.

Les questions fondamentales qui se posent pour améliorer la connaissance sur de la matière organique sont : Quelle est sa distribution spatiale et temporelle ? D'où vient-elle ? Quelles sont ses propriétés physiques, chimiques et optiques ? Le deuxième objectif de cette thèse est de trouver des réponses à ces questions pour cette classe de composés omniprésente dans l'aérosol urbain et qui représente en termes de masse l'une des fractions majeures du carbone organique : Les HULIS.

2. STRATEGIE

- **Quelle est la distribution spatiale et temporelle ?**

Un suivi à long terme constitue l'une des méthodes d'observation de base pour une description et une compréhension des mécanismes généraux guidant les concentrations atmosphériques de ces composés. Dans ce but, un suivi continu sur le site de Grenoble nous permettra de renseigner l'évolution des concentrations de la matière carbonée sur un site urbain. Cette étude sur le long terme est réalisable grâce à une année et demi de valeurs hebdomadaires de concentrations en HULIS, WSOC, OC et EC. Ces prélèvements nous permettront donc d'étudier la variation temporelle de la concentration atmosphérique de la fraction HULIS ainsi que sa relation et sa contribution à la matière carbonée (WSOC, OC et EC).

La grande hétérogénéité de la composition chimique des HULIS oblige à des études spécifiques, et locales. Il peut sembler évident, vu la complexité de la fraction HULIS, que celle-ci ne comporte pas les mêmes espèces suivant le site et la période de l'année. Ainsi, pour évaluer la variabilité géographique nous étudierons la fraction HULIS et la matière carbonée sur différents sites urbains dont les conditions météorologiques et photochimiques sont très différenciées.

- **D'où viennent les HULIS ?**

Les sources et les processus chimiques impliqués dans la formation et la présence des HULIS dans l'aérosol sont peu documentés. Les mécanismes chimiques susceptibles d'être impliqués dans leur formation sont étudiés en laboratoire et seulement peu d'études sur le terrain permettent jusqu'à présent de valider ces différentes hypothèses. Afin de caractériser au mieux les propriétés de la matière carbonée et des HULIS, les analyses ont été effectuées de manière à couvrir plusieurs problématiques. Un certain nombre de mesures complémentaires ont été effectuées, afin de fournir des indicateurs de sources ou de processus (données météorologiques, traceurs moléculaires, polluants atmosphériques réglementés). Ceci doit permettre de nous renseigner sur les sources majeures et les processus de formation de la fraction HULIS en milieu urbain. Le détail des analyses effectuées dans le cadre du suivi continu est présenté dans la partie IV.4. Afin d'interpréter nos jeux de données, nous nous sommes également intéressés aux valeurs moyennes journalières de température, de force moyenne du vent, et de concentration d'ozone. En effet, la température et le vent nous informent en premier lieu sur les conditions de dispersion ou de transport des aérosols. En hiver, il est clair que les émissions par le chauffage individuel et la condensation d'espèces semi volatiles augmentent avec la baisse des températures. Les réactions chimiques et processus photochimiques sont par contre favorisés par les fortes chaleurs, et les réactions de photoxydation sont sensibles aux concentrations d'oxydants atmosphériques.

- **Quelles sont leurs propriétés chimiques ?**

La structure chimique des HULIS est susceptible d'être liée à leurs sources de formation et/ou aux processus de transformation qu'ils subissent dans l'atmosphère. Afin d'étudier la variabilité spatiale et saisonnière de la fraction HULIS sur le plan structural, la mesure du spectre d'absorption des HULIS en UV est effectuée lors de l'extraction des échantillons. Ces données nous permettent d'évaluer de manière qualitative l'aromaticité des HULIS.

3. METHODOLOGIE

3.1. Site et prélèvement

Dans ce contexte, cette étude est menée sur le site urbain de Grenoble et également sur des environnements urbains dont les conditions météorologiques et photochimiques sont très différenciés : Marseille et Toulouse l'été, et Chamonix, Grenoble. Le détail des sites est présenté ci-dessous :

3.1.1. Grenoble suivi annuel

Le site de Grenoble les Frênes est la référence urbaine la plus importante de l'agglomération

grenobloise. C'est la station de fond urbain des Frênes, gérée par l'ASCOPARG, dans le quartier de la Villeneuve à Grenoble. Cette station est un point de référence pour l'évaluation du respect des directives européennes, représentative de l'air respiré par une large population et soumise à diverses sources de pollution. Ce quartier est un de ceux qui connaît la plus forte densité de population de Grenoble (de l'ordre de 8 000 habitants/km2). Le site a été créé en 2001. Le site des Frênes est installé dans une école dans un parc urbain entouré d'immeubles résidentiels au centre de l'agglomération grenobloise. Il bénéficie d'analyses en routine d'O3, NOx, SO2, BTX, particules PM10 et PM2,5, ainsi que de prélèvements réguliers de HAP (un prélèvement de 24h un jour sur trois toute l'année) en phase gazeuse et particulaire, et de métaux lourds en phase particulaire. Les prélèvements sur ce site sont détaillés dans la partie IV.3.1.3.

3.1.2. Campagnes intensives

- Marseille :

La campagne de terrain à Marseille s'est déroulée du 30 Juin 8h00 au 14 Juillet 8h00 sur le site AtmoPACA « 5 avenues ». Localisé au coeur de Marseille (1er arrondissement) dans un jardin public, ce site est soumis à une large gamme de sources de pollution primaire et constitue un site de fond urbain de référence pour AtmoPACA depuis 1995. Les conditions météorologiques rencontrées au cours de la campagne étaient bonnes et conformes à celles rencontrées en Juillet au cours des dernières années (Ensoleillée, Tmoy = 23°C, Tmax = 30°C, Tmin = 17,3°C). Ces prélèvements ont pris place dans le cadre de FORMES.

- Grenoble :

C'est la station de surveillance de la qualité de l'air permanente des Frênes, gérée par ASCOPARG, dans le quartier de la Villeneuve à Grenoble, qui a été choisie pour accueillir cette campagne de mesure hivernale. Le matériel sera installé à proximité de cette station mais sur un lieu dissocié, la station n'étant pas assez spacieuse pour accueillir l'ensemble des dispositifs de mesures et de prélèvements déployés. Il sera donc nécessaire d'installer l'instrumentation sur un espace public, sur la petite place Jean Verlhac dans le quartier sud de la Villeneuve, proche de la station car il est préférable de ne pas trop s'éloigner du lieu de référence. Cette place réunit les conditions de mesures nécessaires (pas d'arbres trop proches, pas d'installations permanentes perturbantes). Ces prélèvements ont pris place dans le cadre de FORMES.

- Chamonix :

La campagne de terrain s'est déroulée du 10 Décembre 20h00 au 19 Décembre 20h00 sur le site du clos de l'ours dans le cadre du programme AOS LEFE-CHAT. Le site de prélèvement est situé dans le centre-ville (6°52'16'' E ; 45°55'26''N ; altitude de 1038m a.s.l.) à environ 10m d'une route. Ce site est situé dans la vallée de Chamonix, cette vallée est longue de 23km. La vallée de Chamonix (Haute Savoie) est enclavée entre le massif du Mont Blanc, très haut et très large, constitué de dômes

comme le Mont Blanc (4807 m) et d'aiguilles comme l'Aiguille Verte (4122 m), et le massif des Aiguilles Rouges culminant à 2965 m. L'altitude du site de prélèvement au fond de la vallée est de 1000m a.s.l. Il n'y a pas d'émission industrielle ou d'incinérateur d'ordures ménagères et les principales sources d'émissions anthropogéniques sont dues au trafic véhiculaire et au chauffage résidentiel (fuel et bois) et quelques activités agricoles. La vallée de Chamonix ne compte qu'environ 15 000 habitants permanents dont 9 830 dans la commune de Chamonix-Mont-Blanc (données 1999, INSEE). Vallée éminemment touristique, sa population augmente d'un facteur de l'ordre de 5 certains mois de l'année. Les sources naturelles des émissions sont limitées aux forêts qui sont principalement composées de conifères à 95% avec des épinettes, mélèzes et sapins [Jaffrezo et al., 2005]. La remise en suspension des particules déposées sur le sol est fortement limitée en hiver à cause de la neige.

- Prélèvements :

Les prélèvements ont été effectués sur des pas de temps de 12h. Les particules PM10 ont été collectées sur des filtres en quartz (Whatman®, 150 mm de diamètre) avec un préleveur haut débit Tisch Andersen fonctionnant à 30 $m^3.h^{-1}$. Les périodes de prélèvements se sont étendues sur 14 jours en juillet 2008 sur le site de Marseille, sur 14 jours en janvier 2009 sur le site de Grenoble, et sur 7 jours en décembre 2007 sur le site de Chamonix. La période exacte de prélèvement et le nombre d'échantillons collectés sont reportés dans le tableau IV.1.

3.1.3. Variabilité spatiale

Les aérosols ont été collectés dans les différents sites de fond urbains de 4 grandes villes françaises : Grenoble (suivi annuel) (partie IV.3.1.1.), Toulouse, Strasbourg, et Paris. A Strasbourg, le site de prélèvement instrumenté a été retenu de décembre 2006 à mars 2007 et se situe à Geispolsheim en zone pavillonnaire périurbaine pour laquelle la part du chauffage au bois est importante et où le trafic est modéré. A Paris, la station de surveillance se situe au niveau de la station de fond de Gennevilliers, appartenant au réseau AIRPARIF.

Les échantillons sont collectés sur des filtres en fibres de quartz (150 mm diameter, Whatman, Q-MA). Le collecteur utilisé est un préleveur Digitel DA-80 haut débit qui permet la capture automatique des particules. Les particules de diamètre supérieur à 10 µm, sont impactées sur de la graisse de silicone et sont éliminées. Les particules restantes (PM10) suivent le flux d'air et sont collectées sur le filtre. Le débit a été programmé à 30 m^3/h. Les modalités de prélèvement sont basées sur les recommandations du LCSQA (Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air). L'échantillonnage des aérosols lors de ces suivis a donc été effectué sur filtre en quartz, à l'aide d'un préleveur automatique, et sur un pas de temps de 24h (un filtre par jour, de minuit à minuit).

L'échantillonnage sur le site de Grenoble est effectué un jour sur 3 à 6 selon les périodes, sur le site de Strasbourg un jour sur 5, sur le site de Paris un jour sur 3 et à Toulouse avec un échantillonnage d'un jour sur six pendant quatre mois.

3.1.4. Prélèvements à l'émission

- Tunnel :

Les mesures ont été menées dans un tunnel dans la ville de Marseille. Le tunnel est de 2455 m de long et est constitué de deux voies dans le même sens de circulation. Le site de mesure était situé à 200 m d'une sortie du tunnel et à 3 m du trafic véhiculaire. Dans le tunnel, la vitesse est limitée à 50km/h. Les poids lourds (plus de 3,5 tonnes) sont interdits à la circulation et le trafic est donc constitué de véhicules légers (voitures, motos). Le trafic comprend entre 20 000 et 25 000 véhicules par jour. Aucun embouteillage ne s'est produit pendant l'échantillonnage. Les véhicules français comprenaient en moyenne 49% des véhicules diesel à la date de l'étude. Le détail de l'étude est présenté dans les travaux de El Haddad et al., [2009]. Les prélèvements ont été effectués avec un préleveur haut volume (DA-80 Digitel) fonctionnant à $30 m^3.h^{-1}$. L'échantillonnage a eut lieu de 7 h le matin à 20h le soir (heures locales). Juste avant l'analyse des composites ont été préparés, 2 pour les PM2.5 et 2 pour les PM10.

- Feux de jardin :

Les prélèvements ont été effectués à proximité d'un feu constitué de branchages, feuilles mortes et autres débris végétaux. Des prélèvements bas débit à tête PM10 et PM2.5 ont été employés.

3.1.5. Les filtres atmosphériques et leur préparation

Les filtres utilisés sont des filtres Whatman® en quartz de type QMA (diamètre de 47 mm ; efficacité de collecte >99,999% pour les particules de 0,3 µm). Les filtres inorganiques permettent l'analyse de la matière organique et de la fraction ionique de l'aérosol. Les filtres sont systématiquement décontaminés préalablement au laboratoire, avant utilisation sur le terrain. Ils sont passés 2h au four à 600°C pour éliminer la matière carbonée. Ces filtres sont ensuite stockés, jusqu'à utilisation, en groupe dans des flacons en verre propres et étanches à température ambiante. Certains filtres n'ont pas été exposés au débit du préleveur, ils ont subi le même protocole que les autres filtres mais ne sont pas passés dans la chambre d'aspiration. Ces filtres constituent des témoins ce sont des « blancs ».

3.2. Analyses effectuées au laboratoire

Plusieurs analyses ont été effectuées à partir de chaque échantillon recueilli. Les filtres collectés, présentant une grande homogénéité, peuvent être analysés de la façon suivante. L'analyse de EC et OC, est d'abord effectuée, en prélevant un poinçon de 1,5 cm^2 sur chaque filtre. Ensuite, un autre poinçon compris entre 3 et 22,5 cm^2 de surface a été prélevé pour l'extraction aqueuse du filtre. Le filtrat aqueux recueilli est réparti en vue des quatre mesures suivantes : HULIS, WSOC, les espèces ioniques et le lévoglucosan. L'analyse à partir d'un même filtrat permet d'obtenir une meilleure représentativité de la distribution des espèces solubles présentes dans la particule. Le tableau IV.,

présenté dans la partie IV.3.4 suivante donne le nombre d'échantillons analysés selon chaque méthode pour chacun des sites.

3.2.1. Analyse de la fraction HULIS

La fraction du filtrat réservée pour la détermination des HULIS, est introduite sur une résine échangeuse d'anions (GE Healthcare®, HiTrapTM DEAE FF, 0.7 cm ID x 2.5 cm length) sans traitement via une boucle d'injection de 1 ou 2.5 mL selon la concentration de l'échantillon. Après chargement de la résine, la résine est lavée avec 12 mL d'une solution basique NaOH (J. T. Baker®, pro analysis) à 0.04 M afin d'éliminer les composés neutres, les bases hydrophobes, les anions inorganiques et les acides mono et diacides. La fraction HULIS est définie techniquement comme la fraction polyacide, elle est éluée en utilisant 4 mL d'une solution à forte force ionique de NaCl Normapur® (0.1 M). Un flux constant de 1.0 $mL.min^{-1}$ est conservé durant tout le protocole. La mesure du spectre d'absorption dans le domaine UV-Visible est mesurée en ligne à la sortie du système d'extraction par un détecteur à barrettes de diode (Dionex UV-VIS 340U) enregistrant dans la plage de 220-550 nm. La fraction HULIS collectée manuellement et ensuite directement analysée avec le même analyseur utilisé pour la quantification du WSOC. Le détail du protocole d'extraction est présenté dans la partie III.1.1. Le fonctionnement de l'analyseur, et la procédure spécifique employée pour la quantification de la fraction HULIS sont présentés en annexe C. La totalité de ces analyses a été effectuée au LGGE, à Grenoble.

3.2.2. Analyse de la matière carbonée : EC et OC

Les analyses de la matière carbonée particulaire ont été effectuées avant toute autre analyse afin de déterminer en amont la quantité de matière sur chaque filtre pour définir les dilutions potentielles à effectuer pour les analyses suivantes et organiser l'ordre de passage des échantillons (du moins concentré au plus concentré). Cela permet également de limiter les contaminations potentielles pour la matière organique. Ces analyses ont été effectuées sur un appareillage Sunset Lab selon une méthode thermo-optique par transmission décrite par Birch and Cary [1996] (voir Annexe C). Le programme de température utilisée est le programme ESAAR 2 décrit par Cavalli et al. [2009]. La totalité de ces analyses a été effectuée à Grenoble, au LGGE.

3.2.3. Analyse des espèces ioniques

L'analyse de la fraction ionique particulaire se fait par chromatographie ionique en phase aqueuse, avec des chromatographes Dionex DX100 (analyse des cations) et DX500 (analyse des anions). La technique utilisée dans le cadre de ce travail a été décrite par Jaffrezo et al. [1998] et Ricard et al. [2002], et est rappelée en annexe C. Les espèces sont solubilisées via une extraction du filtre atmosphérique dans de l'eau Elga®. Les espèces inorganiques quantifiées dans les extraits de filtres sont les ions chlorure, nitrite, nitrate, sulfate, ammonium, potassium, magnésium et calcium. Les espèces organiques quantifiées sont les anions oxalate, glutarate, succinate, malate, malonate. Le sodium n'est pas quantifié car les filtres quartz possèdent même après conditionnement, une teneur

en sodium non négligeable dans les blancs. La totalité de ces analyses a été effectuée au laboratoire LGGE à Grenoble.

3.2.4. Analyse du carbone organique soluble

Une partie de la fraction de carbone soluble a été analysée dans nos échantillons avec un analyseur commercial de Carbone Organique Total, Modèle 700 TOC (OI Analytical). La méthode utilisée est une variante de la méthode chimique de Menzel et Vaccaro [1964]. Elle est basée sur le principe de l'oxydation chimique de la matière organique de l'échantillon en CO_2 et de sa détection par infra-rouge. Les analyses ont été effectuées à Grenoble, au LGGE. La mise en route, les tests de répétitivité, l'étalonnage de l'appareil ont fait l'objet d'un rapport de DUT chimie analytique [Delaval, 2004], et sont détaillés dans les travaux de la thèse de Aymoz [2006].

Dû au changement de l'appareil, la suite de la série d'échantillons a été analysée avec un analyseur commercial de Carbone Organique Total, Modèle Shimadzu TOC-$V_{CPH/CPN}$. La méthode est basée sur l'oxydation de la matière organique par combustion de celle-ci sous flux d'oxygène et catalysée par la présence de platine. Le CO_2 formé par combustion du carbone organique est mesuré par un détecteur infra-rouge non dispersif.

Le détail du fonctionnement des deux analyseurs est présenté en annexe C ainsi que les protocoles d'utilisation respectifs.

3.3. Synthèses des échantillons et des analyses effectuées

Les fractions EC, OC, WSOC et les HULIS ont été déterminées pour l'ensemble des échantillons. Les analyses par chromatographie ionique des ions inorganiques et de l'oxalate couvrent également la totalité des suivis. En revanche des problèmes de sensibilité chromatographique ont limités la quantification des diacides suivant : l'acide malonique, malique et glutarique sur les échantillons de Grenoble et Marseille. Une partie des filtres a été de nouveau analysée en chromatographie ionique pour la quantification des diacides manquant, l'analyse des échantillons de Marseille et la fin de la série de Grenoble reste à terminer. Le tableau suivant présente le nombre d'échantillons analysés selon chaque série d'espèce et pour chaque campagne. Aucun regroupement d'échantillons n'a été effectué.

Tableau IV. 1 : Récapitulatif des différentes analyses effectuées.

IC : chromatographie ionque (**CI** : composés inorganiques ; **CO** : composés organiques) **/ OI :** Modèle 700 TOC (OI Analytical) ; **Shi :** Analytical Modèle Shimadzu TOC-$V_{CPH/CPN}$ / n correspond au nombre d'échantillons.

	n	Période	Pas de temps	EC/OC	WSOC		HULIS	IC		Levoglucosan	Blanc
					OI	Shi		CI	CO		
Prélèvement 24h											
Grenoble	114	04/03/08 - 15/04/09	24h (0h-0h)	114	--	113	113	114	60	114	10
Toulouse	18	02/06/08 - 12/09/08	24h (0h-0h)	18	--	18	18	18	16	18	2
Strasbourg	16	09/12/06 - 11/03/07	24h (0h-0h)	16	16	--	16	16	--	--	2
Paris	16	24/01/06 - 19/03/07	24h (0h-0h)	16	16	--	16	16	--	--	2
Lille	10	29/12/06 - 15/03/07	24h (0h-0h)	10	10	--	10	10	--	--	2
Prélèvement 12h											
Grenoble	30	15/01/09 - 29/01/09	12h (8h-20h)	30	--	30	30	30	30	30	4
Marseille	28	01/07/08 - 14/07/08	12h (5h-17h)	28	28	--	28	28	ad	28	4
Chamonix	18	10/12/07 – 19/12/07	12h (8h-20h)	16	16	--	16	ad	ad	16	3
A l'émission											
Feu de jardin	3			3	3	3	3	3	3	3	0
Tunnel	4			4	4	4	4	4	4	4	2

4. CONCLUSION

Nous avons décrit dans ce chapitre les sites de mesure, les protocoles d'échantillonnage, les techniques d'analyse, et les caractéristiques des séries collectées.

Notons que la diversité des analyses effectuées, même si elles ne sont pas totalement achevées, est satisfaisante au regard des objectifs de ce travail, en ce sens qu'elle permet une caractérisation de la fraction carbonée en milieu urbain, et tout particulièrement de sa fraction HULIS.

Le chapitre V a donc pour but de décrire les caractéristiques globales des concentrations en EC, OC et WSOC sur les différents sites. Il a également pour but de renseigner sur les différentes sources influentes et leur évolution dans le temps à partir de l'étude de la matière carbonée en liaison avec des indicateurs de sources ou de processus. Le chapitre VI ira dans la continuité du chapitre V avec l'étude plus spécifique de la fraction HULIS. Cette étude à pour but d'étudier la variabilité spatiale et temporelle de la concentration des HULIS, ainsi que sa contribution à la matière organique sur différents sites urbains. Les sources majeures et les processus de formation responsables de la présence des HULIS dans l'aérosol urbain sont étudiés sur des sites dont les conditions météorologiques et photochimiques sont très différenciées. Les concentrations atmosphériques des différentes espèces étudiées dans les chapitres suivant sont des concentrations journalières (y compris pour le site de Grenoble et de Marseille pour lesquels les concentrations ont du être moyennées).

CHAPITRE V.

Validation du jeu de données : les sources du carbone

1. VARIATION SAISONNIERE DES CONCENTRATIONS DE EC, OC ET WSOC 93
   1.1. Evolutions des concentrations en EC, OC et WSOC 94
   1.2. Contribution de WSOC à OC 98

2. ETUDE DES SOURCES 101
   2.1. Influence des conditions météorologiques 101
   2.2. EC traceur des émissions primaires 103
   2.3. Indicateur photochimique : l'ozone 106
      2.3.1. Influence du vent 106
      2.3.2. L'ozone comme indicateur photochimique 107
   2.4. Influence des sources de combustion de biomasse 108
      2.4.1. Traceurs de combustion en fonction du vent et de la température 108
      2.4.2. Lévoglucosan 109
      2.4.3. Potassium 111

3. ESTIMATION APPROXIMATIVE DE L'INFLUENCE DES SOURCES 114
   3.1. Contribution du carbone issu de la combustion de biomasse à OC 114
   3.2. Contribution de OC Primaire et Secondaire 115

4. SYNTHESE SUR LES SOURCES 117

Les HULIS faisant partie intégrante du carbone organique, nous nous efforçons dans ce chapitre de décrire les caractéristiques globales de la matière organique sur les différents sites d'étude. La première partie (V.1) est dédiée à l'étude des concentrations de EC, OC et WSOC mesurées dans les particules PM10 sur le site de Grenoble lors du suivi annuel, ainsi que sur les sites de Chamonix, Marseille et Toulouse. Dans une seconde partie (V.2), nous analysons l'évolution des concentrations du WSOC et de OC en fonction d'un certain nombre de données servant d'indicateurs de sources ou de processus (données météorologiques, traceurs moléculaires, polluants atmosphériques réglementés). La fraction secondaire de OC et la fraction de OC générée par la combustion de biomasse sont estimées dans la partie V.3 afin d'évaluer de façon approximative les influences respectives de ces deux sources sur les concentrations de carbone organique pour les différents sites urbains. Dans une dernière partie une synthèse des principaux résultats est proposée.

1. VARIATION SAISONNIERE DES CONCENTRATIONS DE EC, OC ET WSOC

La fraction carbonée est un composant principal de l'aérosol atmosphérique sur les zones influencées par les émissions anthropiques. Le carbone particulaire est composé d'un mélange complexe de substances généralement scindé en deux classes : le carbone organique (OC) et le carbone élémentaire (EC). Le carbone élémentaire de par sa structure graphitique et non fonctionnalisée représente la fraction la plus réfractaire de la matière organique. EC est émis directement dans l'atmosphère lors de processus de combustion incomplète (combustion de biomasse et de fuel fossile). Le carbone organique peut être simplement défini comme la fraction de la particule regroupant tous les composés organiques fonctionnalisés incluant des structures acides, aromatiques, aliphatiques dont l'origine peut être primaire (directement émis dans l'atmosphère) ou secondaire (résultant de réactions ayant lieu dans l'atmosphère). Le carbone organique secondaire est formé in situ par condensation ou nucléation des produits de dégradation photochimique des composés volatils (COV). La formation de carbone organique secondaire est fortement influencée par les conditions atmosphériques : la température, la radiation globale, et la présence d'oxydants. Duan et al. [2005] rapporte qu'un vent faible et une humidité relative importante sont des conditions favorables à la formation d'aérosols secondaires. Volkamer et al. [2006] montrent que les mécanismes qui mènent à la formation des SOA (aérosol organique secondaire) peuvent être importants et très rapides dans l'atmosphère urbaine. Les mécanismes d'oxydation photochimique responsables de la condensation des composés organiques dans la phase particulaire mais également du vieillissement de la matière carbonée mènent à la formation d'espèces de nature hydrophile [Decesari et al., 2002 ; Moretti et al., 2008]. Ainsi, le WSOC (carbone organique soluble dans l'eau) est considéré comme principalement issu de processus secondaires dans les environnements urbains lorsqu'il n'y a pas d'émissions dues à la combustion de biomasse. En revanche, les émissions primaires de la combustion de carbone fossile sont considérées comme étant principalement des composés insolubles dans l'eau. Les mécanismes de formation de SOA restent encore peu connus et leur estimation quantitative est difficile [Volkamer et al., 2006].

Bien que les sources majeures de OC et EC soient bien documentées dans la littérature pour les sites urbains (combustion de bois et de fuel, émissions particulaires provenant des véhicules et des industries, chimie secondaire), la dominance de certaines sources dépend de la zone et de la période d'étude. L'objectif de cette première partie est donc de décrire succinctement les caractéristiques globales des concentrations en EC (partie V.1.1.1), OC (partie V.1.1.2) et WSOC (partie V.1.1.3) et leurs évolutions saisonnières respectives sur les différents sites d'étude. La contribution du WSOC à OC est également explorée dans la partie V.1.1.3.

1.1. Evolutions des concentrations en EC, OC et WSOC

1.1.1. EC

A l'échelle locale, EC est essentiellement une fraction anthropique primaire, et il existe une très forte dépendance entre sa concentration et la proximité des sources de pollution en milieu urbain. Les milieux urbains sont généralement caractérisés par des concentrations de 1 à 20 µgC.m^{-3}. La figure V.1 montre les variations journalières de EC mesurées dans les différents sites urbains. On retrouve sur ce graphique le cycle saisonnier de EC sur le site de Grenoble. Celui-ci présente des concentrations faibles de l'ordre de 1 µgC.m^{-3} pendant les mois chauds, et plus élevées les mois d'hiver les plus froids, atteignant jusqu'à 7 µgC.m^{-3} à Grenoble. Les concentrations les plus fortes sont observées à Chamonix et peuvent atteindre environ 10 µgC.m^{-3}. Les concentrations moyennes, minimales et maximales de EC pour chaque site sont répertoriées dans le tableau V.1. La technique de quantification de la fraction EC est décrite dans l'annexe C.

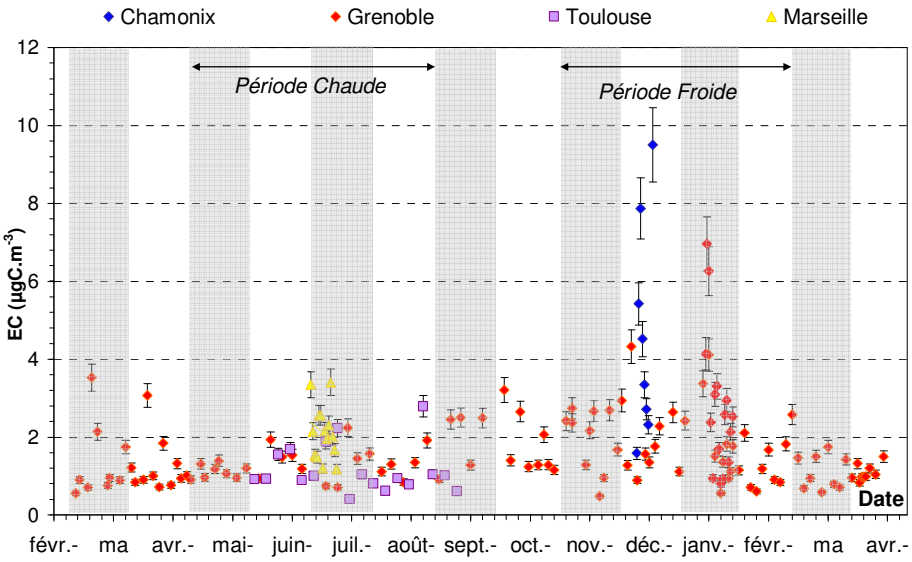


Figure V. 1 : Evolution saisonnière de la concentration atmosphérique de EC (µgC.m^{-3}) sur les différents sites d'étude. Les barres d'erreur représentent l'incertitude sur la mesure. Période chaude = (mai-juin-juillet-août). Période Froide = (novembre-décembre-janvier-février).

1.1.2. OC

La fraction OC possède une multitude de sources, celles-ci sont de nature anthropique secondaire et primaire (combustion de bois, de pétrole, d'ordures ménagères, cuisson des viandes), et biogéniques primaire et secondaires. La technique de quantification de la fraction OC est décrite dans l'annexe C.

La figure V.2 montrent les variations journalières de OC. La variation saisonnière est tout aussi marquée que pour EC. Les concentrations en OC les plus faibles sont observées en été sur les sites de Toulouse et de Grenoble. Les valeurs minimales de l'ordre de 2 µgC.m^{-3} sont observées sur une large période couvrant les mois d'avril à mi-septembre. A Marseille, la concentration en OC est plus importante comparativement aux autres sites durant la période estivale avec une concentration moyenne de 4.3 µgC.m^{-3}. En hiver, la variabilité des mesures et les concentrations augmentent davantage, et celles-ci peuvent atteindre des valeurs maximales de 16 µgC.m^{-3} à Chamonix et de 20 µgC.m^{-3} à Grenoble.

Les concentrations moyennes, minimales et maximales de OC sont présentées dans le tableau V.1.

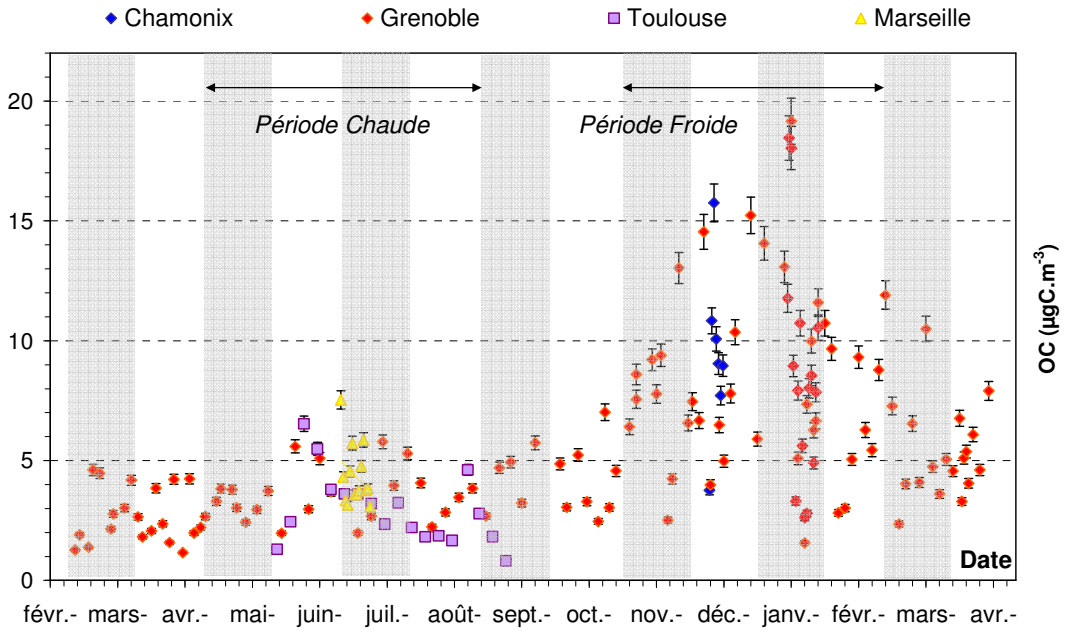


Figure V. 2 : Evolution saisonnière de la concentration atmosphérique de OC (µgC.m^{-3}) sur les différents sites d'étude. Les barres d'erreur représentent l'incertitude sur la mesure. Période chaude = (mai-juin-juillet-août). Période Froide = (novembre-décembre-janvier-février).

Tableau V. 1 : Concentration moyenne et écart-type de OC et EC en µgC.m^{-3} ainsi que les concentrations minimales et maximales pour chaque site. *n* représente le nombre d'échantillons utilisés pour déterminer les valeurs présentées.

Site de prélèvement	*n*	*OC (µgC.*m^{-3})		*EC (µgC.*m^{-3})	
		moyenne	*min - max*	*moyenne*	*min - max*
Eté					
Grenoble	21	3.53 ± 1.09	1.97 – 5.78	1.27 ± 0.39	0.71 – 2.25
Marseille	28	4.35 ± 1.26	3.09 –7.54	2.11 ± 0.70	1.18 – 3.41
Toulouse	16	3.16 ± 1.44	1.29 – 6.54	1.22 ± 0.64	0.41 – 2.79
Hiver					
Grenoble	60	8.30 ± 4.08	1.57–19.16	2.07 ± 1.30	0.48 – 6.96
Chamonix	8	13.10 ± 10.85	7.72 –36.64	4.66 ± 2.80	2.32 – 9.50
Mi Saison					
Grenoble	51	4.01 ± 1.89	1.16 –10.49	1.36 ± 0.71	0.55 – 3.52

1.1.3. WSOC

Le but est maintenant de décrire les caractéristiques générales et l'évolution de WSOC, d'apporter quelques éléments sur ces sources, et d'évaluer sa contribution à OC. La technique d'extraction de la fraction soluble employée et le mode opératoire permettant la quantification de cette fraction sont décrits dans l'annexe C.

Les concentrations en WSOC suivent la même tendance que OC sur les différents sites, les valeurs minimales de WSOC, de l'ordre de 1 µgC.m^{-3}, sont observées sur une large période couvrant les mois de mars à fin septembre. Egalement observée en hiver pour la fraction OC, la variabilité des concentrations de WSOC augmente durant la période hivernale pouvant atteindre pour la période la plus froide des valeurs maximales de 12 µgC.m^{-3} à Grenoble et 18 µgC.m^{-3} à Chamonix.

Les concentrations moyennes de WSOC et leurs contributions moyennes à OC sont présentées dans le tableau V.2. Trois suivis annuel ont été menés (tableau V.3), permettant l'étude du WSOC : à Chamonix dans les Alpes [Jaffrezo et al., 2005], dans la vallée du Pô en Italie [Decesari et al., 2001] et sur un site de fond urbain [Timonen et al., 2008b]. Le cycle saisonnier est cohérent avec celui observé dans la vallée du Pô, site rural pollué [Decesari et al., 2001] dont les concentrations varient de 1.4 µgC.m^{-3} en été jusqu'à 7.1 µgC.m^{-3} en hiver. Le suivi effectué à Chamonix présente une concentration moyenne beaucoup plus importante en été de 5.6 ± 1 µgC.m^{-3} comparativement aux valeurs obtenues sur nos sites urbains. En hiver une concentration moyenne de 8.8 ± 3.1 µgC.m^{-3} est observée, cette valeur est similaire à celle obtenue durant notre campagne sur ce même site et sur le site de Grenoble.

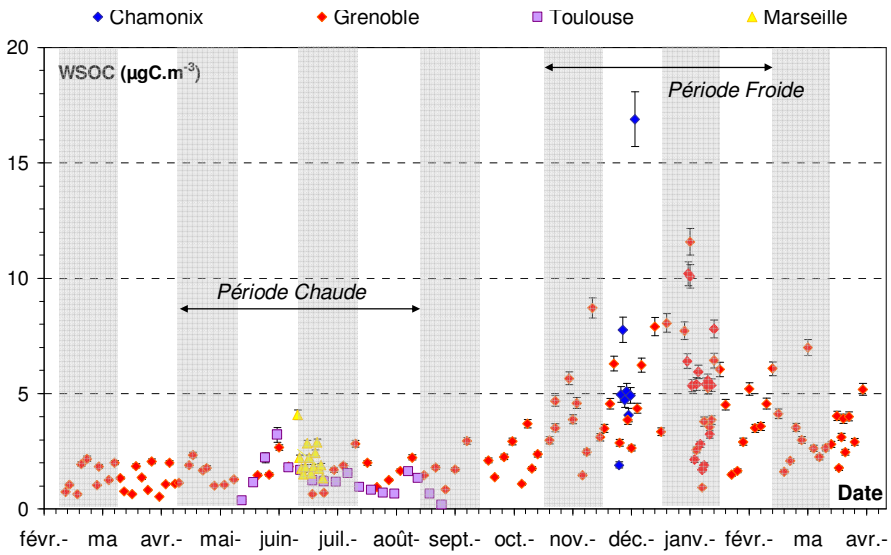


Figure V. 3 : Evolution annuelle de la concentration atmosphérique de WSOC (µgC.m^{-3}) sur les différents sites d'étude. Les barres d'erreur représentent l'incertitude sur la mesure. Période chaude = (mai-juin-juillet-août). Période Froide = (novembre-décembre-janvier-février).

Tableau V. 2 : Concentration moyenne et écart type, concentrations minimales et maximales de OC et EC en µgC. m^{-3} pour chaque site. ***n*** **représente le nombre d'échantillons utilisés pour déterminer les valeurs présentées.**

Site de prélèvement	*n*	*WSOC (µgC.m^{-3})*		*WSOC/OC (%)*	
		moyenne	*min - max*	*moyenne*	*min - max*
Eté					
Grenoble	21	1.61 ± 0.59	0.64 - 2.82	47.6 ± 8.3	32.6 - 61.0
Marseille	28	4.35 ± 1.26	3.09 - 7.54	49.6 ± 5.6	40.5 - 63.1
Toulouse	16	1.36 ± 0.69	0.37 - 3.22	42.7 ± 7.7	28.8 - 58.6
Hiver					
Grenoble	60	5.29 ± 2.67	1.69 – 10.19	62.50 ± 6.9	49.8 - 73.9
Chamonix	8	6.29 ± 4.57	4.06 - 16.89	50.0 ± 4.45	43.7 - 56.4
Mi Saison					
Grenoble	51	2.19 ± 1.27	0.54 - 6.99	53.7 ± 9.1	31.3 - 73.3
A l'émission					
Feu de jardin	3			67.3 ± 10.6	
Emissions véhiculaire	4			21.0 ± 3.6	

Tableau V. 3 : Concentration moyenne de WSOC en µgC.m^{-3} ainsi que la contribution de WSOC à OC (%) pour différentes études de la littérature.

Site de prélèvement	*Taille PM*	*Période*	*WSOC (µgC.m-3)*	*WSOC/OC*	*Référence*
Helsinki (Fond Urbain)	PM 1	Eté	/	70 ± 9	Timonen et al., [2008a,b]
		Hiver	/	46 ± 9	
Saint Louis (Urbain)	PM 2.5	Juin	2.87 ± 1.41	64 ± 13	Sullivan et al., [2004]
		Août	2.40 ± 0.78	61 ± 16	
		Octobre	1.33 ± 0.75	31 ± 11	
St Louis (Urbain)	PM 2.5	Hiver (Mars)	/	56 ± 18	Sullivan et al., [2006]
Atlanta (Urbain)		Eté (Juin)	1.98 ± 1.00	58 ± 14	
Amsterdam (Urbain)	PM 2.5	Eté	1.0±0.6	34	Viana et al., [2007]
		Hiver	1.9 ± 1.5	34	
Barcelone (Urbain)		Eté	1.6 ± 0.7	43	
		Hiver	21 ± 0.8	33	
Gent (Urbain)		Eté	1.0 ± 0.4	42	
		Hiver	2.3 ± 2.2	40	
Budapest (Urbain)	PM10	Avril-Mai	1.60 µg.m-3	32 ± 8	Salma et al., [2007]
Barcelone (Centre urbain)	PM10	Hiver		33	Viana et al., [2007]
		Eté		47	
Bord de route	PM10	Hiver	3.9 ± 0.6	32.8 ± 6.2	Ho et al. [2006]
		Eté	2.4 ± 0.2	22.6 ± 6.5	
Urbain résidentiel	PM10	Hiver	3.7 ± 1.1	39.3 ± 7.4	
		Eté	2.3 ± 0.9	32.7 ± 7.6	
Fond Urbain	PM10	Hiver	3.1 ± 0.7	53.1 ± 5.7	
		Eté	1.2 ± 0.3	62.6 ± 7.7	
Bord de route, Paris	PM10	Eté	4.4	12.5 ± 5	Ruellan et Cachier, [2001]
Chamonix (Urbain)	PM10	Eté	5.6 ± 1.0	75.9 ± 5.9	Jaffrezo et al., [2005]
		Hiver	8.8 ± 3.1	54.5 ± 6	

1.2. Contribution de WSOC à OC

Les composés secondaires sont solubles dans l'eau car ils sont riches en groupements fonctionnels polaires (groupements carboxyliques, carbonyles, sulfates, nitrates, ...) produits dans l'atmosphère par les réactions d'oxydation [Saxena and Hildemann, 1996 ; Moretti et al., 2008]. Le OC secondaire formé peut ainsi être considéré comme partie intégrante du WSOC total. A priori, on peut donc s'attendre à observer une solubilité plus grande des espèces en été qu'en hiver, du fait de la production de composés secondaires favorisée par l'activité photochimique à cette période de l'année. En effet, le suivi annuel de la contribution de WSOC à OC effectué à Chamonix sur des PM10, montre des contributions de WSOC pouvant atteindre 75% de OC en été ; en hiver un minimum bien prononcé est cependant observé avec des contributions pouvant être inférieures à 50% [Jaffrezo et al., 2005b]. Un

suivi annuel effectué sur les PM1 sur un site de fond urbain présente une variation similaire du rapport avec des valeurs variant de 46% en hiver à 70% en été [Timonen et al., 2008a,b]. La saisonnalité du rapport WSOC/OC pour le suivi annuel effectué dans la vallée du Pô, zone polluée, sur des PM2.5 est en revanche moins prononcée, mais présente la même tendance; la contribution de WSOC par rapport à OC varie de 50% en été à 47% en hiver [Decesari et al., 2001]. Ces suivis annuels présentent une contribution de WSOC par rapport à OC maximale en été et minimale en hiver ce qui n'est pas le cas de notre observation sur le site de Grenoble où la contribution de WSOC à OC est de 50% en été puis augmente jusqu'à 60% en hiver (Figure V.4). Notre observation montre ainsi une saisonnalité différente du ratio WSOC/OC sur ce site urbain par rapport aux autres sites de la littérature évoqués précédemment.

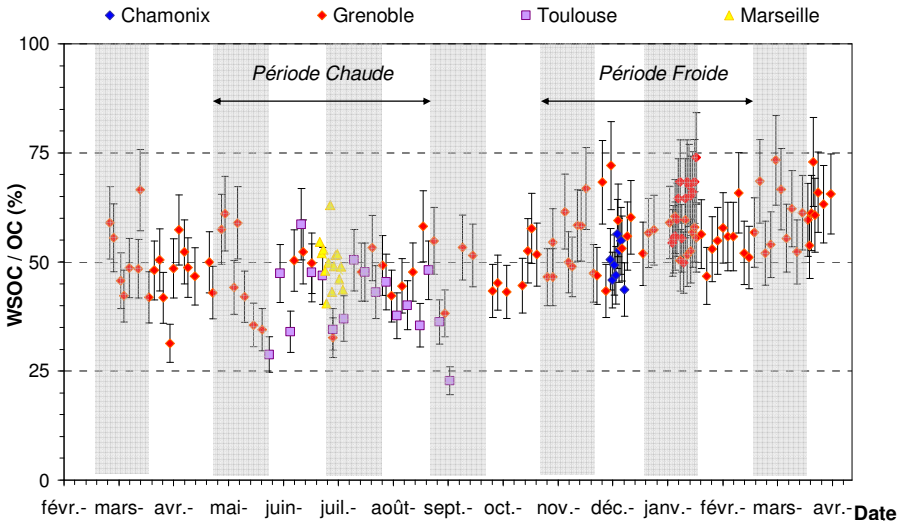


Figure V. 4 : Evolution annuelle de la contribution du WSOC au OC en pourcentage (%) sur les différents sites d'étude. Les barres d'erreur représentent l'incertitude sur la mesure. Période chaude = (mai-juin-juillet-août). Période Froide = (novembre-décembre-janvier-février).

Les sites de fonds urbains (Vallée du Pô, banlieue de Helsinki) présentés précédemment montrent une proportion de WSOC plus importante en été, probablement dû à la forte contribution de SOA. En revanche, un suivi sur trois autres villes européennes présente pour la période hivernale et estivale des ratio compris entre 34 et 40% [Viana et al., 2007], tandis que des valeurs plus faibles sont observées pour d'autres sites urbains fortement influencés par le trafic routier [Ruellan and Cachier, 2001]. Les ratios WSOC/OC les plus faibles sont observés sur les sites fortement touchés par la source véhiculaire (Tableau V.3). Cette observation peut être due à la combinaison de deux facteurs : d'une part à la présence de particules « fraîchement » émise, et d'autre part à la spécificité de la source véhiculaire qui émet des particules pauvres en espèces solubles. En effet, plusieurs études en tunnel montrent que les émissions véhiculaires de OC sont très peu solubles avec des contributions de WSOC à OC inférieures à 20% [Salma et al., 2001] (Tableau V.3). La durée de vie d'un aérosol est en moyenne d'une semaine, période durant laquelle les aérosols organiques primaires sont susceptibles, via des processus photochimiques, de réagir avec des oxydants gazeux (O_3, OH, NO_3) et de générer des groupements tels que les groupements carboxyliques et alcools qui augmentent leur solubilité [Saxena and Hildemann, 1996]. Par conséquent, on peut en déduire que les particules prélevées à proximité d'une source véhiculaire, n'ont pas eu le temps de subir suffisamment de réactions photochimiques

pour voir leur caractère hydrophile augmenter. Les résultats présentés par Ho et al. [2006] (Tableau V.3) montrent que la contribution de WSOC à OC augmente fortement en été, lorsque l'on s'éloigne d'un site fortement influencé par une source véhiculaire vers un site de fond urbain.

Les valeurs obtenues par Viana et al. [2007] et celles par Ho et al. [2006] sur des PM10 sont cohérentes avec celles que nous avons observées sur les sites urbains de Grenoble et Toulouse durant la période estivale. Une moyenne de 50% est trouvée pour Marseille. Cette valeur est légèrement supérieure à celles trouvées sur les autres sites urbains en été, ce qui laisse supposer que le site de Marseille est moins soumis à la source véhiculaire et/ou que les conditions d'oxydation sont optimales. Sur les sites urbains de Toulouse, Marseille et Grenoble, l'influence de la source véhiculaire peut ainsi expliquer les faibles rapports obtenus durant la période estivale.

Cependant, en hiver sur le site de Grenoble et de Chamonix, une fraction de OC plus conséquente est soluble en hiver, où la contribution de WSOC reste généralement supérieure à 50% de OC et peut atteindre 75% à Grenoble durant la période la plus froide. La source véhiculaire ne semble plus prédominante en hiver et les valeurs des rapports WSOC/OC obtenues sont similaires à celles observées sur les sites fortement touchés par la combustion de biomasse [Mayol-Bracero et al., 2002 ; Decesari et al., 2006]. Des rapports WSOC/OC élevés ont été mesurés en atmosphère réelle dans des panaches de feux de biomasse en Amazonie [Graham et al., 2002 ; Decesari et al., 2002 ; Mayol-Bracero et al., 2002], et les rapports relativement importants observés à Grenoble peuvent être un premier indicateur de l'influence significative des émissions dues au chauffage au bois durant l'hiver à Grenoble, et dans une moindre mesure à Chamonix. Sur nos sites en hiver, il faut donc envisager soit qu'une partie importante de OC primaire est soluble en hiver (combustion de biomasse), soit qu'il existe une source de OC secondaire importante. Cette dernière source pourrait être la condensation aux basses températures d'espèces semi-volatils. On observe sur la figure V.5 que la diminution de la température est accompagnée d'une augmentation du rapport WSOC/OC sur le site de Grenoble, ce qui est compatible avec les deux hypothèses énoncées précédemment.

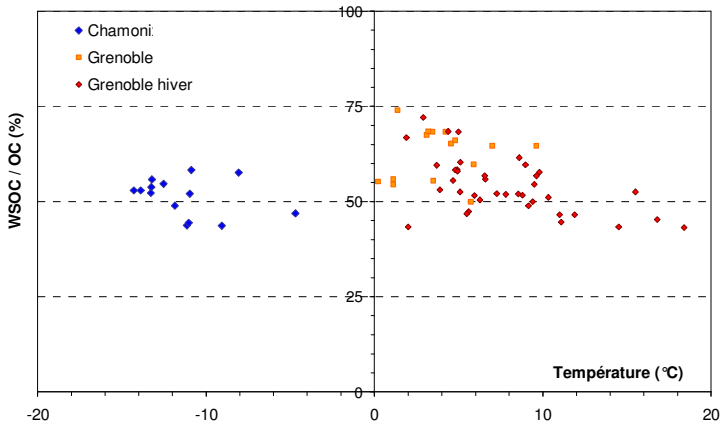


Figure V. 5 : Variation du rapport WSOC/OC (%) en fonction de la température sur le site Grenoble

Notons que la comparaison des rapports WSOC/OC avec la littérature est à considérer avec précaution car la quantification de ces deux espèces est très sensible à la méthode analytique utilisée.

La corrélation entre WSOC et OC pour les différents sites est excellente pour les périodes estivale et hivernale (Figure V.6 et V.7), ce qui indique que les concentrations de ces deux espèces varient de façon cohérente. Les fractions WSOC et OC sont soumises à des sources et à des processus de formation communes.

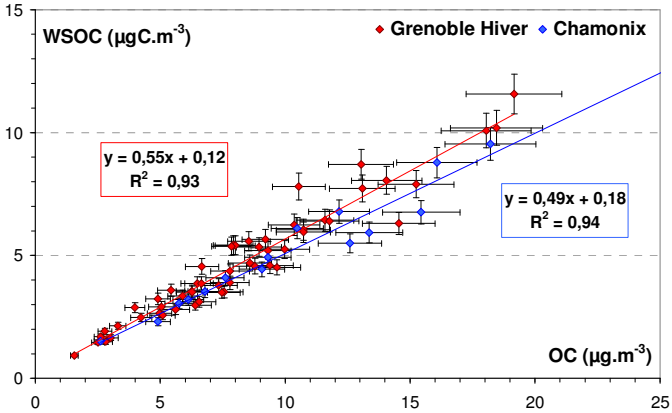


Figure V. 6 : Corrélation entre WSOC et OC sur les différents sites pour la période hivernale. La barre d'erreur correspond à l'incertitude sur la mesure.

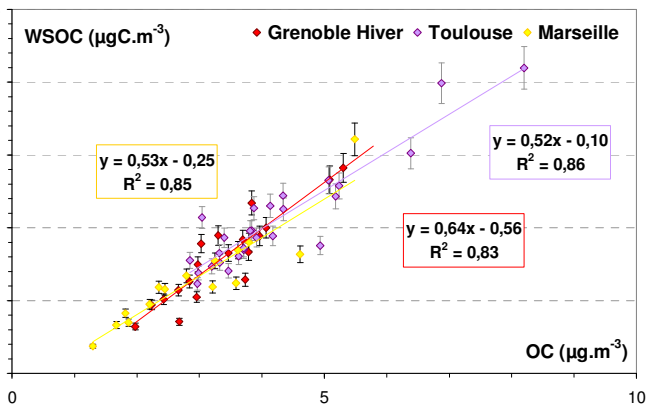


Figure V. 7 : Corrélation entre WSOC et OC sur les différents sites pour la période estivale. La barre d'erreur correspond à l'incertitude sur la mesure (pas de barre d'erreur en x pour ne pas surcharger le graphe).

2. ETUDE DES SOURCES

L'objectif de cette partie est de mettre en évidence un certain nombre d'informations concernant les processus de formation et les sources qui régissent les concentrations de OC et de WSOC sur les différents sites urbains. L'évolution des concentrations du WSOC et de OC sont étudiées en fonction de la dynamique atmosphérique (vitesse du vent) dans la partie V.2.1, du rapport OC/EC dans la partie V.2.2, d'indicateurs photochimiques (ozone et diacides carboxyliques) dans la partie V.2.3, et d'indicateurs de combustion de biomasse (lévoglucosan et potassium soluble) dans la partie V.2.4. Les liens établis entre la matière organique et ces différentes espèces permettront de déterminer la provenance principale de la matière organique sur les sites étudiés.

2.1. Influence des conditions météorologiques

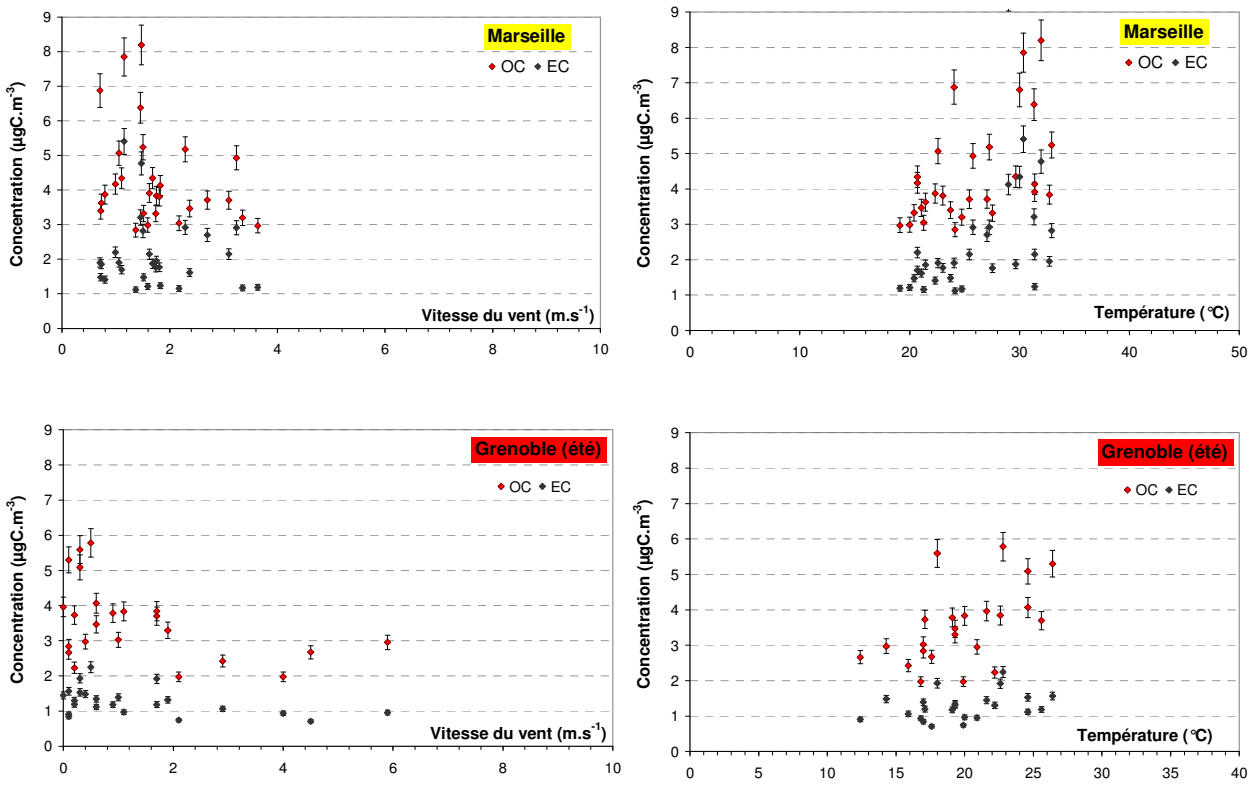
La figure V.8 montre la relation entre les concentrations des espèces carbonées, OC et EC, et la vitesse du vent sur les sites de Marseille, de Grenoble en été, de Grenoble en hiver et de Chamonix. Les vitesses de vent sur le site de Toulouse n'ont pu être obtenues. La fraction WSOC, non présentée dans un souci de clarté, présente la même tendance que OC et EC vis-à-vis de la vitesse moyenne du vent.

Le site de Chamonix n'est pas soumis au vent durant toute la campagne. En revanche, l'effet dispersif du vent sur la matière carbonée est observable à Grenoble (en été et en hiver) et mis en évidence par la décroissance commune de OC et EC avec l'augmentation des vitesses de vent. Les maxima de concentration sont observés pour les vitesses moyennes de vent les plus faibles comprises

entre 0 et 1 m.s^{-1} sur le site de Grenoble (été et hiver). Les valeurs minimales ne varient par contre que très peu avec la force du vent. Sur les sites de Grenoble et de Chamonix, les concentrations maximales de la matière carbonée sont obtenues pour des vitesses de vents faibles ce qui nous permet de déduire que la matière carbonée est émise par des sources locales sur ces sites. Les figures V.8 présentent les variations de concentration de EC et de OC en fonction des températures pour Marseille, Grenoble (été), Toulouse, Grenoble (hiver) et Chamonix.

La figure V.8 montre pour le site de Grenoble en hiver et de Chamonix, une forte augmentation des concentrations avec la baisse des températures. Cette tendance peut être reliée à plusieurs phénomènes : la formation de couche d'inversion favorisant l'accumulation des polluants, l'augmentation de l'intensité des sources locales (chauffage résidentiel).

La figure V.8 montre pour le site de Grenoble été, Marseille et Toulouse une augmentation de la concentration en OC pour les températures les plus élevées. L'augmentation de l'influence de la source secondaire de OC peut expliquer cette observation. Pour une meilleure compréhension des processus, la relation entre OC et des indicateurs de processus secondaires est étudiée dans la partie V.2.4. L'estimation de la fraction de carbone organique secondaire est effectuée dans la partie V.3.2.



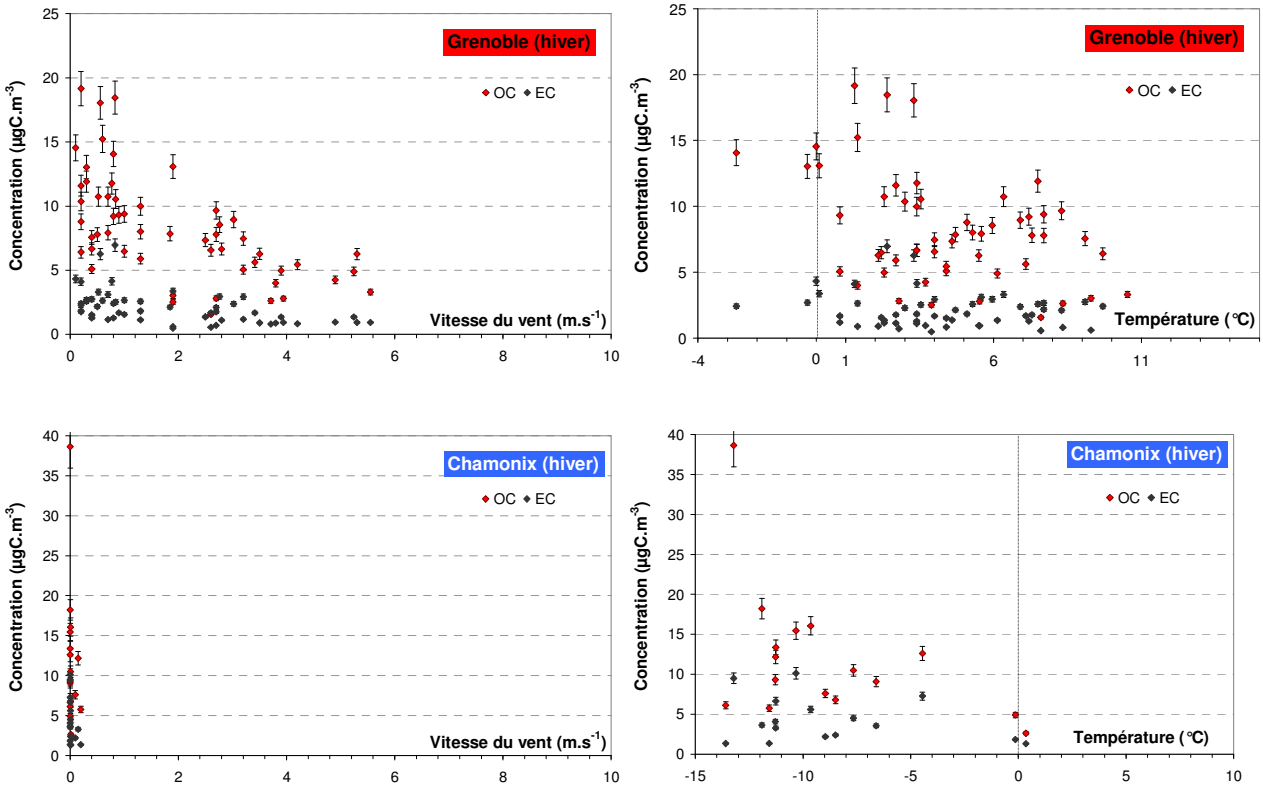


Figure V. 8 : Variation des concentration de OC et de EC en fonction de la vitesse du vent (colonne de gauche) et de la température (colonne de droite) sur les différents sites d'étude, repérable par le nom du site surligné sur les graphe. Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude sur la mesure.

2.2. EC traceur des émissions primaires

Les figures V.9 et V.10 présentent les corrélations entre OC et EC sur les différents sites, en été et en hiver respectivement.

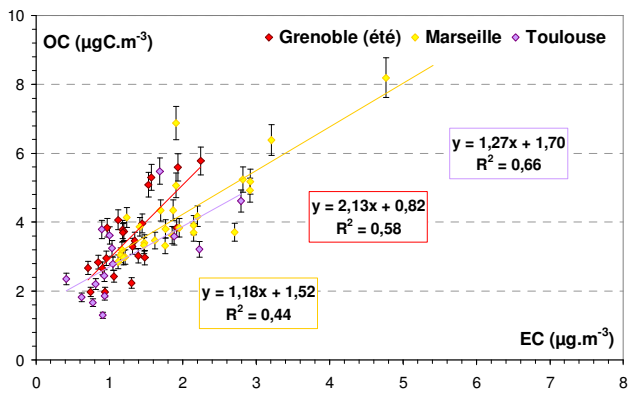


Figure V. 9 : Corrélation entre OC (µgC.m^{-3}) et EC (µgC.m^{-3}) sur les différents sites pour la période estivale

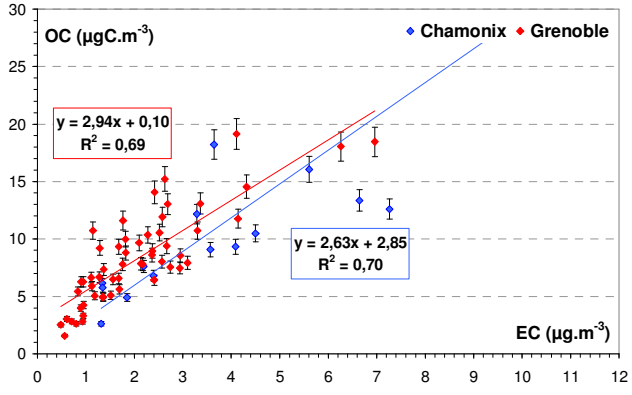


Figure V. 10 : Corrélation entre OC (µgC.m^{-3}) et EC (µgC.m^{-3}) sur les différents sites pour la période hivernale

Les pentes de régression observées à Grenoble été, Toulouse et Marseille sont similaires, indiquant un profil comparable. En revanche, les pentes de régression observées en été sur les sites urbains de Grenoble et de Chamonix sont significativement différentes que celles obtenues en hiver, indiquant dans ce cas des sources de profils différents à ces deux périodes de l'année. Les fortes

corrélations constatées à Chamonix (R^2=0,70), et à Grenoble (R^2=0.69) indiquent une certaine homogénéité du profil des sources de la matière carbonée dans le temps sur les deux sites. La plus faible corrélation observée pour Marseille indique dans ce cas une évolution des sources ou de l'influence des sources sur ce site. Statistiquement, l'ordonnée à l'origine est différente de zéro à 99% de confiance pour le site de Grenoble et de Marseille et à 95% de confiance pour le site de Toulouse (test de Student). Ces observations indiquent qu'il y a du carbone organique qui est formé sans émettre de EC. Nous pouvons par conséquent émettre l'hypothèse qu'il y a une source de carbone organique secondaire sur ces sites durant la période estivale.

EC peut être utilisé comme traceur des émissions primaires des composés carbonés. La valeur du rapport OC/EC peut nous fournir des indications sur la nature des sources primaires de EC et OC [Turpin et Huntzicker, 1995; Salma et al., 2004]. La variation du ratio OC/EC sur la période d'étude peut par conséquent être utilisée comme indicateur de changement de sources d'émission, comme nous l'avons vu précédemment, à partir des pentes des régressions linéaires (figure V.9 et V.10).

Le rapport OC/EC propre à la source véhiculaire a été largement quantifié par diverses études. Ce rapport lié à la source véhiculaire est faible : les mesures en tunnel à Marseille montrent un rapport OC/EC d'une valeur de 0,43 (tableau V.4), et des études en tunnel aux Etats-Unis montrent une valeur similaire de 0,76 [Gillies et al., 2001]. Les rapports OC/EC mesurés les plus faibles, correspondent aux émissions des véhicules diesel (entre 0,3 et 1) [Laschober et al., 2004] tandis que les véhicules à essence ont un rapport plus élevé compris entre 2,2 et 4,1 [Schauer et al., 2002a]. Le rapport lié à la source combustion de biomasse est en revanche plus élevé. Par exemple, Watson et al. [2001] déterminent des rapports OC/EC de 4,2 pour la combustion de bois à usage domestique (chauffage) et une valeur moyenne de 14,5 est observée pour les feux de forêt. Il apparaît donc clairement qu'une variation de l'intensité ou de l'influence des sources peut faire varier considérablement le rapport OC/EC sur un site donné. La figure V.11 montre les variations journalières et l'évolution saisonnière du rapport OC/EC quantifié sur les différents sites de notre étude.

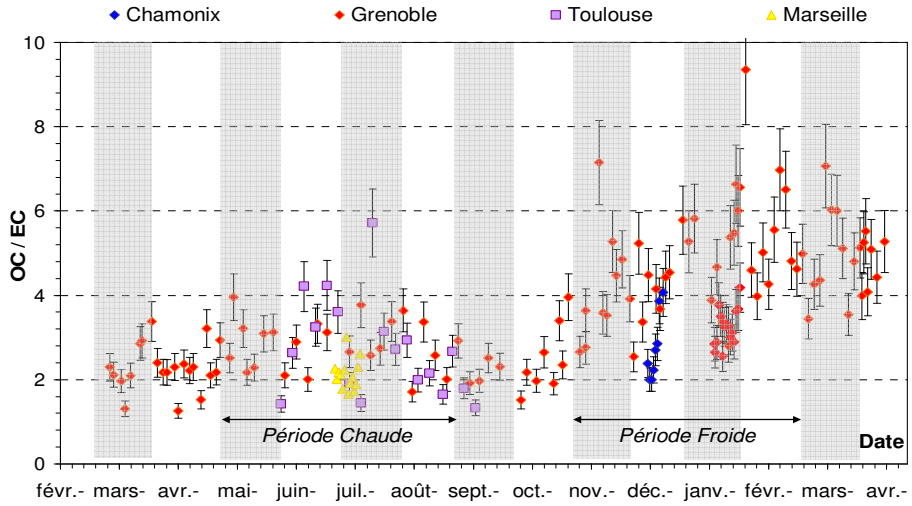


Figure V. 11 : Evolution saisonnière du rapport OC/EC. Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude sur la mesure.

Tableau V. 4 : Rapport entre la concentration de OC et de EC.

Site de prélèvement	*Ratio OC/EC*	*Min - Max*
Eté		
Grenoble	2.83 ± 0.61	1.71 – 3.96
Marseille	2.12 ± 0.36	1.66 – 3.00
Toulouse	2.85 ± 1.17	1.42 – 5.72
Hiver		
Grenoble	4.37 ± 1.40	2.54 – 9.35
Chamonix	2.99 ± 1,05	2.00 – 4.07
Mi-saison		
Grenoble	3.24 ± 1.44	1.25 – 7.06
A l'émission		
Feu de jardin	15.94 ± 1.58	14.23 – 17.97
Emissions véhiculaires (tunnel)	0.43 ± 0.06	0.35 – 0.50

On note tout d'abord sur le suivi annuel de la figure V.11, une grande variabilité de ce rapport. On observe une sensibilité saisonnière de OC/EC, avec les valeurs les plus faibles pour les périodes les plus chaudes avec une moyenne de 2.8 et une moyenne de 5 pour les périodes les plus froides. La modification du ratio témoigne également de la modification de l'influence des sources. L'augmentation du ratio observée en hiver sur le site de Grenoble est compatible avec l'augmentation des émissions primaires issues de la combustion du bois qui présentent comme nous l'avons vu précédemment un ratio OC/EC plus important que pour les sources véhiculaires. L'évolution saisonnière du ratio présente la même tendance que l'évolution des concentrations de EC et de OC (partie V.1). La variation du ratio indique qu'il y a une évolution saisonnière de l'influence relative des différentes sources de la matière carbonée dans l'aérosol. Les valeurs moyennes des rapports OC/EC sont présentées dans le tableau V. 5 pour différents sites urbains plus ou moins influencés par des émissions véhiculaires.

Le rapport OC/EC est, comme nous l'avons vu, lié au type de source. Ainsi, par comparaison avec les valeurs de la littérature, les valeurs minimales observées d'environ 1,2 durant la période estivale indiquent l'influence de la source véhiculaire sur les concentrations de EC et OC sur les sites de Grenoble (été), de Marseille et de Toulouse en été. L'augmentation du rapport peut atteindre des valeurs avoisinant 4 suggérant alors l'influence de la source secondaire de OC sur le site (l'hypothèse d'une source secondaire est étudiée dans la partie V.2.2.1).

Par comparaison avec l'étude de Watson et al. [2001], la valeur moyenne de 4.37 observée sur le site de Grenoble indique que la source combustion de bois liée au chauffage résidentielle pourrait être une source très influente sur les concentrations de OC et EC sur ce site. Le site de Chamonix présente en revanche un rapport moyen plus faible de 2,99, dans ce cas on peut émettre l'hypothèse que le site de Chamonix voit les concentrations de OC et EC soumises à la source véhiculaire et à la source combustion de bois.

Les traceurs moléculaires et les indicateurs de source vont permettre de vérifier ces différentes hypothèses.

Tableau V. 5 : Rapport OC/EC de la littérature pour les particules PM10.

Site de prélèvement	*Site*	*Période*	*OC / EC*	*Référence*
Rural	K-puszta (Hongrie)	Juin-Sept	8.3	Zappoli et al., [1999]
	San Pietro (vallée du Pô-Italie)	Jan-Mars	6.2	
Sub-urbain	Ispra (Italie)	Fev-Déc	3.8	Putaud et al., [2004a]
Fond Urbain	Hong Kong (Chine)	Hiver	3.8	Ho et al. [2006]
		Eté	4.3	
Urbain	Bologne (Italie)	Jan-Déc	2,2	Putaud et al., [2004a]
	Marseille (France)	Juin-Juilet	4,1	Putaud et al., [2004a]
	Hong Kong (Chine)	Hiver	1.8	Ho et al. [2006]
		Eté	1.6	
	Barcelone (Espagne)	Juin	2.8	Putaud et al., [2004a]
	Berne (Suisse)	Janv.-Mars	1.1	Putaud et al., [2004a]
Proximité artère circulation / Bord de route	Paris (France)	Aout-Oct	2.5	Ruellan et Cachier [2001]
	Hong Kong (Chine)	Hiver	1.7	Ho et al. [2006]
		Eté	1.8	

2.3. Indicateur photochimique : l'ozone

L'ozone est souvent employé comme traceur de l'activité photochimique. L'ozone est principalement produit lors de la photolyse de NO2. Le cycle de l'ozone est contrôlé par les radiations solaires, la température, et les concentrations en NO, NO2 et COV. Les concentrations d'ozone sont maximales au printemps, fortes en été et minimales en hiver. Dans un premier temps, nous devons déterminer si l'ozone peut être considéré comme un bon indicateur de l'activité photochimique sur nos sites. Si c'est le cas, les variations de concentration de OC et de WSOC en fonction de l'ozone, seront étudiées afin de déterminer s'il y a production de OC secondaire sur les sites.

2.3.1. Influence du vent

L'idée dans ce paragraphe est donc de vérifier si l'ozone est un bon indicateur photochimique sur nos sites. Les figures V.12 présentent la relation entre les concentrations d'ozone et la vitesse du vent sur les sites de Marseille, de Grenoble (été et hiver) et de Chamonix. Les vitesses de vent sur le site de Toulouse, n'ayant pu être obtenues, ne sont pas présentées.

Sur le site de Grenoble (été et hiver), la concentration atmosphérique de l'ozone tend à augmenter avec la vitesse du vent alors que les concentrations de la matière organique diminuent (figure V.12). On assiste donc très probablement à un effet de transport et de dispersion des polluants par le vent. Comme l'ozone est influencé par le transport, il semble que ce ne soit pas un bon indicateur des épisodes photochimiques locaux sur le site de Grenoble. La concentration d'ozone sur le site de Marseille semble moins influencée par la force du vent. Sur le site de Chamonix, la concentration d'ozone est négligeable. En effet, sur ce site le vent est nul, l'ozone a quasiment été totalement titrée par NO ce qui démontre dans ce cas le caractère « frais » de la masse d'air.

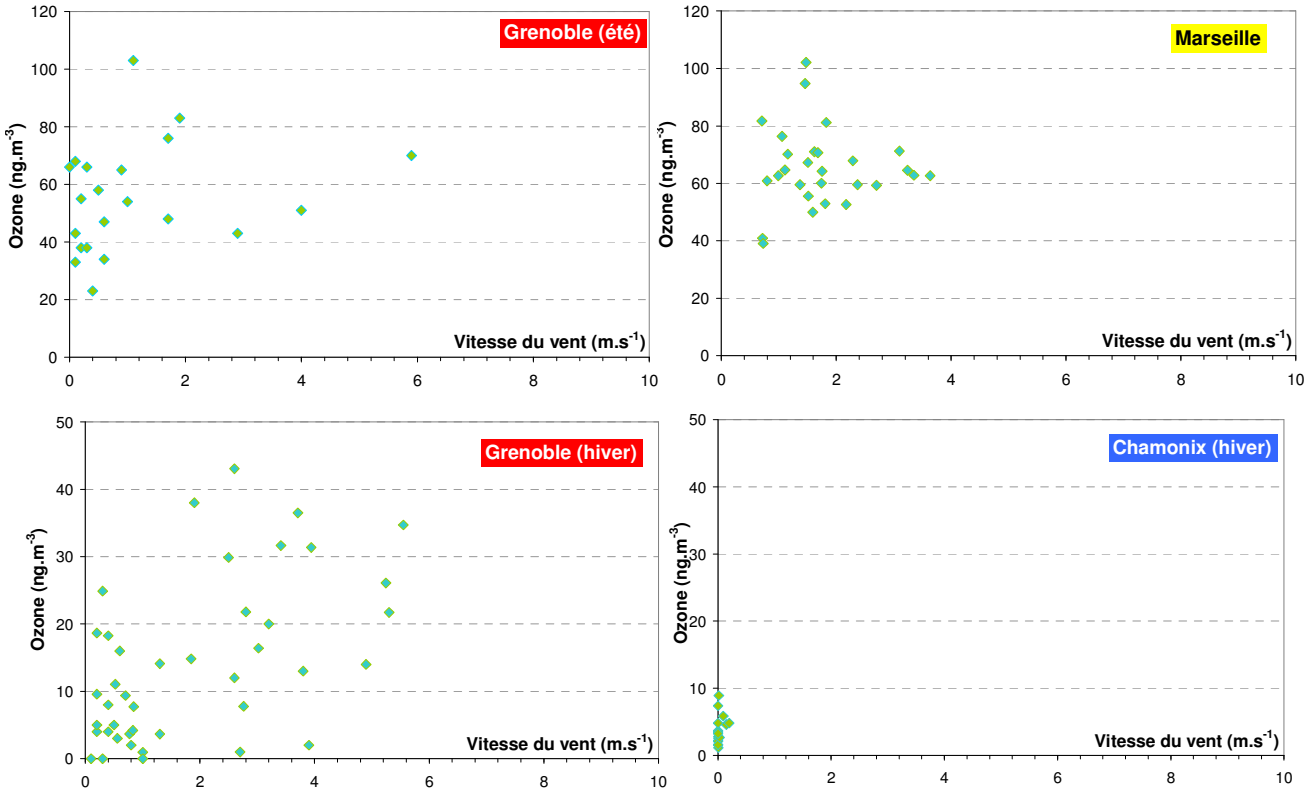


Figure V. 12 : Variation des concentrations de l'ozone (ng.m^{-3}) en fonction de la vitesse du vent (m.s^{-1}) sur les différents sites.

2.3.2. L'ozone comme indicateur photochimique

La figure V.13 présente les concentrations atmosphériques de OC et WSOC en fonction de celle de l'ozone sur le site de Marseille et de Toulouse. Précédemment, nous n'avons pu évaluer que l'ozone est sensible au transport sur le site de Toulouse. L'étude de la relation entre l'ozone et la matière carbonée sur le site de Toulouse permet de vérifier que l'ozone apporte tout de même une information cohérente sur la possible production de OC secondaire sur ce site.

On constate sur les deux figures une augmentation importante des concentrations de OC et de WSOC avec la hausse de la concentration d'ozone. Les coefficients des régressions (R^2) sont significatifs, soulignant ainsi le lien entre la matière organique et l'ozone. Aucune relation n'est observée pour la fraction primaire EC (figure non montrée). Ces deux observations suggèrent que l'augmentation de la

concentration en OC et WSOC peut correspondre à la formation d'OC secondaire sur ces sites. Une estimation de OC secondaire est déterminée et discutée dans la partie V.3.2.

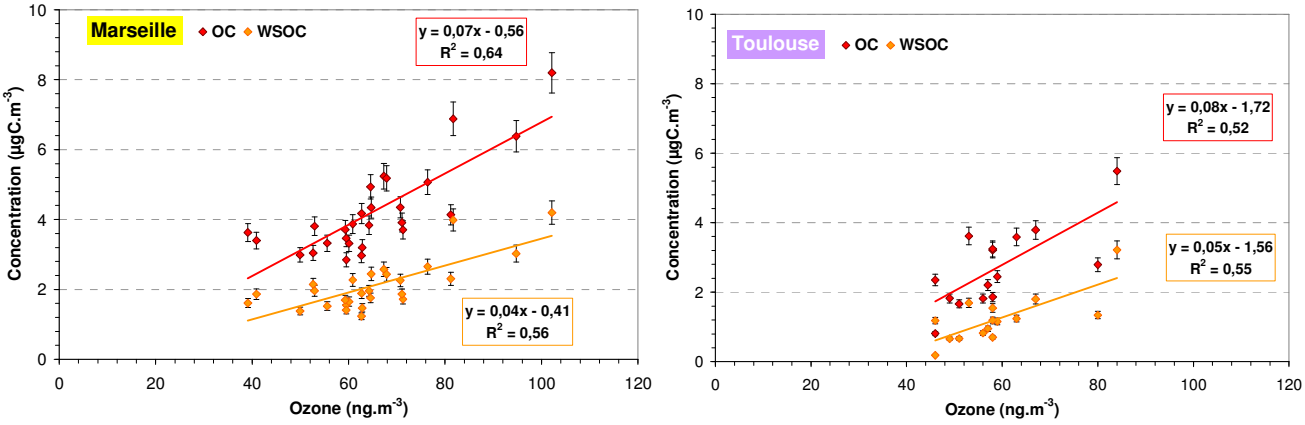


Figure V. 13 : Variation de la concentration de OC (µgC.m^{-3}) et de WSOC (µgC.m^{-3}) en fonction de la concentration d'ozone (ng.m^{-3}). Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude sur la mesure.

2.4. Influence des sources de combustion de biomasse

Cette partie permet de déterminer si la combustion de biomasse est une source responsable des fortes concentrations de OC et WSOC sur les sites urbains en hiver. Dans ce but, la relation entre la matière organique et le lévoglucosan (partie V.2.1), et le potassium (partie V.2.2) est établie.

2.4.1. Traceurs de combustion en fonction du vent et de la température

Les variations de concentration de K+ et du lévoglucosan en fonction de la vitesse du vent (figure V.14) rappellent celles de OC, et nous pourrons donc les comparer dans la partie suivante. Ainsi, les maxima de concentration sont atteints pour les conditions de vent les plus faibles, c'est à dire en atmosphère très stable. Lorsque la vitesse du vent augmente, il y a une diminution des concentrations du lévoglucosan, du $K+_{ndust}$, on observe alors un phénomène de dispersion des espèces dans l'atmosphère. La régularité de la décroissance des concentrations en lévoglucosan et $K+_{ndust}$ en fonction de la vitesse du vent montre qu'il n'y a pas d'apports notables de ces espèces par le vent.

On constate que les concentrations maximales de potassium et de lévoglucosan sont obtenues pour des conditions de vent faible et de températures basses sur les sites de Grenoble (figure V.15) et de Chamonix (figure non montrée). Cette tendance déjà observée pour la matière carbonée (partie 2.1) peut être reliée à : l'accumulation des polluants liée au phénomène d'inversion (aux températures faibles n'excédant pas 8°C) et l'augmentation des émissions de feux de bois dû au chauffage résidentiel.

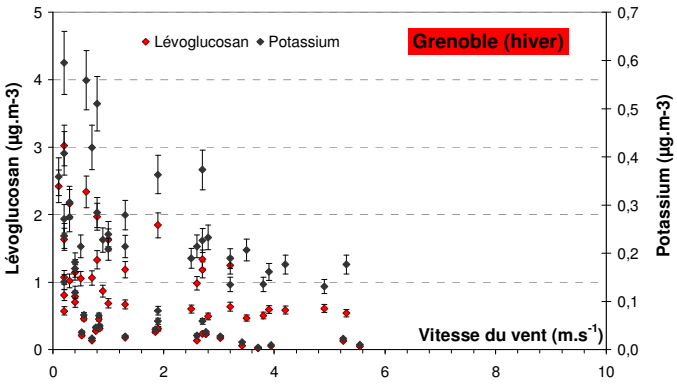


Figure V. 14 : Variation des concentrations de lévoglucosan et du potassium en fonction de la vitesse du vent. Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude sur la mesure.

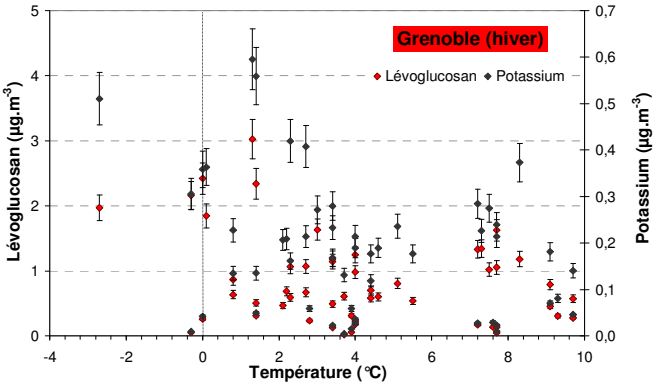


Figure V. 15 : Variation des concentrations de lévoglucosan et du potassium en fonction de la Température. Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude sur la mesure.

2.4.2. Lévoglucosan

Le lévoglucosan (1,6-Anhydro-ß-D-gluco-pyranose), un dérivé du glucose, est le produit majeur issus de la pyrolyse de matériaux riches en cellulose et hémicellulose (papier, foin, paille, bois, etc.) [Simoneit et al., 2002]. Le lévoglucosan identifié dans les PM2.5 émises par les feux de cheminées peut représenter entre 3 et 30% de la masse organique [Fine et al., 2001]. Schmidl et al., [2008a] ont étudié la composition des PM10 émis lors de la combustion de différents types de bois utilisés pour le chauffage résidentiel en Europe et montrent que le pourcentage de lévoglucosan émis est compris entre 4-15% en masse des PM10 suivant le type de bois brûlé. La présence de lévoglucosan n'est pas seulement observée et quantifiable à l'émission, sa présence a également été mesurée dans l'air ambiant sur différents sites ruraux, urbains et périphériques [Graham et al., 2004 ; Fine et al., 2004a; Puxbaum et al., 2007 ; Szidat et al., 2006 ; Lanz et al., 2008]. Le lévoglucosan est émis en large quantité (ce qui facilité sa quantification), sa présence est spécifique au cellulose pyrolysé [Simoneit et al., 1999], et il est relativement stable dans l'atmosphère. Ces trois critères font du lévoglucosan un traceur moléculaire idéal de la combustion de biomasse.

2.4.2.a. Evolution saisonnière du lévoglucosan

L'évolution saisonnière des concentrations du lévoglucosan est présentée par la figure V.16 ; les concentrations de lévoglucosan sont maximales de début octobre à fin mars et insignifiantes le reste de l'année. La combustion de bois en hiver due au chauffage résidentiel est responsable des concentrations de lévoglucosan observées durant cette période sur les sites de Grenoble et de Chamonix.

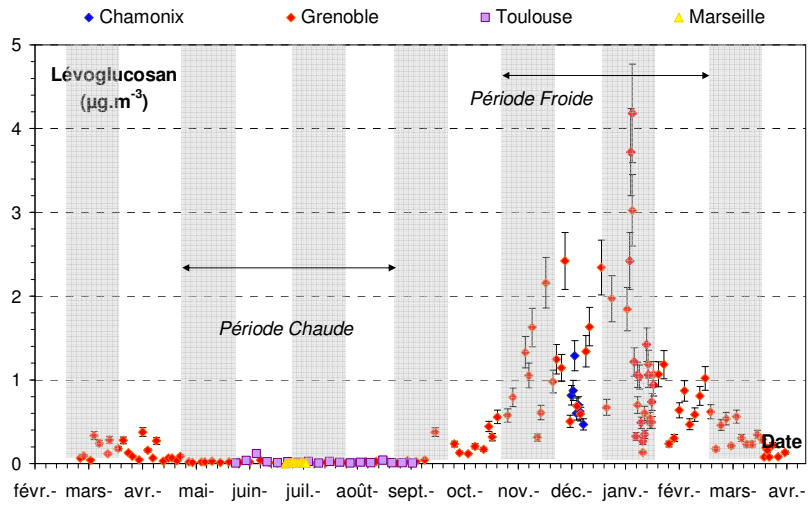


Figure V. 16 : Evolution saisonnière de la concentration en lévoglucosan (µg.m-3)

2.4.2.b. Lien avec OC et WSOC

Les figures V.17 et V.18 montrent les corrélations entre les concentrations en OC et lévoglucosan puis en WSOC et lévoglucosan sur le site de Grenoble et de Chamonix.

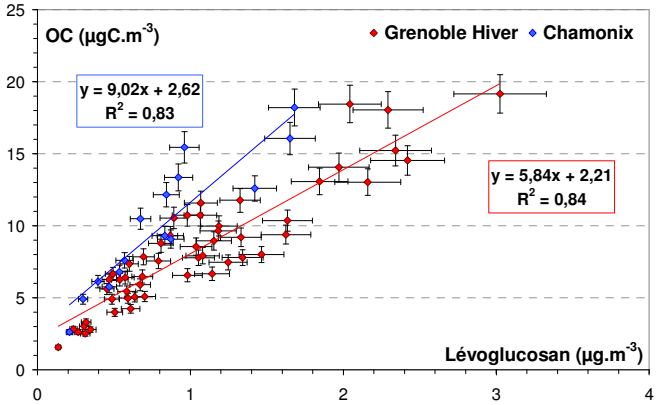


Figure V. 17 : Variation entre les concentrations du lévoglucosan et celle de la fraction OC sur les différents sites pour la période hivernale

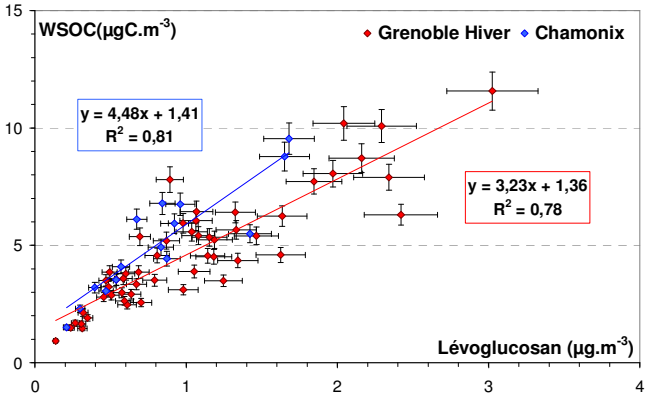


Figure V. 18 : Corrélation entre les concentrations du lévoglucosan et celle de la fraction WSOC sur les différents sites pour la période hivernale

On observe une corrélation forte entre OC et le lévoglucosan, sur les sites de Chamonix et de Grenoble en hiver (R^2 = 0,83 et 0,84 aux deux sites, resp.). La forte corrélation entre ces deux espèces indique des sources et/ou des processus communs. Le lévoglucosan est un traceur moléculaire spécifique, la seule source commune à OC et au lévoglucosan est par conséquent la combustion de biomasse. Comme pour la fraction OC, la concentration de WSOC présente une forte corrélation avec celle du lévoglucosan. Comme l'illustrent les fortes corrélations obtenues entre ces deux espèces (R^2 = 0,81 et 0,78 aux deux sites, resp.), le WSOC montre une dépendance importante à la source combustion de biomasse.

L'ordonnée à l'origine est statistiquement distincte de zéro (test de Student sur l'intercepte à 99%) pour chacune des droites de régression des figures V.17 et V.18. Cette observation nous permet de

déduire qu'une fraction de OC et de WSOC n'est pas liée aux émissions de combustion de biomasse.

2.4.2.c. Lien avec EC

Les coefficients de corrélation (R^2) entre le lévoglucosan et EC sur les sites de Grenoble et de Chamonix sont faibles (figure V.19). Ceci semble très cohérent avec l'hypothèse (partie V.2.2) selon laquelle les concentrations en matière carbonée sur nos sites sont fortement soumises à la fois à une source de combustion de biomasse et aux sources véhiculaires. Il a été mentionné dans la partie V.2.2, que la source combustion de biomasse est caractérisée par un rapport OC/EC important tandis que la source véhiculaire présente un rapport sensiblement plus faible. Autrement dit, les concentrations de OC résultantes sont davantage liées à la source combustion de bois (donc au lévoglucosan) que celles de EC. Les concentrations de EC sont en revanche davantage soumises à la source véhiculaire qu'à la source de combustion de biomasse (donc au lévoglucosan).

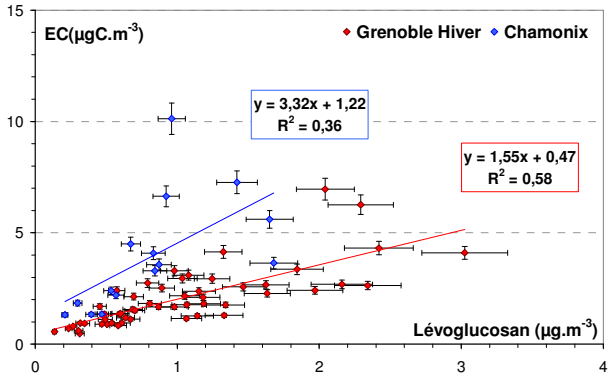


Figure V. 19 : Corrélation entre le lévoglucosan et la fraction EC sur les différents sites pour la période hivernale.

2.4.3. Potassium

Le potassium présent dans l'aérosol est issu de diverses sources, notamment marines et terrigènes. C'est un élément crustal également présent dans les organismes vivants [Mason et al., 1982] et il représente l'un des ions le plus abondants du bois [Muller Hagedorn et al., 2003]. Ainsi, lors de feux de biomasse, le potassium est émis en grande quantité dans l'atmosphère [Andreae et al., 1983]. Le potassium soluble est un bon indicateur de la source de feux de biomasse, mais seule la fraction fine du potassium soluble est supposée être reliée à cette source [Cachier et al., 1991]. Dans un environnement continental soumis à la combustion de biomasse, la sélection en taille des particules a montré qu'une fraction majeure du potassium soluble est présente dans la fraction submicronique alors que la fraction du potassium observée dans les gammes de taille supérieure est associée au sel de mer et à la fraction crustale [Pio et al., 2007].

Pour les zones influencées par les émissions anthropiques, le potassium peut également servir d'indicateur de combustion de bois car il est très peu émis par les combustions d'énergie fossile [Andreae et al., 1983] hormis la combustion de charbon [Takuwa et al., 2006]. En revanche, le potassium soluble est également émis par d'autres sources telles que la cuisson des viandes et

l'incinération des ordures ménagères [Schauer et al., 1999a].

Nous avons fait plusieurs fois l'hypothèse de l'influence de la source combustion de biomasse pour expliquer nos observations, c'est pourquoi nous allons étudier le lien entre le potassium et la matière organique sur nos sites, et comparer les résultats obtenus avec ceux du lévoglucosan. Dans le cadre de notre étude, le potassium soluble a été mesuré par chromatographie ionique après extraction des filtres à l'eau, la procédure détaillée se trouve dans l'annexe C.

2.4.3.a. Correction du potassium de sa source terrigène

La fraction fine peut être estimée en soustrayant au potassium soluble sa fraction de source marine et terrigène. La source marine du potassium est estimée à l'aide du sodium (détermination du ratio K^+/Na^+). La source terrigène est évaluée à l'aide du principal cation indicateur de poussière, c'est-à-dire le calcium (détermination du ratio $K^+nss/Ca^{2+}nss$), et pour ce faire les deux ions ont été préalablement corrigés de leur source marine.

A Grenoble la source marine du potassium pouvant être écartée, nous allons tout d'abord évaluer l'influence de la source terrigène pour déterminer le facteur de correction permettant de déterminer la quantité de potassium émis lors d'épisodes de combustion de biomasse. Pour définir ce facteur de correction on étudie le rapport entre le calcium Ca^{2+}, principal traceur de poussière terrigène, et le potassium K^+. La covariation des deux ions est étudiée (Figure V.20) sur le site de Grenoble lors de la période estivale lorsque la source combustion de biomasse n'est pas influente. Le facteur de correction déterminé graphiquement et utilisé pour la suite de l'étude est de 0,11. Pour comparaison, Puxbaum et al., [2007] détermine pour $K^+nss/Ca^{2+}nss$ un ratio de 0.12 sur divers sites continentaux européens proches des Alpes, ce qui assure notre choix d'utiliser ce facteur correctif .

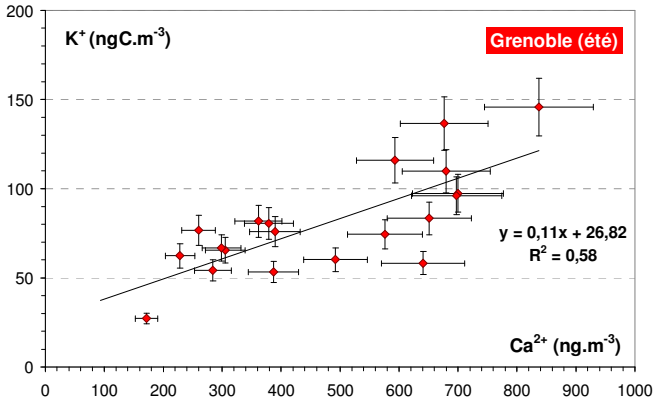


Figure V. 20 : Corrélation entre le Potassium (K^+) et le Calcium (Ca^{2+}) sur le site de Grenoble durant la période estivale.

2.4.3.b. Lien avec la matière carbonée

Le potassium K^+_{ndust} (corrigé de sa fraction crustale) présente une très bonne corrélation avec OC et WSOC sur le site de Grenoble (figure V.21 et V.22) ce qui confirme l'influence de la source

combustion de bois sur les concentrations des deux fractions sur ce site. A ce jour, le potassium n'a pas pu être analysé sur les prélèvements de Chamonix, et les résultats seront complétés ultérieurement.

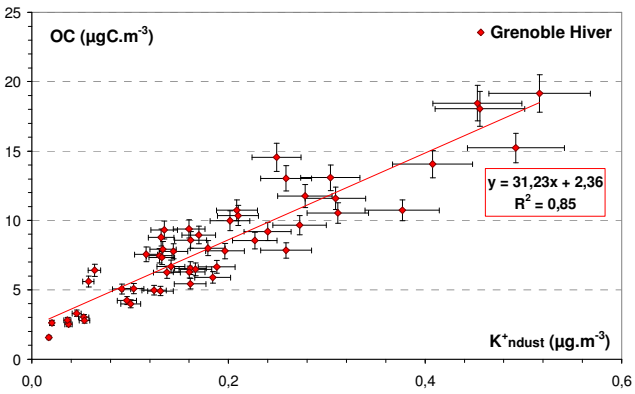


Figure V. 21 : Corrélation entre le Potassium corrigé (K^+ ndust) et OC (µgC.m^{-3}) sur le site de Grenoble durant la période hivernale.

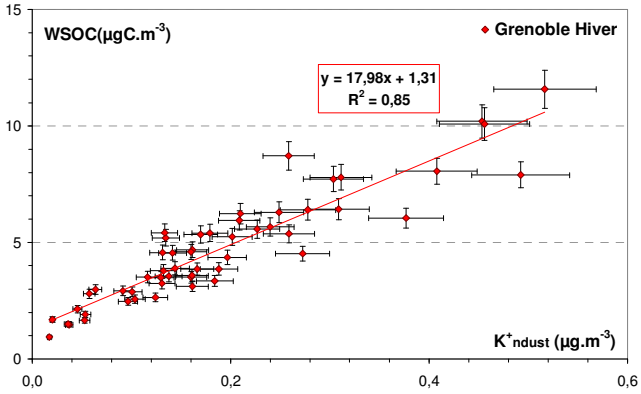


Figure V. 22 : Corrélation entre le Potassium corrigé (K^+ndust) et le WSOC (µgC.m^{-3}) sur le site de Grenoble durant la période hivernale.

Statistiquement, l'ordonnée à l'origine est différente de zéro (test de Student sur l'intercepte à 99%) pour chacune des droites de régression figure V.21 et V.22, indiquant l'existence d'une source de OC et de WSOC autre que la combustion de biomasse sur le site de Grenoble. Comparativement à l'étude entre le carbone organique et le lévoglucosan (partie V.2.4.2.b), les valeurs des ordonnées à l'origine sont extrèmement proches pour chacun des cas, WSOC et OC.

2.4.4. Ratio K / Levoglucosan

Muller Hagedorn et al., [2003] ont montré que les sels inorganiques tels que le potassium présentaient une forte influence sur la température de la pyrolyse ainsi que sur la composition et la distribution des produits émis lors de la combustion. Le rapport des concentrations entre le potassium et le lévoglucosan dépend directement du type de bois brûlé et des conditions de combustion. Un grand nombre d'études a permis de déterminer le rapport K^+/Levoglucosan pour différents types de combustion (cheminée, poêle à bois, feux de forêt) et avec différents types de bois (bois dur et bois tendre). Il apparaît que le rapport K+/Lévoglucosan est compris entre 0.03 et 0.05 pour les combustions de bois dans les poêles à bois, entre 0.06 et 0.2 pour celles réalisées dans des cheminées domestiques (la variation du ratio entre 0.06 et 0.2 dépendant alors du type de bois brûlé), et d'environ 0.5 pour les feux de forêt.

Les valeurs obtenues sur le site de Grenoble sont comprises entre 0.1 et 0.3, avec une moyenne de 0.19 ± 0.08. Comparativement à la littérature, le rapport obtenu sur le site de Grenoble présente des valeurs maximales proches de 0.3, valeur supérieure à celle correspondant aux combustions dans les cheminées. On peut alors supposer qu'il y a également une influence de la source de combustion liée aux feux de jardin dans la banlieue de Grenoble.

3. ESTIMATION APPROXIMATIVE DE L'INFLUENCE DES SOURCES

Nous avons vu dans la partie précédente que la fraction organique est en partie liée aux sources de combustion de biomasse en hiver, et à des processus photochimiques en été. Cette partie vise donc à quantifier, de façon approximative, l'influence de ces deux sources sur la concentration de OC. La partie V.3.1 est consacrée à l'estimation de la fraction OC provenant de la combustion de bois durant la période hivernale et la partie V.3.2 à celle de la fraction OC formée via des processus secondaires.

3.1. Contribution du carbone issu de la combustion de biomasse à OC

Le ratio OC/lévoglucosan est utilisé pour définir la quantité d'OC de l'aérosol qui provient de la combustion de bois. Le ratio OC/Levoglucosan étant dépendant des conditions de combustion et du type de bois consumé, des tests à l'émission de différents types de bois brûlés ont été réalisés. Des tests menés sur des hêtres et des épicéa, bois notamment présents dans les Alpes, ont été menés par Schmidl et al., [2005], un ratio de 7.1 a été trouvé. Un ratio de 7.35 a été déterminé par Fine et al. [2002] pour le rapport OC/Lévoglucosan spécifique à la combustion de bois aux Etats-Unis. Ce ratio fait référence à un mélange de bois feuillus et résineux. Ce ratio est utilisé par Puxbaum et al., [2007] pour l'étude de certains sites continentaux européens à proximité des Alpes, car il semble être assez représentatif du bois utilisé pour le chauffage domestique dans cette région. Le choix pour cette étude s'est donc porté sur l'utilisation de ce ratio pour évaluer la fraction du carbone émise par la combustion de biomasse sur nos sites. La validité de ce choix a depuis été confirmée par l'étude CMB [Piot et al., présentation FORMES].

Pour calculer la concentration de carbone provenant de la source combustion de biomasse (OC_{BB}, pour *Biomass Burning*), la concentration de lévoglucosan quantifiée sur le site est multipliée par 7.35.

$$OC_{BB} = [\text{Lévoglucosan}] \times 7.35 \qquad \textbf{(V.1)}$$

L'évolution saisonnière de la contribution de OC_{BB} estimée par rapport à OC total, est présentée dans la figure V.23.

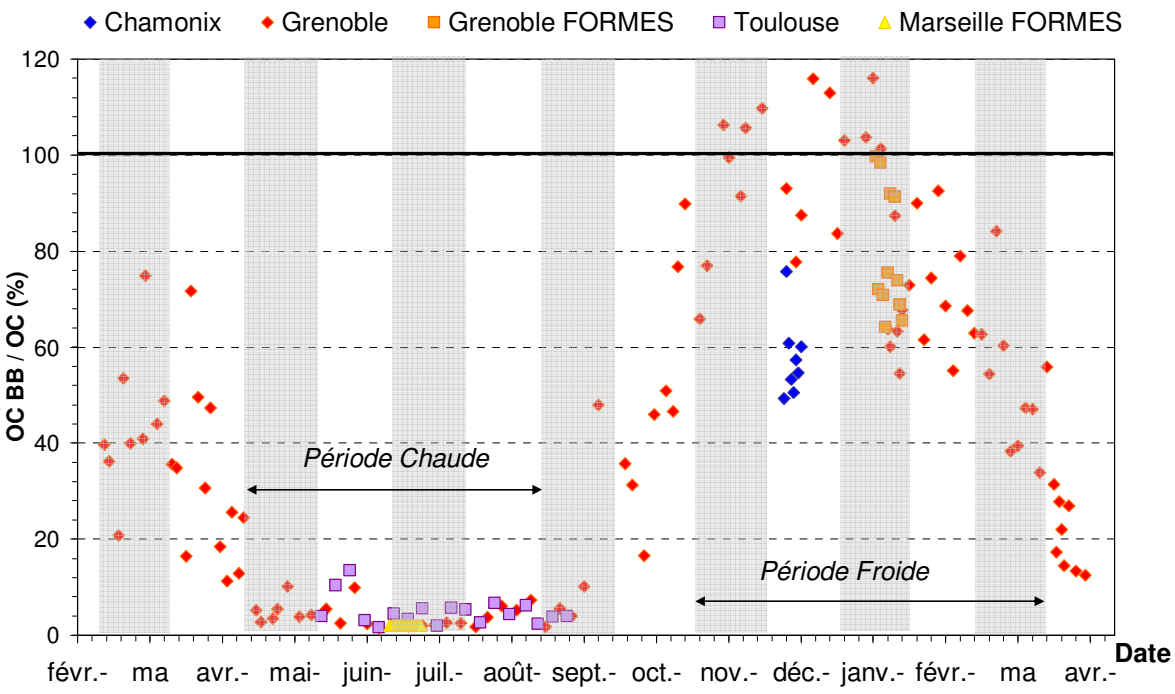


Figure V. 23 : Evolution saisonnière du rapport OC/EC.

L'influence de la source combustion de bois a une forte influence sur la concentration de OC sur le site de Grenoble entre novembre et février (la période la plus froide), avec une contribution moyenne de 84.80 ± 16.21 % (dû principalement au chauffage résidentiel). Sur le site de Chamonix, la contribution moyenne de OC_{BB} est estimée à 58.2 ± 10.1 %, elle est inférieure à celle observée sur le site de Grenoble mais reste très importante.

Site de prélèvement	*N*	*Moyenne (%)*	*Médiane (%)*
Grenoble		84.8 ± 16.2	87.5
Chamonix		58.2 ± 10.1	58.0

On en déduit que la source de combustion de biomasse est plus influente sur la fraction organique sur le site de Grenoble que sur le site de Chamonix. Ces résultats sont en accord avec l'étude du rapport OC/EC effectuée dans la partie V.2.2.

3.2. Contribution de OC Primaire et Secondaire

Dans le but d'estimer les concentrations du carbone organique secondaire, la méthode usuelle proposée initialement par Turpin et Huntzicker [1995] a été appliquée à nos résultats. Cette méthode indirecte permet d'évaluer la fraction organique primaire et la fraction organique secondaire. Cette méthode se base sur le postulat que EC est un bon traceur de la fraction primaire de OC car ces deux fractions sont principalement émises par des sources communes. Ce fait est d'ailleurs cohérent avec nos

résultats, comme l'illustre les bonnes corrélations obtenues entre les concentrations d'OC et de EC sur nos différents sites (V.2.2).

Le principe de ce calcul est que le carbone élémentaire (EC), essentiellement émis par les sources de combustion, peut être utilisé comme traceur de cette source primaire de OC. Ceci revient à émettre l'hypothèse qu'il existe un rapport (OC/EC)pri représentatif des émissions primaires de ces deux espèces sur chaques sites. OC primaire est noté OCpri, OC secondaire est noté OCsec, et les concentrations en EC et OC total sont notés OCtot et ECtot:

$$OC\ sec = OC\ tot - (OC/EC)\ pri * EC\ tot$$

Cette approche présente cependant un certain nombre d'inconvénients. Le premier est que le rapport (OC/EC)pri n'est pas nécessairement constant, car un site est généralement soumis aux influences de plusieurs sources. L'équation donnera des estimations raisonnables des concentrations en OC secondaire seulement si le ratio OC/EC est stable et reproductible sur la période d'étude ce qui semble plutôt improbable lorsqu'il s'agit de long pas de temps. Les influences de chaque source sur un site donné peuvent varier pour des raisons météorologiques et leurs intensités peuvent également évoluer dans le temps. Nous avons d'ailleurs observé que le rapport (OC/EC)pri n'est pas constant dans le temps sur le site de Grenoble puisque ce site est soumis à la combustion de biomasse en l'hiver et non en été. Une étude antérieure située dans une zone urbaine a déterminée un ratio minimum de 1.1 pour la fraction PM10 [Castro et al., 1999]. Pio et al. [2007] ont trouvé que l'utilisation d'un ratio OC/EC de 1.1 surestimait la fraction secondaire de OC dans les PM 2.5 pendant l'hiver, principalement à cause des émissions primaires issue des feux de bois, qui présentent un ratio OC/EC plus important. La combustion de biomasse constitue une source principale de OC pendant l'hiver sur les sites Grenoble et de Chamonix. Il apparaît donc clairement qu'une variation de l'intensité ou de l'influence des sources peut faire varier considérablement le rapport OC/EC primaire résultant sur un site donné, et fausser par conséquent le calcul de la fraction secondaire de OC.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer le rapport (OC/EC)pri, et nous choisirons la méthode développée par Castro et al. [1999] qui consiste à utiliser le rapport (OC/EC)pri, minimum pour chaque saison et chaque site, comme rapport primaire pour le site étudié. Le résultat est alors soumis à 3 hypothèses [Aymoz ; 2006] : 1) La contribution d'AOS est négligeable pour la détermination du rapport primaire ; 2) La composition de OC varie peu sur la période d'étude ; 3) La contribution à l'OC primaire des autres sources de combustion est faible.

Pour limiter les incertitudes, nous étudierons la valeur moyenne minimale du rapport primaire OC/EC pour chaque site mais également pour chaque saison. Les valeurs du ratio OC/EC primaires minimales définies pour chaque sites et utilisées pour déterminer la concentration de OC primaire sont répertoriées dans le tableau V.6. L'évolution saisonnière de la contribution de OCsec à OC est présentée dans la figure V.24. Les contributions moyennes de OC secondaire à OC sont d'environ 50% à Toulouse, de 54 % à Grenoble et de 21 % à Marseille. La faible contribution observée à Marseille peut être liée à la stabilité des sources de la matière carbonée lors du suivi, la contribution d'AOS n'est probablement pas

négligeable sur ce site et perturbe la détermination du rapport primaire ce qui mène à une surestimation du (OC/EC)prim sur ce site.

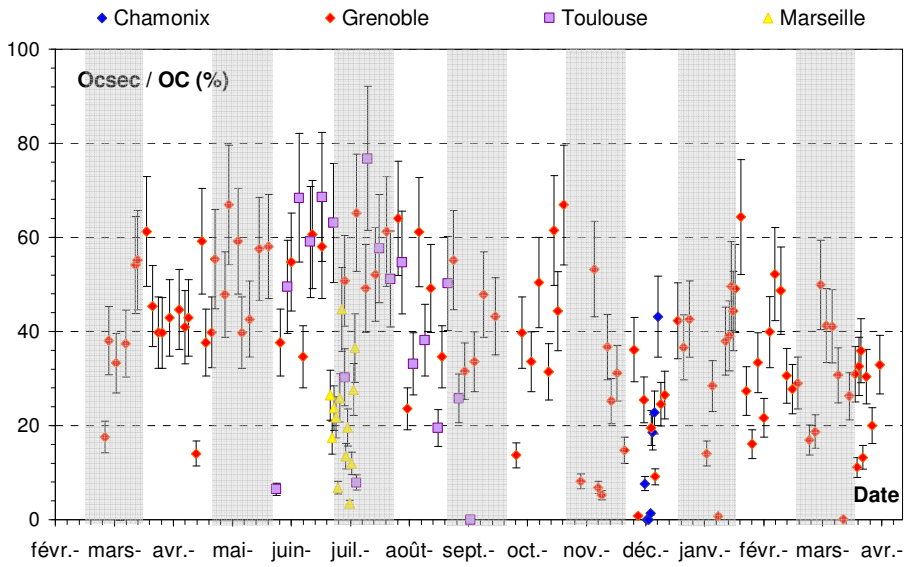


Figure V. 24 : Contribution du carbone secondaire au carbone organique total. Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude sur la mesure.

Tableau V. 6 : Rapport minimal entre la concentration de OC et de EC.

Site de prélèvement	*Ratio (OC/EC)pri*	*Site de prélèvement*	*Ratio (OC/EC)pri*
Eté		**Hiver**	
Grenoble	1.71	Grenoble	3.34
Marseille FORMES	1.66	Chamonix	2.00
Toulouse	1.33		

4. SYNTHESE SUR LES SOURCES

En été, les concentrations de OC et de WSOC sont soumises aux influences de la source véhiculaire (parties V.1.2 et V.2.2) et de la source secondaire liée à l'activité photochimique accrue à cette saison de l'année sur ces sites (V.2.3.1.b). Le carbone secondaire a été estimé à environ 50 % sur le site de Toulouse et de Grenoble. L'estimation sur le site de Marseille paraît biaisée (partie V.3.2). La figure V.25 ci-dessous synthétise de façon graphique les résultats obtenus. Comme nous l'avons vu précédemment, les ratios WSOC/OC et OC/EC peuvent être considérés comme des indicateurs de sources. La comparaison des rapports obtenus à ceux présentés dans la littérature pour des sites bien caractérisés ou caractéristique d'un profil type de source, nous permet de visualiser l'influence des différentes sources sur les sites de l'étude.

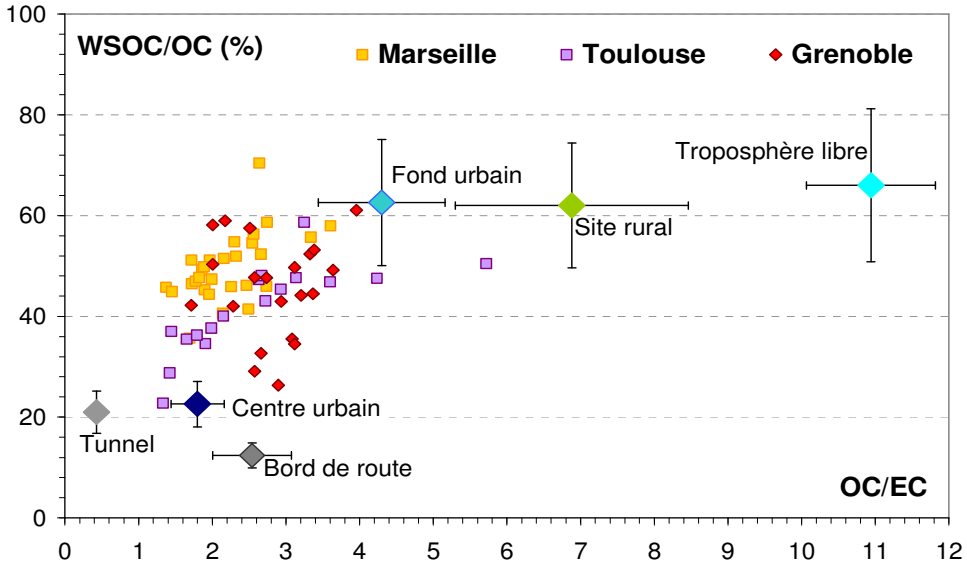


Figure V. 25 : Evaluation des sources influentes sur les sites d'étude de Marseille, Toulouse et Grenoble durant la période estivale par comparaison avec des environnements bien caractérisés dans la littérature : Troposphère libre : site d'altitude [Puxbaum et al., 2007 ; Fezko et al., 2007] ; site rural de K-Puszta [Puxbaum et al., 2007 ; Fezko et al., 2007] ; Fond urbain, centre ville [Ho et al., 2006] ; Tunnel (tableau V.2 et V.5) ; Bord de route [Ruellan et Cachier].

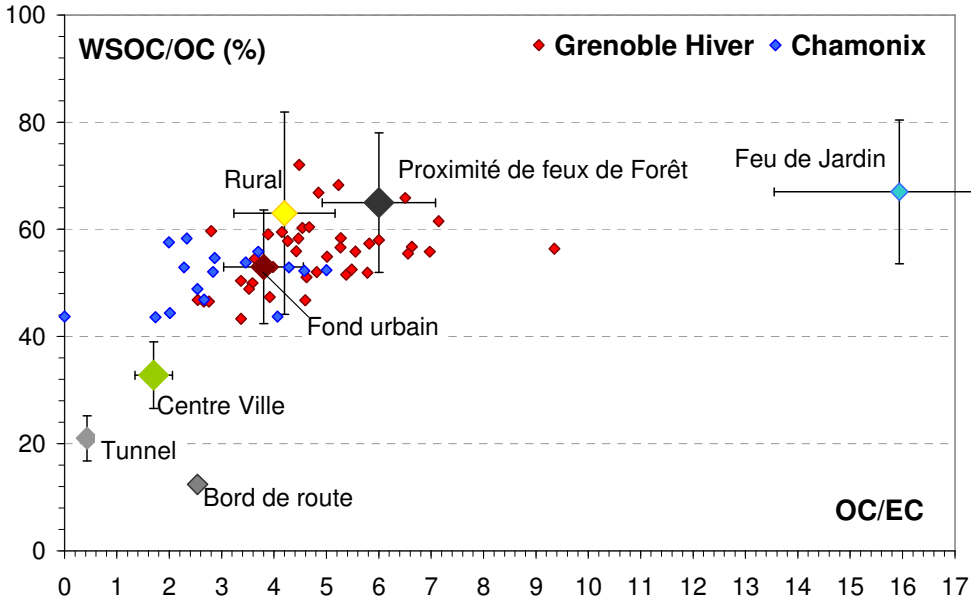


Figure V. 26 : Evaluation des sources influentes sur les sites d'étude de Grenoble et Chamonix durant la période hivernale par comparaison avec des environnements bien caractérisés dans la littérature : Feux de forêt [Mayol-Bracero et alll., 2002] ; site rural de K-Puszta [Puxbaum et al., 2007 ; Fezko et al., 2007] ; Fond urbain, centre ville [Ho et al., 2006] ; Feux de jardin (tableau V.2 et V.5) ; Bord de route [Ruellan et Cachier].

En hiver, les concentrations de OC et de WSOC sur le site de Chamonix et e Grenoble sont soumises à l'influence de la source combustion de biomasse (V.2.4) et dans une moindre mesure à la source véhiculaire (V.2.2). L'influence de la source combustion de biomasse est plus importante sur le site de Grenoble avec un rapport OC_{BB}/OC de 80% que sur le site de Chamonix qui présente un rapport

de 50%. En parallèle le carbone organique est davantage soumis à la source véhiculaire sur le site de Chamonix que sur le site de Grenoble. L'activité photochimique étant faible à cette saison de l'année sur ces sites (V.2.3.1), le carbone secondaire estimé est quasiment nul (partie V.3.2). La figure V.26 ci-dessous synthétise de façon graphique les résultats énoncés précédemment.

CHAPITRE VI.

Etude de la fraction HULIS dans l'aérosol urbain

1. CONCENTRATION ET CONTRIBUTION DES HULIS 123
   1.1. Concentration des HULIS 123
      1.1.1. Evolution annuelle de la concentration des HULIS 123
      1.1.2. Variation saisonnière de la concentration des HULIS 125
      1.1.3. Comparaison avec les valeurs de la littérature 126
   1.2. Contribution de la fraction HULIS au carbone organique 128
      1.2.1. Evolution annuelle du rapport HULIS/WSOC 129
      1.2.2. Evolution journalière et saisonnière du rapport HULIS/OC 131
   1.3. Synthèse 132

2. SOURCE DE LA FRACTION HULIS DANS L'AEROSOL URBAIN 132
   2.1. Source en été 133
      2.1.1. Influence des conditions météorologiques 133
      2.1.2. Des sources communes à toute la matière organique 129
      2.1.3. HULIS secondaires: O3 comme indicateur photochimique 135
      2.1.4. HULIS secondaires : Les diacides comme indicateurs photochimiques 136
      2.1.5. Importance de la température 140
      2.1.6. Importance des processus photochimiques 141
      2.1.7. Synthèse source été 141
   2.2. Source en hiver 142
      2.2.1. Influence des conditions météorologiques 142
      2.2.2. Relation avec la matière organique 143
      2.2.3. Lien entre la concentration de la fraction HULIS et celles des traceurs de feu 144
      2.2.4. Lien avec les acides dicarboxyliques 147
      2.2.5. Lien avec la photochimie 150
      2.2.6. Synthèse source hiver 152

3. EVOLUTION STRUCTURALE DES HULIS 152
   3.1. Evolution saisonnière de l'aromaticité des HULIS 153
      3.1.1. Caractérisation chimique 153
      3.1.2. Caractéristiques des jeux de données combinés 155
   3.2. Evolution saisonnière de la teneur en groupements carboxyliques 158
      3.2.1. Présence de groupement COOH dans la fraction HULIS 158
      3.2.2. Quantification approximative des groupements COOH dans la fraction HULIS 160
   3.3. Absorbance spécifique, outil pour déterminer les sources. 162
      3.3.1. Utilisation de l'absorbance spécifique 162
      3.3.2. Comparaison avec le standard SRFA 163
   3.4. Synthèse 163

4. CONCLUSION 164

Ce chapitre est dédié à l'étude de la fraction HULIS mesurée dans l'aérosol atmosphérique urbain, et c'est à travers les trois parties qui le constituent que nous allons tenter de répondre aux questions initialement posées : Quelle est la distribution temporelle et spatiale de la fraction HULIS ? Quelles sont ses sources de formation et d'émission ? Quelles sont ses propriétés chimiques ?

La première partie, VI.1, présente l'évolution temporelle de la concentration atmosphérique des HULIS et sa contribution au carbone organique lors du suivi annuel sur le site de Grenoble. La variabilité spatiale est également étudiée par comparaison de ces résultats avec ceux obtenus sur d'autres sites urbains. La partie VI.2 aborde une approche méthodique de l'évolution des concentrations en HULIS en fonction de celle de différentes espèces indicatrices de sources ou de phénomènes météorologiques. Le lien entre ces différentes espèces nous permet de mettre en valeur un certain nombre d'informations concernant les sources et les processus de formation des HULIS sur différents sites aux conditions météorologiques et photochimiques très différentes. Dans une troisième et dernière partie (VI.3), l'évolution structurale (l'aromaticité) de la fraction HULIS est étudiée en fonction du temps et des sources de formation impliquées.

1. CONCENTRATION ET CONTRIBUTION DES HULIS

L'objectif de cette première partie est de décrire les caractéristiques globales des HULIS en fonction de la saison et du site urbain étudié, en terme de concentrations atmosphériques dans un premier temps (partie VI.1.2), puis en terme de contribution au carbone organique (WSOC et OC) (partie VI.1.3). Cette partie nous permettra de définir l'importance en terme de masse de la fraction HULIS dans l'aérosol organique urbain.

1.1. Concentration des HULIS

L'évolution annuelle de la concentration atmosphérique des HULIS est d'abord brièvement décrite (partie VI.1.1.1). Puis les concentrations moyennes saisonnières sur les différents sites urbains sont analysées (partie VI.1.1.2). Enfin, la pertinence et la validité des valeurs atmosphériques sont évaluées et discutées par comparaison avec celles de la littérature dans la partie VI.1.1.3.

1.1.1. Evolution annuelle de la concentration des HULIS

La figure VI.1 montre la variation annuelle de la concentration d'HULIS sur les différents sites étudiés, et la figure VI.2, les moyennes mensuelles sur le site de Grenoble. Les HULIS provenant des sites de Strasbourg et de Paris sont présentés dans cette partie uniquement pour comparer leurs concentrations hivernales à celles de Grenoble et Chamonix, ces échantillons ayant déjà fait le sujet d'une étude [Pissot et al., en préparation]. Les concentrations faibles couvrent une large période comprise entre les mois d'avril et octobre puis augmentent durant la période la plus froide, de novembre à mars. Cette variation saisonnière de la concentration d'HULIS est identique à celle des

autres espèces carbonées OC, WSOC et EC étudiées précédemment (partie V.1), c'est-à-dire qu'elle atteint ses valeurs maximales en hiver.

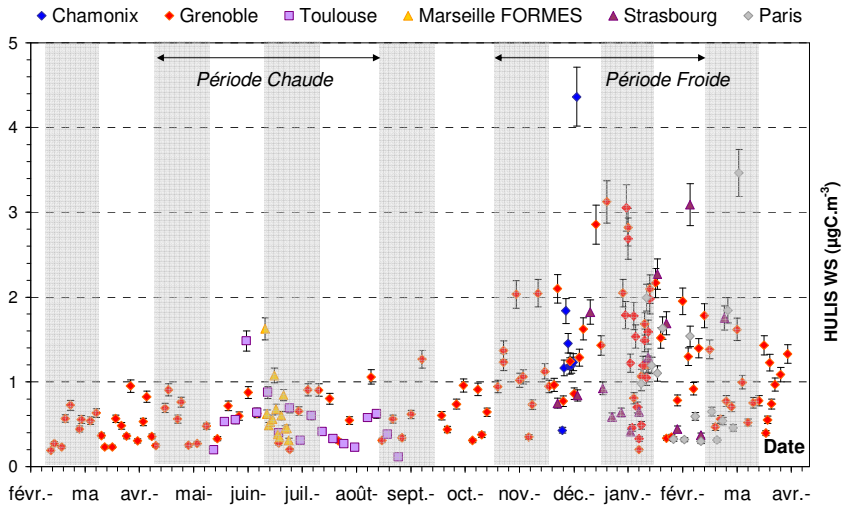


Figure VI. 1 : Evolution annuelle de la concentration atmosphérique des HULISWS (µgC.m^{-3}) sur les différents sites d'étude. La barre d'erreur représente l'erreur sur la mesure.

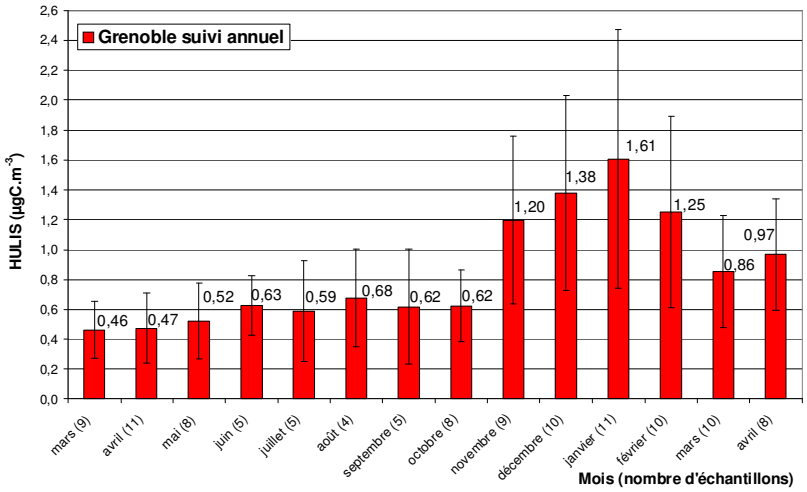


Figure VI. 2 : Variation mensuelle de la concentration atmosphérique d'HULISWS sur le site de Grenoble. Le nombre entre parenthèses à la droite du mois correspond au nombre d'échantillons analysés. La valeur donnée au sommet de chaque colonne de l'histogramme correspond à la concentration moyenne d'HULIS. La barre d'erreur représente l'écart type calculé pour la série d'échantillons correspondante.

Au cours de la période estivale les concentrations d'HULIS quantifiées sur le site de Grenoble, Toulouse et Marseille présentent des valeurs comprises majoritairement entre 0.2 et 1 µgC.m^{-3}. L'écart entre les valeurs minimales et maximales augmente durant la période hivernale sur les trois sites (Grenoble, Strasbourg et Paris) variant entre 0.2 et 3 µgC.m^{-3}. Bien que les concentrations d'HULIS aient tendance à augmenter durant les périodes froides, des valeurs minimales de l'ordre de 0.2 µgC.m^{-3} sont observées durant toute l'année et sur tous les sites urbains. La récurrence de ces faibles valeurs pourrait être davantage reliée au phénomène météorologique de dispersion qu'à une diminution des sources ou processus responsables de la présence des HULIS dans l'atmosphère. Cette hypothèse est analysée dans la suite de ce chapitre (VI.2.1.1 et VI.2.2.1) en étudiant le lien entre la concentration d'HULIS et la vitesse du vent.

1.1.2. Variation saisonnière de la concentration des HULIS

Les HULIS présentant la même variation saisonnière que la matière organique, le découpage saisonnier utilisé précédemment dans le chapitre V est conservé pour étudier la concentration moyenne des HULIS en fonction de la saison. Nous ferons donc dans cette partie la distinction entre l'été (mai-juin-juillet-août), l'hiver (novembre-décembre-janvier-févrirer) et la mi-saison, période de transition (mars-avril et septembre-octobre), afin de dégager les grandes tendances de l'évolution de la concentration des HULIS. Les concentrations moyennes, minimales et maximales sont répertoriées dans le tableau VI.1, pour chaque site urbain et chaque période.

Tableau VI. 1 : Moyennes saisonnières des concentrations ± écart type, valeurs minimales et maximales de la fraction HULIS$_{WS}$ sur les différents sites urbains (24h de prélèvement) et à l'émission de différentes sources de particules. ***n*** **représente le nombre de données journalières. Le coefficient de variation (***Coeff var.***) est le rapport entre l'écart type et la moyenne.**

Site de prélèvements	*n*	*Coeff Var.*	*Moyenne*	*min - max*
Eté *[mai - août]*				
Grenoble été	22	44.0	0.59 ± 0.26	0.20 – 1.11
Marseille FORMES	14	54.6	0.64 ± 0.35	0.31 – 1.63
Toulouse	15	39.5	0.48 ± 0.19	0.23 – 0.87
Hiver *[novembre – mars]*				
Grenoble	55	51.4	1.38 ± 0.71	0.20 – 3.12
Paris	10	61.0	1.00 ± 0.61	0.30 – 2.00
Strasbourg	15	68.4	1.17 ± 0.80	0.37 – 3.09
Chamonix	8	73.3	1.61 ± 1.18	0.43 – 4.36
Mi-Saison *[mars-avril, sept.-oct.]*				
Grenoble mi-saison	51	53.0	0.66 ± 0.35	0.23 – 1.62

Les observations effectuées précédemment, concernant l'évolution des concentrations journalières, restent valables à l'échelle saisonnière. La concentration moyenne des HULIS est plus faible durant la période estivale avec une valeur moyenne de 0.48 et 0.59 µgC.m^{-3} pour les sites de Toulouse et de Marseille, respectivement. La concentration moyenne augmente durant la période hivernale sur les différents sites urbains avec des valeurs moyennes comprises entre 1.00 et 1.42 µgC.m^{-3} pour les sites de Paris et de Grenoble, respectivement. Le site de Chamonix présente comparativement aux autres sites hivernaux, la concentration moyenne et la variabilité la plus élevée avec une valeur atteignant 1.61 ± 1.18 µgC.m^{-3}.

La variation de la concentration moyenne des HULIS est plus importante entre l'été et l'hiver sur un même site qu'entre deux sites urbains différents à la même saison. La concentration des HULIS dans l'aérosol urbain semble donc dépendre principalement de la saison d'étude et non du site géographique.

1.1.3. Comparaison avec les valeurs de la littérature

1.1.3.a. Milieu urbain

Dans la littérature, des études sur la fraction HULIS ont été menées en milieu urbain, sur des périodes de temps plus ou moins courtes (variant de quelques jours à quelques mois), soit durant la période estivale uniquement [Sannigrahi et al., 2006, Salma et al., 2007], soit la période hivernale uniquement [Facchini et al., 1999 ; Matta et al., 2003], ou encore durant ces deux périodes afin de souligner davantage la sensibilité saisonnière des HULIS sur un même site [Decesari et al., 2001 ; Krivácsy et al., 2008 ; Duarte et al., 2007 ; Limbeck et al., 2005]. Un seul suivi annuel de la concentration de la fraction HULISWS a été effectué en milieu urbain dans la ville de Vienne en Autriche [Limbeck et al., 2005]. Le détail de ces différentes études (protocole d'extraction, site, taille des PM, période de prélèvement, etc.) est listé dans l'annexe A.

Nos résultats peuvent être comparés quantitativement avec ceux obtenus pour des études portant sur les PM10, mais également les PM2.5, car les particules appartenant à la gamme de taille comprise entre 3.5-10 µm est dénuée d'HULIS [Matta et al., 2003 ; Decesari et al., 2006]. La comparaison avec les PM1.5, reste possible, mais mène à une incertitude qui peut être estimée entre 3 % et 16 % de la concentration, pour les sites urbains en hiver [Matta et al., 2003 ; Decesari et al., 2006].

L'évolution saisonnière des concentrations en HULIS sur nos différents sites d'étude, présente une tendance similaire à celle observée dans la littérature pour des sites urbains et de fond urbains, avec un maximum prononcé en hiver, un minimum en été, et des valeurs intermédiaires en automne et au printemps. Contrairement à nos résultats, la variation de la concentration moyenne d'HULISWS entre l'été et l'hiver est plus marquée pour la plupart des études de la littérature, variant notamment de 0.24 à 5.44 µgC.m^{-3} à Christchurch [Krivácsy et al., 2008] ; de 0.35 à 2.11 µgC.m^{-3} à Auckland [Krivácsy et al., 2008] ; de 0.60 à 2.33 µgC.m^{-3} à Aveiro [Duarte et al., 2007] et de 0.4 à 3 µgC.m^{-3} dans la vallée du Pô [Decesari et al., 2001]. La comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature est à entreprendre avec retenue car les méthodes d'extraction utilisées sont différentes et chacune altère la nature chimique de l'extrait selon sa spécificité, comme nous l'avons amplement décrit dans le Chapitre II.

Les concentrations moyennes d'HULIS obtenues en été sur les différents sites urbains (0.55 µgC.m^{-3} à Grenoble, 0.67 à Marseille et 0.45 à Toulouse) sont comparables et encadrées par les valeurs de la littérature citées précédemment. Bien que les méthodes d'extraction soient différentes, notre protocole semble isoler une fraction HULIS similaire, suggérant la faible proportion d'interférents dans l'aérosol organique soluble durant la période estivale.

En revanche pour la période hivernale, les concentrations moyennes obtenues sur les quatre sites urbains présentent toutes des valeurs sensiblement plus faibles que celles proposées dans la littérature, avec une moyenne de 1.36 µgC.m^{-3} à Grenoble, 1.14 Strasbourg, 0.90 à Paris et 1.39 à Chamonix. Cette différence peut être directement liée au protocole d'extraction utilisé par les

différents laboratoires. Durant les périodes hivernales, les différents sites urbains sont fortement touchés par les émissions de combustion de bois dues au chauffage résidentiel (Chapitre V) [Pissot et al., en préparation ; Krivácsy et al., 2008]. La combustion de bois émet une multitude de composés organiques dans l'atmosphère dont des composés aromatiques fonctionnalisés tels que les phénols (la vanilline et le syringaldehyde sont notamment les plus abondamment émis [Graham et al., 2002]). Ces méthoxyphénols sont générés lors de la pyrolyse de la lignine. Les protocoles d'extraction employés par Krivácsy et al., [2008], Duarte et al. [2007] et Decesari et al., [2001] ont l'inconvénient d'extraire simultanément les HULIS et les phénols, ce qui conduit à la surestimation de la concentration atmosphérique des HULIS qu'ils quantifient (c.f. Chapitre II). Ces protocoles sont donc particulièrement sensibles aux interférents (les phénols) lorsqu'il y a des épisodes de combustion de biomasse (feu de forêt, chauffage au bois, etc.). La sélectivité du protocole que nous employons permet l'élimination des phénols avant l'élution des HULIS (partie III.4). La différence obtenue entre nos valeurs et celles de la littérature peut donc être expliquée par la différence de sélectivité et de spécificité des protocoles d'extraction employés.

Les concentrations moyennes obtenues en milieu urbain dans la ville de Vienne par Limbeck et al. [2005] sont de 0.31 $\mu gC.m^{-3}$ en été et 0.63 $\mu gC.m^{-3}$ en hiver. Ces valeurs sont relativement faibles par rapport aux nôtres, particulièrement en hiver. La méthode d'extraction utilisée par Limbeck et al. [2005] est particulièrement sélective puisque deux étapes de séparation sont utilisées pour extraire la fraction HULIS (III.4.3). Cette grande sélectivité que nous avons mise en évidence lors de la comparaison des deux méthodes dans le Chapitre III peut expliquer en partie les différences observées.

1.1.3.b. Comparaison avec des Sites ruraux

Les seuls autres suivis annuels de la fraction HULIS, ont été effectués lors de la campagne CARBOSOL, menée sur six différents sites de fond à travers l'Europe [Fezcko et al., 2007]. Comme nous l'avons évoqué précédemment, la comparaison quantitative des concentrations avec nos données est délicate car la méthode d'extraction de la fraction HULIS n'est pas identique à celle que nous avons utilisée. Nous pouvons cependant comparer les tendances. Des différences importantes sont observées pour les variations saisonnières des fractions HULIS sur ces différents sites comme l'illustre la figure VI.3. Aux Azores et aux sites d'altitude (Schauinsland et Puy de Dôme) un maximum de la concentration d'HULIS est observé en été, tandis que sur les sites continentaux de très basse altitude la variation saisonnière présente un maximum en hiver. La variation saisonnière de la fraction HULIS obtenue en milieu urbain est présentée ci-dessous (figure VI.4). La tendance observée est similaire à celle observée sur les sites de basse altitude d'Aveiro et de K-puszta, montrant la dominance de la source hivernale sur la concentration des HULIS. Pour le site d'Aveiro et de K-puszta de telles concentrations observées en hiver semblent étroitement liées à la combustion de bois due au chauffage résidentiel, abondante à cette époque comme en témoigne les fortes concentrations des traceurs de feux dans l'aérosol (lévoglucosan, potassium fin) [Fezcko et al., 2007 ; Luckás et al., 2007 ; Puxbaum et al., 2007]. La tendance saisonnière étant identique sur nos sites d'étude, nous

pouvons par analogie, émettre l'hypothèse que la forte concentration d'HULISws observée en hiver sur nos sites urbains soit reliée à la combustion de bois. Ceci sera vérifié dans la suite de ce chapitre.

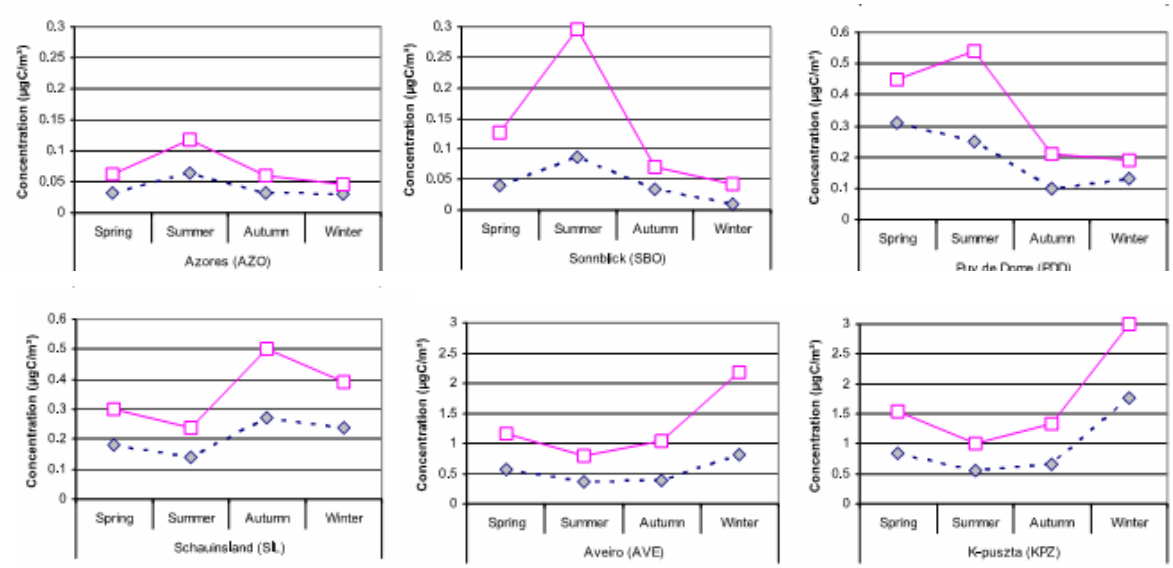


Figure VI. 3 : Evolution saisonnière de la concentration d'HULIS (µgC.m^{-3}) sur les différents sites d'étude de la campagne CARBOSOL. Ces graphiques sont directement extraits de l'article de Fezcko et al., [2007]. La concentration d'HULIS Water Soluble est représentée par le losange bleu plein et celle des HULIS Totaux par le carré rose. Le calcul permettant la concentration moyenne saisonnière comprend les valeurs des mois suivant : Printemps (Mars-Mai) ; Eté (Juin-Août) ; Automne (Septembre-Novembre) ; Hiver (Décembre-Fevrier).

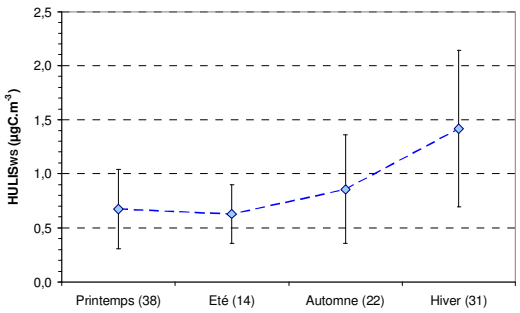


Figure VI. 4 : Evolution saisonnière de la concentration d'HULISws (µgC.m^{-3}) sur le site de Grenoble. A l'image de Fezcko et al. [2007]. Printemps (Mars-Mai) ; Eté (Juin-Août) ; Automne (Septembre-Novembre) ; Hiver (Décembre-Fevrier). Le nombre entre parenthèses représente le nombre d'échantillons. La barre d'erreur est l'écart type obtenue pour chaque catégorie.

1.2. Contribution de la fraction HULIS au carbone organique

L'importance des HULIS dans l'aérosol organique urbain peut être estimée en évaluant sa contribution, en terme de masse de carbone, au carbone organique soluble (WSOC) et au carbone organique total fonctionnalisé (OC). La contribution des HULIS au carbone organique soluble dans l'eau (WSOC) est déterminée dans la partie VI.1.2.1 ; celle au carbone organique (OC) est déterminée dans la partie VI.1.2.2. Dans chacune des parties, les évolutions annuelles du rapport HULIS/WSOC et HULIS/OC sont étudiées et les valeurs moyennes saisonnières sont comparées à celles de la littérature obtenues pour des environnements similaires.

1.2.1. Evolution annuelle du rapport HULIS/WSOC

L'évolution annuelle de la contribution des HULIS à la fraction soluble du carbone organique est présentée dans la figure VI.5. La contribution présente des valeurs maximales en été pouvant atteindre 50% sur le site de Toulouse et de Grenoble, le reste de l'année les valeurs sont comprises entre 20 et 35%.

Les moyennes saisonnières sont de 25.5 et 29.5% pour les sites de Grenoble et Chamonix en hiver, la contribution moyenne augmente légèrement en été avec des valeurs moyennes de 36.6 et 40% pour le site de Grenoble et de Toulouse. En revanche le site de Marseille se différencie, présentant une valeur moyenne significativement plus faible de 28.5%. Les contributions moyennes, minimales et maximales sont répertoriées dans le tableau VI.2, pour chaque site.

Tableau VI. 2 : Contributions moyennes ± écart type, contributions minimales et maximales de la fraction HULISWS à WSOC, et à OC, sur les différents sites urbains et à l'émission de différentes sources de particules. Le coefficient de variation (*Coeff. Var.*) est calculé par rapport à la moyenne, et donné en pourcentage (%). *n* est le nombre de données journalières (24h). n est le nombre d'échantillons.

		HULIS/WSOC (%)			*HULIS/OC (%)*		
	n	*Coeff var*	*moyenne*	*min - max*	*Coeff var*	*moyenne*	*min - max*
Eté							
Grenoble	21	20	36.6 ± 7.6	21.8 – 48.4	33	16.5 ± 5.5	7.4 – 27.6
Marseille FORMES	14	21	28.5 ± 5.9	18.7 – 39.7	26	14.1 ± 3.7	9.2 – 21.6
Toulouse	16	22	40.5 ± 9.3	24.8 – 57.9	29	17.3 ± 5.1	8.4 – 24.2
Hiver							
Grenoble	40	18	29.5 ± 5.4	21.2 – 42.8	18	16.5 ± 3.0	11.3– 24.2
Chamonix	8	12	25.5 ± 3.0	22.5 –30.7	14	12.7±1.7	10.8– 15.5
Mi Saison							
Grenoble	51	24	31.8 ± 7.9	17.7– 56.0	33	16.9 ± 5.6	6.9 – 41.7
A l'émission							
Feu de jardin	3	/	8.2 ± 0.3		/	6.2±0.6	
Emissions véhiculaire (tunnel)	4	/	18-25		/	2-5%	

Les concentrations moyennes des contributions des HULISWS à la fraction WSOC sont comprises dans la littérature entre 23% et 62% pour la période estivale [Sannigrahi et al. 2006 ; Salma et al., 2007] et entre 39% et 50% pour la période hivernale [Decesari et al., 2001 ; Sullivan et al., 2006 ; Duarte et al., 2005] (Annexe A). La fourchette de valeur contenue dans la littérature pour chaque saison est très large. Comme dans la partie précédente (VI.1), nos résultats sont comparables avec ceux de la littérature durant la période estivale, mais diffèrent sensiblement durant la période hivernale. Là encore, l'utilisation d'une méthode d'extraction moins sensible aux interférents largement émis en hiver (méthoxyphénols) peut expliquer ces différences : la concentration d'HULIS quantifiée étant plus faible avec notre méthode, sa contribution est donc moindre.

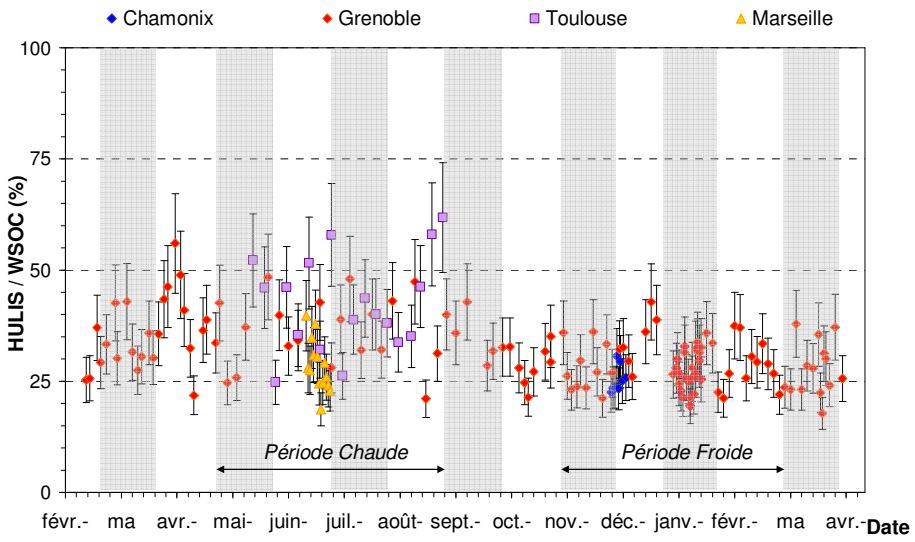


Figure VI. 5 : Variation journalière de la contribution des HULIS à la fraction WSOC, exprimée en pourcentage, sur les différents sites d'étude. La barre d'erreur correspond à l'incertitude sur les mesures.

La technique proposée par Decesari et al. [2000], exposée dans la partie II.3.2.3, permet de subdiviser en trois catégories environ 87% de la masse totale de WSOC: (1) les composés neutres ou basiques, (2) les acides mono- et di-carboxyliques, et (3) les composés organiques polyacides que l'on associe aux HULIS. L'évolution saisonnière de la concentration des différentes fractions de WSOC a été explorée sur des aérosols prélevés dans la vallée du Pô en Italie [Decesari et al., 2001]. Les trois fractions montrent la même tendance saisonnière avec une concentration maximale en hiver et minimale en été. La fraction polyacide est la fraction qui contribue le plus à la fraction WSOC durant l'année, à l'exception de l'été où la fraction mono-diacide domine. De l'été à l'hiver, les composés neutres, fortement émis lors de combustion de biomasse, voient leur concentration moyenne augmenter d'un facteur 7 tandis que les composés mono-diacides et les composés polyacides voient seulement leur concentration doubler. La forte émission des composés neutres lors de combustion de bois, peut expliquer la diminution de la contribution des HULIS au WSOC durant la période hivernale. A partir de ces observations, les faibles pourcentages obtenus en hiver par rapport à l'été sont probablement liés à la source combustion de bois auxquels sont soumis les sites de Grenoble et de Chamonix.

Une contribution HULIS/WSOC de 21% est observée sur des PM10 prélevés à proximité des feux de forêt en Amazonie. Les concentrations d'HULIS quantifiées dans ce cas ne sont pas interférées par des phénols et sont donc relativement comparables à nos mesures [Decesari et al., 2006]. La valeur obtenue dans cet environnement est proche de celle observée sur les sites urbains en hiver et plus particulièrement sur celui de Chamonix, ce qui semble indiquer l'influence d'une source combustion de biomasse sur ces deux sites. Mayol-Bracero et al. [2002b] présentent un rapport HULIS/WSOC de 26% pour un aérosol prélevé à quelques mètres des panaches de feux de forêt en Amazonie mais la méthode d'extraction utilisée pour cette quantification est sensible aux interférents phénoliques [Decesari et al., 2001]. Le rapport obtenu par Decesari et al. [2001], avec la même méthode d'extraction, présente une contribution de 41% dans la vallée du Pô, site périphérique pollué.

La différence entre les deux rapports est probablement liée à la proximité des sources de combustion de bois (l'aérosol étudié par Decesari et al. [2001] est plus éloigné des sources de combustion et par conséquent plus vieilli). Adoptons ce raisonnement pour les sites de notre étude : bien que la variation entre les différentes valeurs soit moins marquée, Chamonix serait le site où l'aérosol est le plus « fraîchement » émis comparativement à Grenoble. Les valeurs déterminées à l'émission du feu de jardin montrent un rapport HULIS/WSOC faible et inférieur à 10%, ce qui est en accord avec notre hypothèse.

Le site de Marseille présente comparativement aux autres sites urbains étudiés pendant la période estivale la contribution HULIS/WSOC la plus faible avec un rapport de 28.5%. Parallèlement le rapport HULIS/WSOC mesuré dans un tunnel est d'environ 20% (tableau VI.2). Le rapport plus faible observé sur le site de Marseille pourrait être dû à la présence d'une source véhiculaire influente.

1.2.2. Evolution journalière et saisonnière du rapport HULIS/OC

Sur nos différents sites d'étude, la contribution d'HULIS au carbone organique totale (OC) est relativement constante tout au long de l'année avec des contributions moyennes mensuelles comprises entre 14.1 et 17.3% (tableau VI.2 et figure VI.6). Le site de Chamonix se démarque légèrement, avec une contribution HULIS/OC de 12.7%.

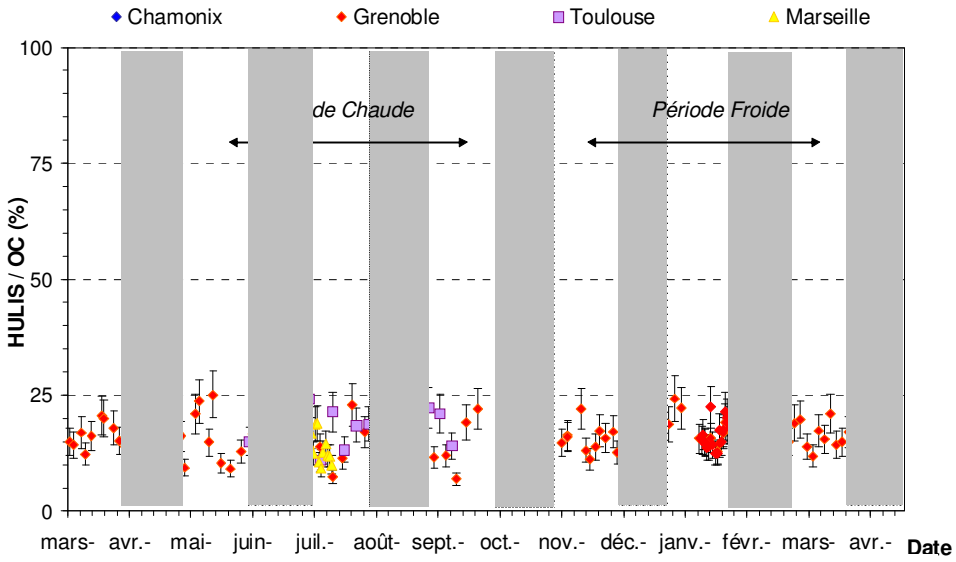


Figure VI. 6 : Variation journalières du rapport HULISWS/OC (%) sur les différents sites d'étude.

Dans la littérature, la contribution moyenne des HULISWS au carbone organique totale de l'aérosol pour des sites urbains est comprise entre 14 et 22% pour les périodes estivales et de 15 à 21% pour les périodes hivernales. Pour les études de Duarte et al. [2007] et de Decesari et al. [2001], le rapport HULIS/OC a tendance à augmenter légèrement de l'été à l'hiver alors que pour Krivácsy et al. [2008] la tendance s'inverse. Contrairement à la littérature, le rapport HULIS/OC mesuré ne présente pas une variation saisonnière significative (figure VI.6).

L'importance de cette contribution et sa constance au cours du temps montre l'importance de la fraction HULIS dans l'aérosol organique urbain en terme de masse. Outre la fraction HULISWS, OC contient également la fraction HULIS insoluble dans l'eau, que l'on peut approcher par la fraction HULISAS. Cette fraction HULISAS présente en général des concentrations analogues à la fraction HULISWS [Fezcko et al., 2007 ; Baduel et al., 2009b]. En première approximation, nous pouvons donc estimer que la contribution de la fraction HULIST par rapport à OC est d'environ 30% dans l'aérosol urbain.

1.3. Synthèse

La fraction HULIS présente la même variation saisonnière que la matière carbonée (OC, WSOC et EC), avec des valeurs minimales en été et maximales en hiver. La variation saisonnière de la concentration atmosphérique moyenne de la fraction HULIS est plus importante que la variation géographique entre différents sites urbains. Les concentrations atmosphériques de la littérature, obtenues sur des sites comparables, encadrent nos valeurs, et les quelques différences observées peuvent être directement reliées à la spécificité de la méthode d'extraction employée.

La source combustion de bois semble importante sur les sites urbains en hiver et influe sur la contribution des HULISws au WSOC. La source combustion de bois semble être une explication possible de la forte concentration des HULIS en hiver. Cette hypothèse est étudiée dans la partie VI.2.2.

Pour finir, la contribution moyenne HULISws/OC (16%) montre l'importance, en terme de masse de carbone, de la fraction HULIS dans l'aérosol organique urbain et cela quelque soit la saison.

2. SOURCE DE LA FRACTION HULIS DANS L'AEROSOL URBAIN

Il existe plusieurs hypothèses sur la nature des sources primaires et secondaires de la fraction HULIS mais celles-ci sont encore mal cernées. Les influences respectives des sources primaires et secondaires sont rarement estimées, et les mécanismes réactionnels de formation et de dégradation des HULIS restent encore à découvrir. Cette partie vise donc à améliorer et à valider nos connaissances sur les sources d'émission et de formation des HULIS dans l'aérosol urbain.

Le Chapitre V nous a permis de mettre en évidence une forte influence sur les concentrations atmosphériques de OC et de WSOC de la source véhiculaire et de la source combustion de bois dû au chauffage résidentiel, sur les sites urbains en hiver et celle de la source secondaire et de la source véhiculaire sur les sites urbains en été. La concentration atmosphérique des HULIS présente la même variation saisonnière que celle de la fraction WSOC et de OC, comme nous venons de l'observer dans la partie VI.1, avec une valeur minimale en été et maximale en hiver. Les HULIS faisant partie intégrante de ces deux fractions, nous pouvons donc, par analogie, nous demander si les HULIS sont issus des mêmes sources et processus de formation que OC et WSOC.

Les sources des HULIS durant la période estivale, période où les conditions sont propices à la formation d'espèces secondaires sont étudiées dans la partie VI.2.1, les sources des HULIS durant la période hivernale, période exposée à d'importantes émissions de combustion de bois et favorable à l'accumulation de polluants primaires sont explorées dans la partie VI.2.2. Les périodes de mi-saisons ne sont pas traitées car ce sont des périodes de transition entre l'été et l'hiver où l'influence et la signature des sources évoluent rapidement.

2.1. Source en été

Les sources responsables de la présence des HULIS dans l'aérosol urbain durant la période estivale sur les sites de Marseille, Grenoble et Toulouse sont traitées dans cette partie. L'influence des conditions de dynamique atmosphérique sur les concentrations d'HULIS est établie dans une première partie (VI.2.1.1). Le lien existant entre les HULIS et les différentes fractions de la matière organique, OC, WSOC et EC, est ensuite déterminé dans la partie (VI.2.1.2). Enfin, la relation entre les HULIS et différentes espèces formées via des processus d'oxydation atmosphérique, est explorée en comparant l'évolution des concentrations des HULIS avec celles de l'ozone, des acides secondaires et du carbone organique secondaire. La synthèse des résultats obtenus dans cette partie est présentée dans un dernier paragraphe (VI.2.1.7).

2.1.1. Influence des conditions météorologiques

L'effet dispersif du vent sur la concentration de la matière carbonée a été mis en évidence sur le site de Grenoble (été) et dans une moindre mesure sur le site de Marseille, par la décroissance commune de OC, WSOC et EC avec l'augmentation des vitesses de vent (partie V.2.3.1.a). La présence de phénomène de dispersion n'a pu être démontrée à Toulouse car nous ne possédons pas les données de la vitesse de vent sur ce site de prélèvement. Nous pouvons nous demander si les concentrations d'HULIS sont aussi soumises à ce phénomène météorologique.

La figure VI.7 montre ainsi la relation entre les concentrations d'HULIS et la vitesse du vent et la figure VI.8 la relation entre les concentrations d'HULIS et la température sur les sites de Marseille, Grenoble et Toulouse. Les concentrations atmosphériques minimales d'HULIS ne montrent pas de dépendance avec l'accroissement de la force du vent. En revanche les valeurs maximales diminuent quant à elles de manière plus importante avec l'augmentation de la vitesse moyenne du vent, notamment à partir de 1.5 $m.s^{-1}$ sur le site de Grenoble et de Marseille, les concentrations maximales d'HULIS sont observées entre 0 et 1.5 $m.s^{-1}$. En parallèle, on observe l'augmentation de la concentration des HULIS lorsque la température croît sur les trois sites urbains en été. Ainsi, les maxima de concentration sont observés lorsque la température est élevée et pour les conditions de vent faible. Finalement, l'effet dispersif du vent, responsable des faibles concentrations de la matière carbonée déjà souligné précédemment, est également mis en évidence pour la fraction HULIS par la décroissance de sa concentration avec l'augmentation de la vitesse des vents. Cette tendance indique également que les HULIS sont produits localement en milieu urbain, et non issus du transport.

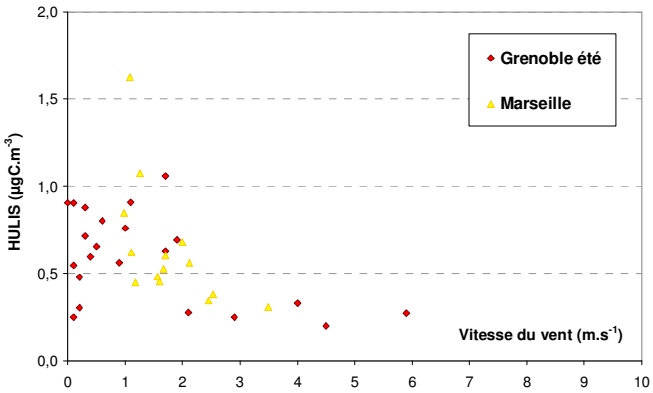


Figure VI. 7: Lien entre la concentration atmosphérique d'HULIS (µgC.m^{-3}) et la vitesse du vent (m.s^{-1}), sur le site de Grenoble et de Marseille.

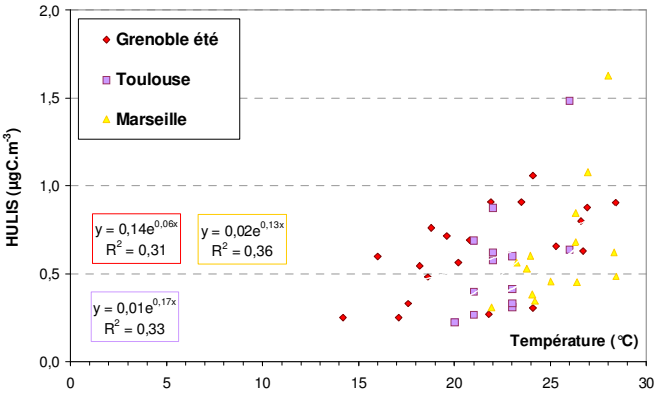


Figure VI. 8: Lien entre la concentration atmosphérique d'HULIS (µgC.m^{-3}) et la température sur le site de Grenoble, Toulouse et Marseille.

2.1.2. Des sources communes à toute la matière organique

Les liens existants entre les sources des HULIS et celles des différentes fractions de la matière organique, EC, OC et WSOC sur les différents sites sont déterminés dans cette partie.

Le lien entre les concentrations d'HULIS et celles de la fraction EC est illustré par la figure VI.9 présentée ci-dessous.

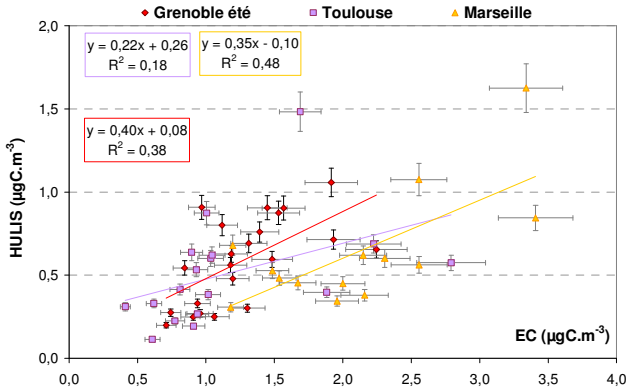


Figure VI. 9 : Lien entre les concentrations atmosphériques, exprimées en µgC.m^{-3}, des HULIS et de EC sur le site de Grenoble, Toulouse et de Marseille à la période estivale. Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude sur la mesure.

Ces deux espèces ne présentent pas de corrélation significative entre elles et cela quelque soit le site considéré. Comme EC est un traceur primaire des combustions de tout type (fuel, bois, etc.), l'absence de covariation avec les HULIS suggère que ces derniers ne sont pas de nature primaire et que leur abondance dans l'aérosol est indépendante des processus de combustion en été. Les sites urbains en été ne sont pas soumis à des émissions de combustion de biomasse (feu de forêt), comme en témoigne l'absence de traceur de feu dans les particules prélevées (partie V.2.4.1). En été, la concentration de EC dans l'aérosol est principalement régit par la source véhiculaire comme cela a été souligné dans la partie V.2.2 à l'aide de la valeur du rapport OC/EC. Bien qu'une quantité d'HULIS ait

été quantifiée à l'émission de la source véhiculaire (Tableau VI.1, partie VI.1.1), la source véhiculaire primaire d'HULIS n'est pas la source principale sur les trois sites urbains.

Les liens entre les concentrations d'HULIS et celles des fractions organiques OC et WSOC sont illustrés par la figure VI.10 et la figure VI.11 présentées conjointement ci-dessous. Une corrélation significative est observée entre les concentrations d'HULIS et de OC ainsi qu'entre les HULIS et WSOC sur les trois sites. Ces fortes corrélations impliquent que les HULIS sont issus des mêmes sources et/ou processus de formation que OC et que WSOC. La meilleure corrélation est obtenue entre les HULIS et le WSOC, ce qui est directement dû au fait que ces fractions appartiennent toutes deux aux espèces solubles dans l'eau de la matière organique. Le WSOC est généré majoritairement par des processus d'oxydations secondaires en été (partie V.2.1), et sa forte covariation avec les HULIS nous mène à supposer qu'ils présentent cette origine commune.

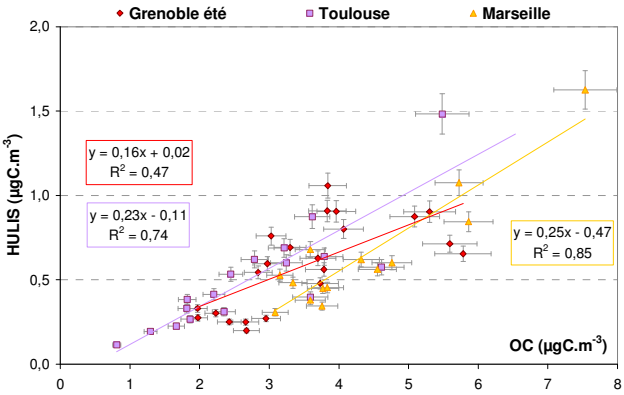


Figure VI. 10: Lien entre la concentration atmosphérique d'HULIS et de OC en été, concentration exprimée en µgC.m^{-3} sur les trois sites urbains. Les barres d'erreur représentent l'incertitude sur les mesures.

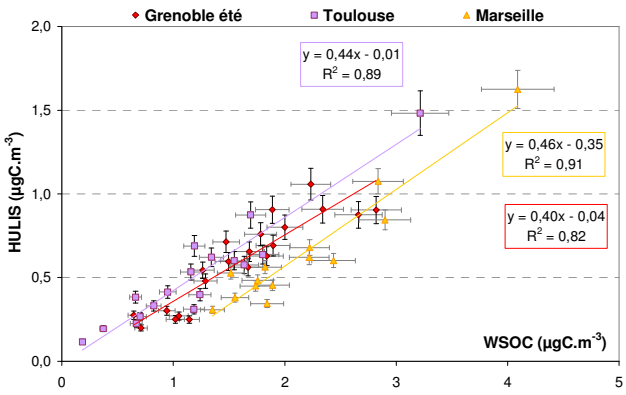


Figure VI. 11 : Lien entre la concentration atmosphérique d'HULIS et de WSOC en été, concentration exprimée en µgC.m^{-3} sur les trois sites urbains. Les barres d'erreur représentent l'incertitude sur les mesures.

Afin de tester l'hypothèse d'une source secondaire des HULIS, on peut étudier l'évolution des concentrations en fonction de l'ozone, des acides dicarboxyliques et de la température.

2.1.3. HULIS secondaires: O3 comme indicateur photochimique

L'ozone n'est pas sur les sites de Toulouse et Grenoble un bon indicateur d'épisodes de photochimie locale car cette espèce est aussi très influencée par le transport (partie V.2.3.1). De ce fait nous n'observons aucune corrélation significative entre les HULIS et l'ozone sur les sites de Toulouse et de Grenoble (figure VI.12). Sur le site de Marseille la régression linéaire présente un coefficient de régression R^2 de 0.76. A noter que la droite de régression est fortement influencée par 3 points dont les concentrations d'ozone sont très importantes et semblent influencer l'allure de la droite. Sans ces échantillons il n'y a pas de covariation entre l'ozone et les HULIS sur le site de Marseille. L'utilisation de l'ozone ne nous permet donc pas clairement de déterminer l'origine secondaire de la fraction HULIS sur ces différents sites.

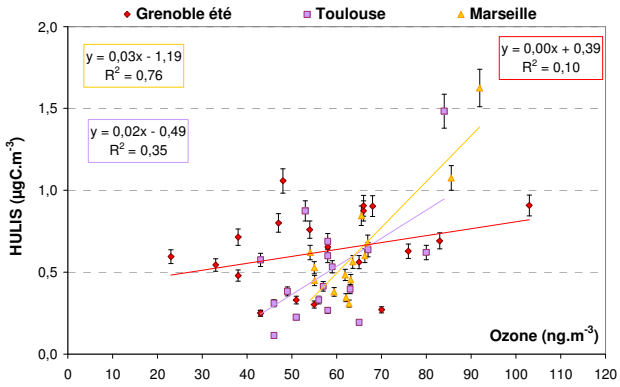


Figure VI. 12 : Lien entre la concentration atmosphérique d'HULIS (µgC.m^{-3}) et d'Ozone (ng.m^{-3}) en été sur le site de Grenoble et de Marseille.

2.1.4. HULIS secondaires : les diacides comme indicateurs photochimiques

En été, la présence des diacides C2-C5 dans l'aérosol est principalement dû à des processus secondaires ayant lieu dans l'atmosphère [Legrand et al., 2007a]. De nombreuses études montrent le lien étroit entre les concentrations d'acides dicarboxyliques et l'activité photochimique. La proportion des diacides provenant de source primaire et secondaire reste peu connue, cependant il est largement admis que ces acides sont principalement générés par des processus secondaires. La nature des précurseurs, anthropique ou biogénique, reste en revanche difficile à estimer. Les acides dicarboxyliques sont donc utilisés comme indicateurs de la présence de carbone organique secondaire en été [Ray et al., 2005] et nous allons également les étudier dans ce sens. Un bref descriptif basé essentiellement sur les travaux de Legrand et al. [2007] sur les sources des diacides en été est présenté dans un premier paragraphe (V.2.1.5.a) avant de déterminer le lien qu'entretiennent les différents diacides étudiés avec les HULIS (V.2.1.5.b et V.2.1.5.c).

2.1.4.a. Rappels sur les sources de diacides

Les acides étudiés dans ces travaux sont l'acide malonique, oxalique, succinique, glutarique, malique. Ces diacides sont majoritairement générés lors de réactions photochimiques en phase aqueuse [Legrand et al., 2007a, et références incluses]. L'acide oxalique est le diacide le plus abondant dans l'aérosol rural, marin et urbain. Sa prédominance est probablement liée au fait qu'il soit le produit de fin de chaîne de plusieurs mécanismes réactionnels issus de diacides de plus grande masse moléculaire. Les mécanismes de formation de l'acide oxalique comprennent la photo-oxydation de COV de nature anthropique et biogénique en phase gaz suivi du transfert de la phase gaz à la particule, les réactions hétérogènes à la surface des particules [Turekian et al., 2003] et les processus ayant lieu dans le nuage [Yao et al., 2003]. La formation de l'oxalate en phase aqueuse semble la voie prédominante notamment par rapport aux réactions photochimiques en phase gazeuse [Yao et al., 2002 ; Dall'Osto et al., 2009]. En été, la production secondaire en phase aqueuse de l'acide oxalique peut se faire via l'acide glyoxylique et via l'oxydation en chaîne d'autres diacides (dont la réaction en chaîne suit l'ordre suivant : acide glutarique → succinique → malique → malonique → oxalique) [Legrand et al., 2007a, et références incluses]. Les acides glutarique et succinique ont été identifiés en

laboratoire parmi les produits SOA générés lors de la réaction entre l'ozone et le cyclohexène [Gao et al., 2004]. Le cyclohexène est un proxy de laboratoire pour les monoterpènes, composés largement émis par la biosphère. Legrand et al. [2007a] démontre que les émissions biogéniques émises par la végétation sont une source très importante d'acide glutarique en été. L'isoprène émis également par la biomasse est susceptible d'être le précurseur principal de l'acide glyoxylique en été. En milieu urbain, l'oxydation du toluène et de l'éthène émis par les véhicules est également une source plausible de l'acide glyoxylique et donc, in fine, d'acide oxalique.

Les sources primaires de l'acide oxalique sont la combustion de fuel fossile et de biomasse ainsi que les émissions véhiculaires [Narukawa et al., 1999; Yamasoe et al., 2000; Kawamura and Kaplan, 1987]. Le trafic routier a été proposé comme source primaire des acides oxalique, malonique et glutarique en milieu urbain formés lors de la combustion incomplète des hydrocarbures aromatiques [Kawamura et Ikushima, 1987 ; Grosjean et al., 1989]. Bien qu'une source primaire soit connue, sa contribution par rapport à la production photochimique des acides carboxyliques reste non estimée mais supposée faible.

Sur les sites de Marseille et Grenoble, seuls l'acide oxalique et l'acide glyoxylique ont pu être déterminés pour le moment. En revanche sur le site de Toulouse plusieurs diacides ont pu être quantifiés dans le cadre de notre étude dont : l'acide malonique, oxalique, glutarique, malique et l'acide glyoxylique. L'acide succinique est en cours de ré-analyse et ne sera pas présenté ci-dessous.

2.1.4.b. Lien avec l'acide oxalique seul (Marseille, Grenoble, Toulouse)

Le lien entre les concentrations d'HULIS et celle de l'acide oxalique, utilisé comme indicateur de source, est représenté par la figure VI.13

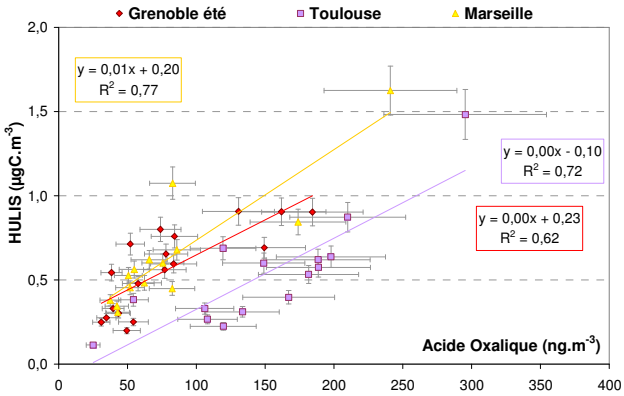


Figure VI. 13 : Lien entre la concentration d'HULIS (µgC.m^{-3}) et d'acide oxalique (ng.m^{-3}). Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude sur les mesures.

La concentration d'HULIS est fortement corrélée avec la concentration d'acide oxalique sur le site de Toulouse, de Marseille et Grenoble (R^2=0.72, R^2=0.77, R^2=0.62, respectivement). La forte covariation entre les HULIS et l'acide oxalique peut donc nous permettre de déduire que ces espèces ont des sources et/ou des processus communs sur les trois sites. Le lien observé entre ces deux espèces confirme la source secondaire de la fraction HULIS. L'acide oxalique étant majoritairement

généré en phase aqueuse dans le nuage, la bonne corrélation observée entre les deux espèces nous permet d'émettre l'hypothèse que les HULIS sont également générés en phase aqueuse.

2.1.4.c. Lien entre HULIS et tous les diacides (TOULOUSE)

Sur le site de Toulouse, la concentration de différents diacides a pu être déterminée. Les coefficients de régression obtenus pour les droites de régression entre les HULIS et les différents diacides sont présentés dans le tableau VI.3.

Tableau VI. 3 : Coefficient de régression linéaire (R^2) obtenus entre les HULIS, les différentes fractions organiques WSOC, OC, OC secondaire (OC_{SEC}) et OC primaire (OC_{PRI}) et chacun des diacides mesurés sur le site de Toulouse.

R^2	Glyoxylique	Oxalique	Succinique	Glutarique	Malique	Malonique	Σacides
HULISWS	0.37	0.72		0.82	/	0.66	0.76
WSOC	0.28	0.85		0.92	/	0.78	0.87
OC	0.24	0.71		0.74	/	0.73	0.78
OC_{SEC}	0.18	0.63		0.66	/	0.49	0.58
OCPRI	0.04	0.08		0.08	/	0.06	0.14

Une excellente corrélation est observée entre les HULIS et la somme des diacides (figure VI.14), suggérant que ces composés sont issus d'un processus commun. Une excellente corrélation est observée entre les concentrations d'HULIS et l'acide oxalique, l'acide malonique et l'acide glutarique. Ces diacides étant majoritairement générés lors de réactions photochimiques en phase aqueuse, nous pouvons également supposer que les HULIS sont générés via ce type de processus. Ce lien entre les HULIS et les acides dicarboxyliques dans leur globalité confirme l'origine secondaire des HULIS sur le site. Sur la figure VI.14, l'ordonnée à l'origine n'est pas différentiable de zéro (même à 90%, test de Student) ce qui nous permet de déduire que la source secondaire régit totalement la concentration des HULIS sur ce site. La source véhiculaire, bien qu'elle existe (nous l'avons quantifiée dans le tunnel), est négligeable comparativement à la source secondaire.

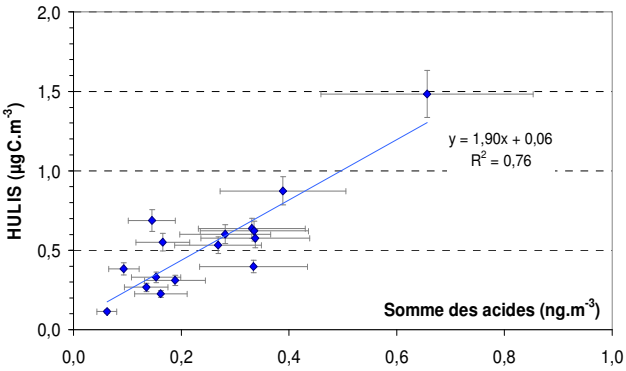


Figure VI. 14 : Lien entre la concentration d'HULIS (µgC.m-3) et la concentration totale des diacides quantifiés (ng.m^{-3}). Série de Toulouse. Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude sur les mesures.

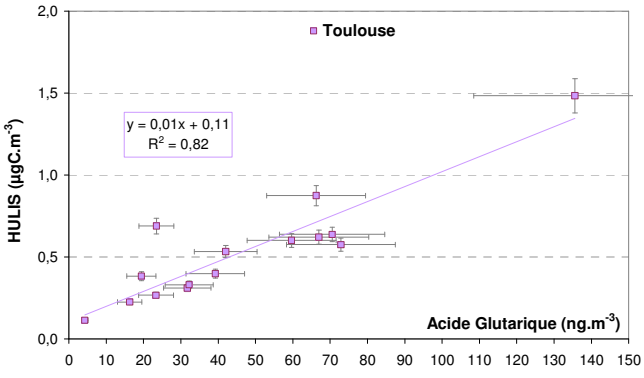


Figure VI. 15 : Lien entre la concentration d'HULIS (µgC.m-3) et la concentration d'acide glutarique (ng.m^{-3}). Série de Toulouse. Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude sur les mesures.

Les HULIS présentent une corrélation significative avec tous les diacides, excepté avec l'acide glyoxylique. L'acide glyoxylique n'est pas un bon indicateur de source car il est généré lui-même par de nombreux précurseurs de nature biogénique et anthropique, et sa pression de vapeur saturante est suffisamment élevée pour qu'il soit significativement présent dans la phase gaz. La concentration d'acide glyoxylique dans la phase particulaire est variable et dépend principalement des conditions atmosphériques (température, humidité).

Comparativement à tous les diacides, le meilleur facteur de corrélation (R^2) est observé entre l'acide glutarique et les HULIS. Cette forte covariation entre les deux espèces peut être expliquée par l'existence d'un précurseur commun. La covariation entre ces deux espèces est présentée dans la figure VI.15. L'ordonnée à origine n'est pas différenciée de zéro même à 90% de confiance (tTest de Student), suggérant ainsi que les HULIS ne présentent pas d'autres sources que celles communes à l'acide glutarique. L'acide glutarique est issu de l'oxydation d'hydrocarbures de type terpénoïdes [Ervans et al., 2004]. Legrand et al. [2007a], démontre que les émissions biogéniques émises par la végétation sont une source très importante d'acide glutarique en été. Deux chemins réactionnels ont été étudiés en laboratoire et sont proposés, l'un via l'acide gras oléique, et l'autre via le cyclohexène (utilisé comme proxy pour a-pinène) [Legrand et al., 2007a, et références incluses]. La figure VI.16 présente l'augmentation de la concentration d'acide glutarique en fonction de la température et de la concentration d'ozone. L'émission des composés organiques volatils augmente avec la température, par conséquent la bonne corrélation entre l'acide glutarique et la température est due à l'augmentation des émissions de COV et donc à l'augmentation des précurseurs de l'acide glutarique. L'acide glutarique présente également une bonne corrélation avec l'ozone ce qui permet de supposer qu'il est formé par photoxydation de composés biogéniques.

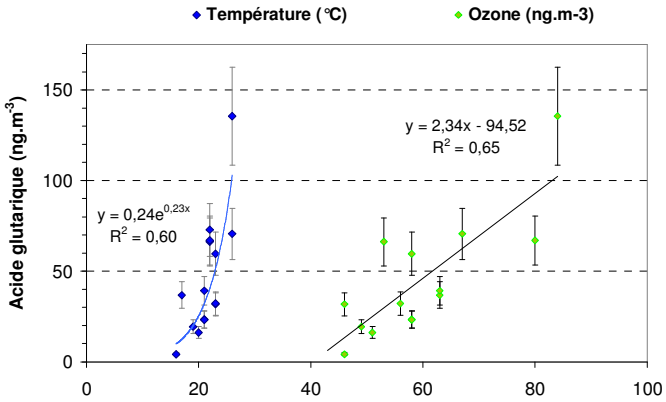


Figure VI. 16 : Evolution de la concentration d'acide glutarique (ng.m^{-3}) en fonction de la température (°C) en bleu et en fonction de l'ozone (ng.m^{-3}) en vert. Les barres d'erreur représentent l'erreur sur la mesure.

Ces observations nous mènent à supposer que les HULIS sur le site de Toulouse sont en partie générés à partir de précurseurs biogéniques émis par la végétation locale. Cette hypothèse peut d'ailleurs s'appuyer sur des études en laboratoire. Beaucoup de précurseurs de SOA sont des candidats potentiels à la formation d'oligomères, comme notamment l'isoprène [Surratt et al., 2006] et certains terpènes [Gao et al., 2004a,b ; Reinhardt et al., 2007]. La formation d'oligomères par catalyse acide hétérogène à partir de précurseurs possédant un groupement diènes a montré la

formation de polymères avec les mêmes propriétés spectrales que les substances humiques [Limbeck et al., 2003]. Ce mécanisme réactionnel est également compatible avec les espèces volatiles biogéniques tel que l'isoprène, l'alpha-pinène ou d'autres terpénoides fortement émis par la végétation.

2.1.5. Importance de la température

Les conditions météorologiques observées sur nos sites semblent influer sur les réactions photochimiques, comme en témoigne l'augmentation de la concentration atmosphérique de OC avec celle de la température (partie V.2.1). Dans le paragraphe VI.2.1.1, les concentrations maximales d'HULIS ont été observées pour les conditions de vent les plus faibles et pour les températures les plus élevées. Les valeurs concentrations maximales et minimales augmentent sensiblement avec celle de la température comme l'illustre la figure VI.17.

Ces observations sont similaires à celles de Müller et al., [2009] qui montrent également, sur un site urbain au printemps, une augmentation de la teneur en HULIS pour des conditions de ciel dégagé et une radiation solaire intense associées à des vents faibles. L'augmentation de la température est accompagnée par l'augmentation de la contribution de la fraction HULIS par rapport à la fraction OC comme l'illustre la figure VI.18. Ces observations nous permettent de suggérer trois hypothèses. La première hypothèse est que la contribution de la fraction HULIS à la fraction OC est dépendante de l'activité photochimique qui croît avec la température, suggérant ainsi que les HULIS sont formés par des processus initiés par photochimie. La seconde hypothèse est que lorsque la température augmente, les COSV présents dans les aérosols passent de la phase liquide à la phase gaz par évaporation, ce qui entraîne la diminution de la concentration de OC. La troisième hypothèse est que l'augmentation des émissions de COSV avec la température engendre une augmentation de la concentration des précurseurs des HULIS et par conséquent des HULIS eux-mêmes.

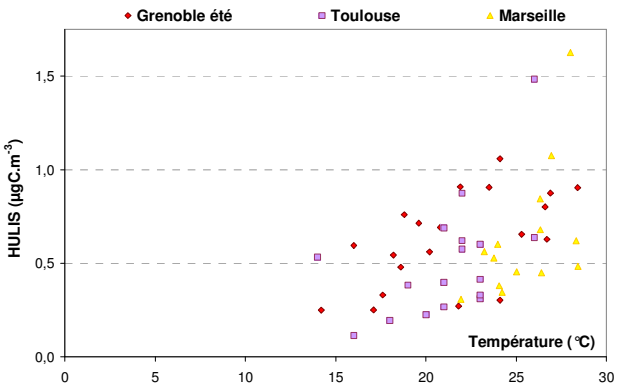


Figure VI. 17 : Evolution de la concentration d'HULIS (µgC.m-3) en fonction de la température (°C) en été.

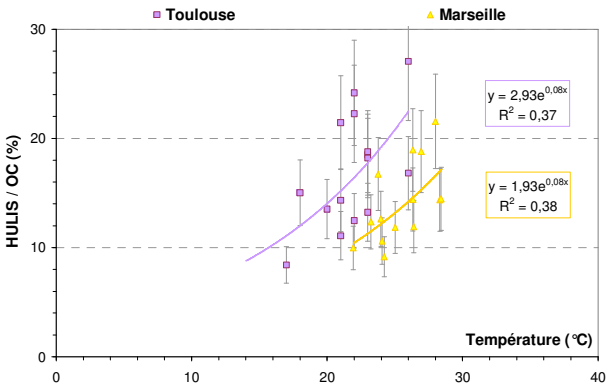


Figure VI. 18 : Evolution du rapport HULIS/OC (%) en fonction de la température (°C) en été. Les barres d'erreur représentent l'incertitude sur la mesure.

2.1.6. Importance des processus photochimiques

L'importance des processus photochimiques sur les HULIS peut être évaluée en étudiant la variation diurne de leurs concentrations sur le site de Marseille. La variation diurne est présentée sur la figure VI.19. La vitesse du vent est également présentée comme indicatif de la dispersion des espèces. Les concentrations moyennes des HULIS durant les jours et les nuits sont répertoriées dans le tableau VI.4. Les contributions moyennes par rapport à la fraction WSOC et OC y sont également indiquées. La concentration d'HULIS mesurée le jour est plus importante avec une moyenne de 0,72 µgC.m^{-3} contre une moyenne de 0,56 µgC.m^{-3} la nuit mais la différence de concentration entre le jour et la nuit n'est pas significative, même à 95% (test de Fisher). La présence de vent, plus fort pendant la journée (donc plus dispersif) peut être une cause des concentrations relativement homogènes observées entre le jour et la nuit. Cette étude ne permet donc pas de souligner une influence significative des processus photochimiques sur les concentrations atmosphériques d'HULIS.

Tableau VI. 4 : Concentrations moyennes et écart-type de la fraction HULIS$_{WS}$, de la contribution des HULIS au WSOC et à OC. Mesures effectuées sur le site de Marseille.

Marseille (30juin-14juillet)	*Jour*	*Nuit*
Nombre d'échantillons	14	14
HULIS (µgC.m^{-3})	0.72 ± 0.38	0.56 ± 0.33
HULIS / WSOC (%)	29.8 ± 7.5	26.9 ± 6.0
HULIS / OC (%)	14.3 ± 4.1	14.0 ± 4.0

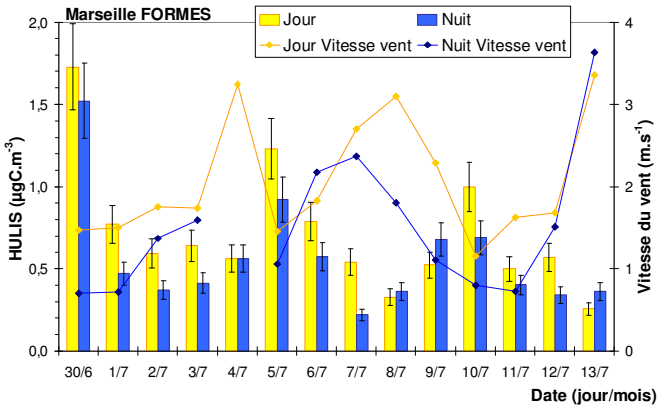


Figure VI. 19 : Variation diurne de la concentration d'HULIS (µgC.m^{-3}) et de la vitesse du vent (m.s^{-1}) sur le site de Marseille en été.

2.1.7. Synthèse source été :

L'étude des sources des HULIS sur le site de Grenoble et de Marseille s'est trouvée très limitée, particulièrement pour le site de Grenoble. La concentration d'HULIS montre une covariation positive avec la température, avec la somme des acides secondaires (sur le site de Toulouse), et avec l'acide oxalique (sur le site de Toulouse et de Marseille). La covariation importante avérée entre les HULIS et l'acide glutarique indique l'origine biogénique des précurseurs des HULIS sur le site de

Toulouse. Durant les périodes les plus chaudes, l'activité photochimique et/ou l'émission des précurseurs sont plus importantes, ce qui mène à l'augmentation de la concentration d'HULIS et à l'augmentation de sa contribution à la fraction OC. Aucune variation diurne significative n'est observée pour la concentration des HULIS sur le site de Marseille, et l'implication de processus photochimiques dans leur formation n'a donc pas pu être établie. En conclusion les processus de formation secondaires sont majoritairement responsables des concentrations d'HULIS observées durant la période estivale.

2.2. Source en hiver

Les sources responsables de la présence des HULIS dans l'aérosol urbain en hiver sur les sites de Chamonix et de Grenoble sont explorées dans cette partie. L'influence des conditions de dynamique atmosphérique sur les concentrations d'HULIS est déterminée dans une première partie VI.2.2.1. Les liens entre les HULIS et les différentes fractions de la matière organique, OC, WSOC et EC sont ensuite établis dans la partie VI.2.2.2. L'identification des sources majeures des HULIS est d'abord effectuée en comparant l'évolution des concentrations des HULIS avec celles des traceurs de feu (partie VI.2.2.3), puis avec celles des acides secondaires (partie VI.2.2.4). L'implication de processus photochimiques lors de la formation des HULIS est considérée dans la partie VI.2.2.5.

2.2.1. Influence des conditions météorologiques

L'effet dispersif du vent sur la concentration de la matière carbonée a été mis en évidence sur le site de Grenoble par la décroissance commune de OC, WSOC et EC avec l'augmentation des vitesses de vent (partie V.2.1). Parallèlement à ces observations, on peut se demander si les concentrations d'HULIS présentent la même tendance. Les figures VI.20 et VI.21 montrent respectivement, la variation de la concentration journalière des HULIS en fonction de la vitesse du vent et de la température sur le site de Grenoble et sur le site de Chamonix.

Les concentrations minimales ne montrent aucune dépendance à l'accroissement de la force du vent ou à la hausse des températures. En revanche les valeurs maximales diminuent de manière très nette avec l'augmentation de la vitesse moyenne du vent, notamment à partir de 1 $m.s^{-1}$. L'effet dispersif du vent sur la fraction HULIS est donc mis en évidence sur le site de Grenoble par la décroissance de sa concentration avec l'augmentation de la vitesse des vents. En revanche, le site de Chamonix ne présente pas de dynamique atmosphérique importante. La tendance observée montre que les HULIS sont générés localement en hiver et non issus du transport sur ces deux sites.

Les fortes concentrations d'HULIS sont observables lorsque le vent et la température sont faibles, ce qui peut être lié aux inversions thermiques. Des inversions thermiques et des vents faibles engendrent une stagnation de l'atmosphère, et favorisent ainsi l'accumulation des espèces émises par les sources locales. Si le lien entre les HULIS et la combustion de bois est établi sur nos sites, l'augmentation des concentrations d'HULIS peut être liée à l'augmentation des émissions de combustion, car le chauffage résidentiel est davantage sollicité lorsqu'il fait plus froid (partie V2.6).

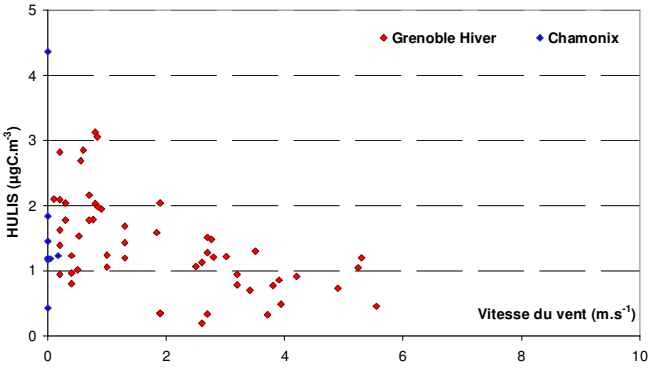


Figure VI. 20 : Evolution de la concentration d'HULIS atmosphérique (µgC.m^{-3}) en fonction de la vitesse du vent (m.s^{-1}).

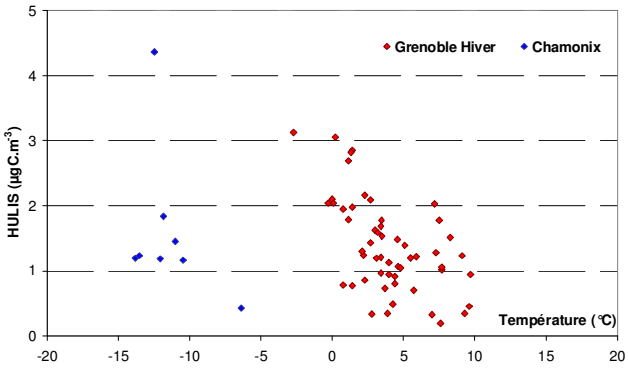


Figure VI. 21 : Evolution de la concentration d'HULIS (µgC.m^{-3}) en fonction de la température (°C).

2.2.2. Relation avec la matière organique

Les liens existants entre les HULIS et les différentes fractions de la matière organique, EC, OC et WSOC sur les sites de Grenoble et Chamonix, sont déterminés dans cette partie. Les trois figures VI.22, VI.23 et VI.24 présentent la co-variation de la concentration des HULIS avec celles des trois fractions de la matière carbonée qui sont respectivement EC, WSOC et OC.

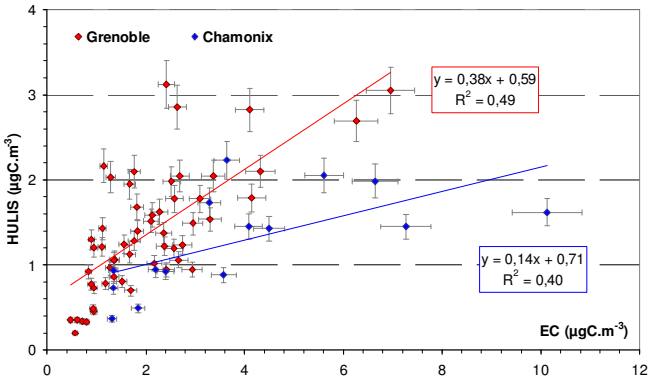


Figure VI. 22 : Lien entre la concentration d'HULIS atmosphérique (µgC.m^{-3}) et la fraction EC (µgC.m^{-3}). Les barres d'erreur représentent l'incertitude sur les mesures.

EC est un traceur d'émission primaire essentiellement émis lors de processus de combustion (fuel, bois, etc.). La concentration de carbone organique, sur les sites de Grenoble et Chamonix, est principalement soumis à la source de combustion de biomasse, et dans une moindre mesure à la source véhiculaire (partie V.4.2). Comparativement à OC, la proportion de EC émise lors de la combustion de bois est sensiblement plus faible (d'un facteur 5 à 10) que celle émise par le trafic routier (partie V.2.2), ce qui nous permet de supposer que l'impact de la source véhiculaire sur la concentration de EC équivaut ou domine celui de la source de combustion. L'absence de corrélation significative entre les HULIS et EC sur la figure VI.22, nous indique donc que ces espèces sont issues de processus indépendants. Par conséquent il peut être déduit soit que les concentrations d'HULIS ne montrent aucune dépendance au trafic véhiculaire, soit qu'ils ne montrent aucune dépendance à la source combustion de biomasse ou encore à aucune des deux. Bien que les HULIS aient été quantifiés

à l'émission d'une source véhiculaire dans le tunnel, l'absence de corrélation significative entre EC et les HULIS sur le site de Grenoble en été (partie VI.2.1.2) comme en hiver tend à nous indiquer que cette source n'est pas suffisamment importante pour influer sur la concentration des HULIS quantifiés sur ce site. Afin d'approfondir ces observations et de conclure, l'éventuelle influence de la source combustion de bois sur la concentration des HULIS doit être déterminée.

La covariation entre les HULIS et la matière organique est présentée ci-dessous pour le site de Grenoble et de Chamonix. Les bonnes corrélations obtenues entre la fraction HULIS et la fraction OC et WSOC (respectivement figure VI. 23 et figure VI. 24), indiquent que les espèces sont issues de sources communes et que le profil des sources est stable durant les périodes d'étude.

La source combustion de bois a été identifiée comme une source majeure de la fraction OC et WSOC durant la période hivernale (partie V.2.4). En effet l'étude des sources de la matière carbonée a permis d'estimer qu'environ 80% du OC pouvait être attribué à la source combustion de bois sur le site urbain de Grenoble, et 50% à Chamonix (partie V.3.1). Par analogie, nous pouvons émettre l'hypothèse que la source commune aux HULIS et à la matière organique est la combustion de bois, et cela sur ces deux sites.

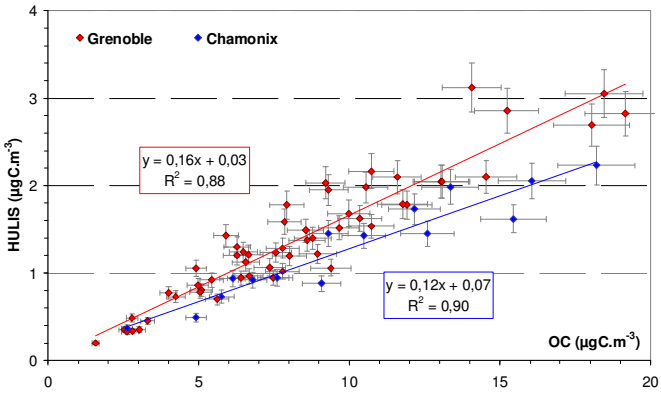


Figure VI. 23 : Lien entre la concentration d'HULIS atmosphérique (µgC.m^{-3}) et la fraction OC (µgC.m^{-3}).

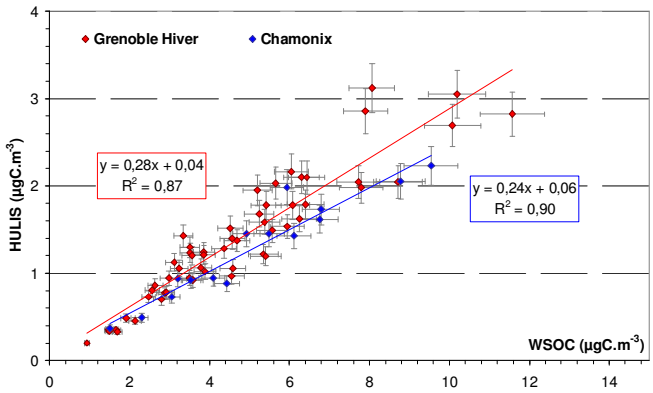


Figure VI. 24 : Lien entre la concentration d'HULIS (µgC.m^{-3}) et la fraction WSOC (µgC.m^{-3}).

Nous pouvons donc vérifier si les variations de la concentration d'HULIS en fonction de celle du lévoglucosan et du potassium soluble, nous apportent des informations supplémentaires et nous renseignent sur l'hypothétique rôle de la source combustion de bois sur la formation des HULIS.

2.2.3. Lien entre la concentration de la fraction HULIS et celles des traceurs de feu

Les figures VI.25 et VI.26 montrent l'évolution des concentrations en HULIS en fonction de celles de traceurs de feu, le lévoglucosan et le potassium soluble non crustal (corrigé de la source terrigène), respectivement. D'excellentes corrélations entre les traceurs de feu et les HULIS sur les deux sites de Grenoble et de Chamonix sont observées, indiquant leurs origines communes. Le lévoglucosan et le K^{+}_{ndust} étant des traceurs spécifiques nous pouvons affirmer que des HULIS sont générés lors de la combustion de biomasse.

Les ordonnées à l'origine sur les figures VI.25 et VI.26 pour le site de Grenoble sont significativement différentes de la valeur nulle (test de Student à 99%). Les valeurs de l'ordonnée à l'origine des droites de régression établies avec le potassium ou avec le lévoglucosan sont très proches sur les deux figures VI.25 et VI.26, suggérant ainsi que le potassium n'est pas soumis à d'autres sources que la combustion de bois. L'ordonnée à l'origine de la droite de régression entre les HULIS et le lévoglucosan pour le site de Chamonix est également significativement différente de zéro (test de Student à 99%). Il semble donc qu'il y ait une quantité d'HULIS formée qui ne soit pas négligeable et qui ne soit pas liée aux processus de combustion de biomasse. Le lien établis entre les HULIS et la combustion de biomasse nous permet maintenant de confirmer que l'absence de corrélation observée précédemment entre les concentrations d'HULIS et de EC (partie VI.2.3) est dû au fait que la source véhiculaire ne soit pas une source influente d'HULIS sur les deux sites. En conclusion il y a une quantité significative d'HULIS qui ne soit ni émise par la combustion de biomasse, ni émise par la combustion de fuel. L'hypothèse d'une source secondaire est donc à considérer.

Pour le site de Grenoble, le coefficient de régression est meilleur entre les HULIS et le K^{+}_{ndust} qu'entre les HULIS et le lévoglucosan. Des corrélations significatives entre les mêmes traceurs de feu et les fractions HULISWS ont préalablement été observées sur des sites ruraux durant la période hivernale [Fezcko et al., 2007]. Dans cette étude, les meilleures corrélations sont également obtenues avec le potassium fin et cela quelque soit le site considéré (5 au total). Le potassium fin semble être un indicateur de source moins sensible aux conditions de combustion et/ou aux conditions atmosphériques que le lévoglucosan et donc potentiellement un meilleur traceur [Pio et al., 2008]. Des observations similaires nous mènent aux mêmes conclusions (partie V.3.3).

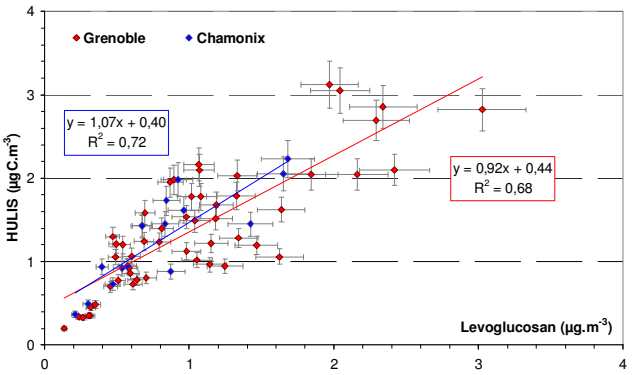


Figure VI. 25 : Lien entre la concentration d'HULIS atmosphérique (µgC.m^{-3}) et la concentration de lévoglucosan (µg. m^{-3}).

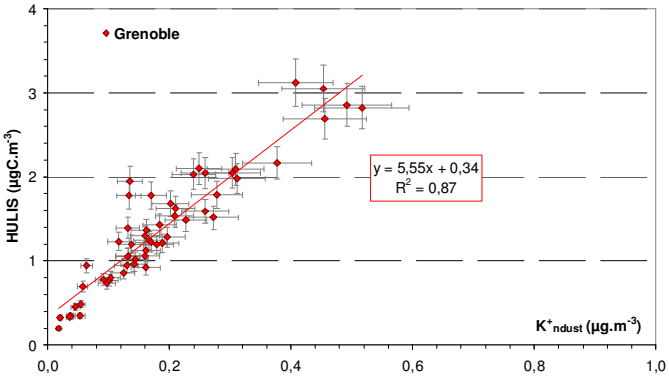


Figure VI. 26 : Lien entre la concentration d'HULIS (µgC.m^{-3}) et la concentration de potassium non crustale (µg. m^{-3}).

Les corrélations significatives entre les HULIS et les traceurs de combustions ont été observées et permettent de confirmer qu'une proportion importante d'HULIS est due aux émissions de combustion de biomasse sur ces sites urbains. A partir de notre étude nous avons mis en évidence la source « primaire » de la fraction HULIS hivernale : la combustion de bois sur les deux sites urbains de Chamonix et de Grenoble. En effet la dégradation thermique des biopolymères glucidiques, comme la lignine ou la cellulose, tous deux constituants majeurs du bois, sont susceptibles d'émettre directement dans l'atmosphère des fragments polymériques [Mayol-Bracero et

al., 2002]. Köll et al., [1990] ont préalablement montré que les oligosaccharides sont des produits primaires de la pyrolyse de la cellulose. Les espèces qui ont été identifiées sont toutes neutres, cependant il n'est pas improbable que les groupements hydroxyliques présents sur de telle structure ne soit pas oxydés en groupements carboxyliques durant la combustion, générant ainsi des espèces polyacides. Mayol-Bracero et al., [2002b] émet ainsi l'hypothèse selon laquelle la dégradation incomplète de la lignine (figure VI.27) pourrait générer des produits pyrolytiques de haut poids moléculaire et contribuer ainsi à la teneur en HULIS dans l'aérosol de combustion de biomasse. La nature hydrophobe de la lignine permet de supposer que les produits de dégradation de plus haut poids moléculaires peuvent être responsables de la présence d'une partie des HULIS insolubles dans l'eau, les HULISAS.

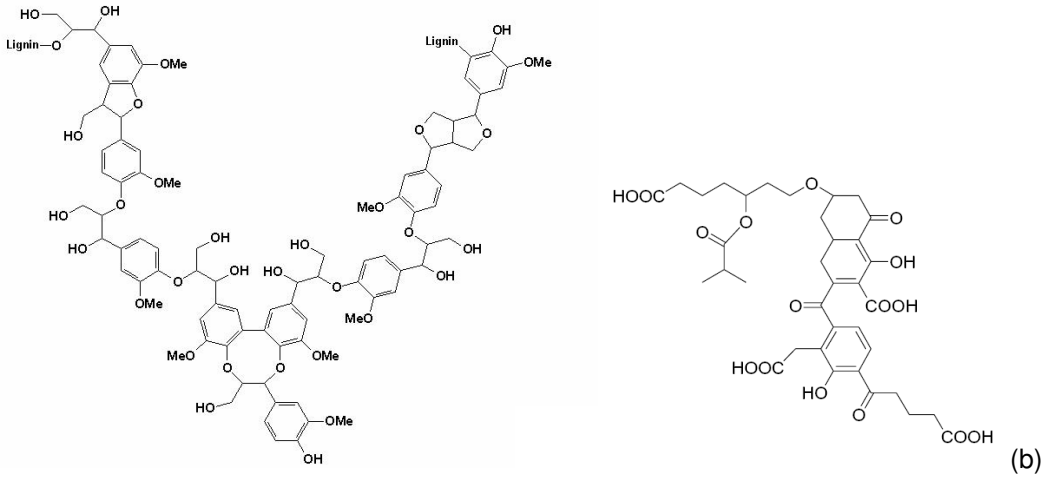


Figure VI. 27: Structure potentielle d'une lignine (a) et une structure hypothétique des HULIS (b) proposée par Decesari et al. [2006] à partir d'une étude de caractérisation chimique sur des HULIS prélevés lors d'épisode de combustion de biomasse en Amazonie.

L'hypothèse d'une source primaire d'HULIS est vérifiée en laboratoire par Schmidl et al. [2008] par la quantification à l'émission d'importantes concentrations d'HULIS dans la fumée de bois : les pourcentages en masse sont compris entre 0.57 et 5.84% de la masse totale de la particule PM10, la teneur mesurée étant dépendante du type de combustible brûlé. Les HULIS sont également déterminés en forte concentration dans la fumée, lors de la combustion de feuilles mortes représentant alors entre 18.5 et 21.2% de la masse totale la particule PM10 [Schmidl et al. 2009], soit 7 fois plus que pour la combustion de bois. Schmidl et al. [2008 et 2009] présentent la variation des proportions d'HULIS et de lévoglucosan émis en fonction du type de combustibles utilisés. La pente de régression de la concentration d'HULIS et du lévoglucosan (figure VI.25) ne présente pas de divergence entre Chamonix et Grenoble, ce qui peut nous permettre de supposer que les conditions de combustion ou que le type de bois brûlé est comparable sur les deux sites. La moyenne des rapports Lévoglucosan/HULIS obtenus sur le site de Grenoble est de 0.75 ± 0.25 et sur le site de Chamonix, 1.70± 0.40. Les rapports obtenus lors des études à l'émission citées précédemment sont présentés dans le tableau ci-dessous pour différents types de combustibles. L'interprétation est à considérer avec précaution car les teneurs d'HULIS ont été effectuées avec une technique d'extraction différente [Limbeck et al., 2005]. La végétation de Chamonix est riches en conifères, particulièrement en mélèzes et en épinettes [Jaffrezo et al., 2005] mais le ratio obtenu sur ce site est sensiblement plus

faible que ceux obtenus à l'émission de ce type de bois (épicea et mélèze). Cette observation nous mène à considérer plusieurs hypothèses pouvant expliquer une telle différence: (1) le lévoglucosan n'est suffisamment stable dans l'atmosphère et entraîne une diminution du rapport lévo/HULIS, (2) la concentration d'HULIS observée est en grande partie due aux combustions de débris végétaux, (3) l'existence d'une source secondaire d'HULIS contribue à la diminution du rapport Lévo/HULIS. La comparaison des rapport K^+/HULIS pourrait nous aider à choisir parmi ces hypothèses, mais les données de potassium ne sont pas encore disponibles pour le site de Chamonix.

Tableau VI. 5 : Calcul des rapports traceurs de feu / HULIS à l'émission de différents types de combustion de biomasse.

	Hêtre [1]	Chêne [1]	Epicéa [1]	Mélèze [1]	Charbon aggloméré [1]	Feuilles mortes [2]	Feuilles mortes [2]	Feu de jardin [3]
Ratio Levo/HULIS	1.5	2.2	9.4	26	3.3	0.1	0.11	0.86
Ratio K^+/HULIS	0.08	0.07	0.14	0.13	0.31	0.03	0.05	

[1] Schmidl et al. [2008]; [2] Schmidl et al. [2009] ; [3] notre étude à l'émission

Nous pouvons regarder sur nos sites d'étude, si il y a une influence importante de la source secondaire sur les concentrations d'HULIS sur les sites urbains en période hivernale. Dans un premier temps nous pouvons étudier le lien existant entre les HULIS et les acides dicarboxyliques sur le site de Grenoble.

2.2.4. Lien avec les acides dicarboxyliques

Les différents points bibliographiques essentiels sur les sources des acides dicarboxyliques en hiver sont détaillés dans les travaux de Legrand et al. [2007a] et repris subséquemment. Les sources des acides dicarboxyliques en hiver sont de nature primaire et secondaire, et contrairement à la période estivale les acides dicarboxyliques ne sont majoritairement pas formés par des processus secondaires. En effet la quantification d'acides dicarboxyliques dans des panaches de feux de forêt par Graham et al. [2002] sur des sites en forêt Amazonienne en période de feux naturels indiquent que la combustion de biomasse constitue une source potentielle de diacides. Dans l'aérosol collecté directement dans la fumée à l'émission d'un feu de savane, des diacides ont également été quantifiés, dont les principaux sont l'acide oxalique, l'acide succinique et l'acide glutarique. La concentration de ces acides augmente fortement après 40 minutes de vieillissement des aérosols [Gao et al., 2003] ce qui est considéré comme un processus de formation secondaire rapide. L'oxydation d'acides gras insaturés émis également par la combustion de bois et la cuisson des viandes est également proposée comme source secondaire des diacides en hiver. L'acide oléique est rapidement détruit dans l'atmosphère produisant différents produits qui sont oxydés en acide glutarique et succinique [Legrand et al., 2007a].

En résumé, durant la période hivernale, les sites ruraux sont marqués par la production rapide de diacides (C2-C5) dans les panaches de combustion de bois, et par la production secondaire

en phase aqueuse d'acide oxalique à partir de l'oxydation de l'acide glyoxylique généré préalablement par l'oxydation rapide du toluène et de l'éthène émis par les véhicules [Legrand et al., 2007a].

Les acides dicarboxyliques ne peuvent donc pas être considérés comme des indicateurs de carbone secondaire sur nos sites en hiver.

Afin de tester la source de combustion de biomasse comme source d'acides dicarboxyliques en hiver, les coefficients de régressions linéaires obtenus entre les concentrations en potassium soluble et les concentrations en acides dicarboxyliques sont présentés dans le tableau VI.6. Les bonnes corrélations obtenues entre certains diacides et le potassium non crustal suggèrent que ces diacides sont étroitement liés aux émissions générées par la combustion de bois. Les HULIS présentent de bonnes corrélations uniquement avec les diacides qui sont fortement corrélés avec les traceurs de feu dû à cette source commune. Les coefficients de régression linéaire obtenus pour les HULIS et chacun des diacides sont présentés dans le tableau VI.6. Les HULIS présentent une corrélation faible avec l'acide oxalique (R^2=0.53) et l'acide malique (R^2=0.51) et une forte corrélation en revanche avec l'acide glutarique (R^2=0.87). Le lien avec les HULIS est considéré ci dessous pour l'acide oxalique et l'acide glutarique, l'acide malonique étant beaucoup trop sensible aux conditions de combustion [Legrand et al., 2007a].

Tableau VI. 6 : Coefficient de régression linéaire (R^2) obtenus entre les HULIS, le lévoglucosan, le potassium non crustale et chaque diacide mesuré sur le site de Grenoble.

R^2	Oxalique	Glutarique	Glyoxylique	Succinique	Malique	Malonique	Σ acides
HULIS	0.53	0.73	0.29	n.d	0.29	0.21	0.63
Lévoglucosan	0.16	0.40	0.12	n.d	0.22	0.03	0.23
K^+_{ndust}	0.57	0.70	0.28	n.d	0.30	0.17	0.57

La bonne corrélation obtenue entre l'acide oxalique et le potassium confirme que l'acide oxalique est généré en partie par la source primaire de combustion de bois (Tableau VI.6). La figure VI.28 représente la covariation de l'acide malonique et de l'acide oxalique. L'ordonnée à l'origine sur la figure VI.28 est par déduction la concentration d'acide oxalique issue de l'oxydation de l'acide glyoxylique. La concentration d'acide oxalique sur le site de Grenoble provient d'une source « primaire » (= production secondaire rapide) due aux processus de combustion, et d'une source secondaire : l'oxydation de l'acide glyoxylique.

La corrélation obtenue entre les HULIS et l'acide oxalique en hiver est due à leur source commune : la combustion de bois. Cependant la corrélation observée est relativement faite comparativement à celle obtenue entre les HULIS et l'acide glutarique. La faible corrélation est due au fait que l'acide oxalique est généré par un autre processus que la combustion de bois qui est comme nous l'avons vu précédemment l'oxydation de l'acide glyoxylique.

En revanche l'acide glutarique et les HULIS présentent une excellente corrélation avec un coefficient de régression R^2=0.74 (figure VI.29). L'acide glutarique présente également une excellente

corrélation avec le potassium K^{+}_{ndust} (R^2=0.70), indiquant qu'il est directement lié à la source combustion de bois. L'ordonnée à l'origine ne peut être distinguée de zéro même avec un intervalle de confiance de 90%.

Il est cependant intéressant de noter que le lévoglucosan présente de faibles corrélations avec chacun des diacides, contrairement au potassium crustal. Un coefficient de corrélation plus faible avec le lévoglucosan avait déjà été souligné précédemment pour les différentes fractions de la matière organique OC, WSOC et les HULIS. L'utilisation du lévoglucosan comme traceur de combustion de feu semble être la plus appropriée.

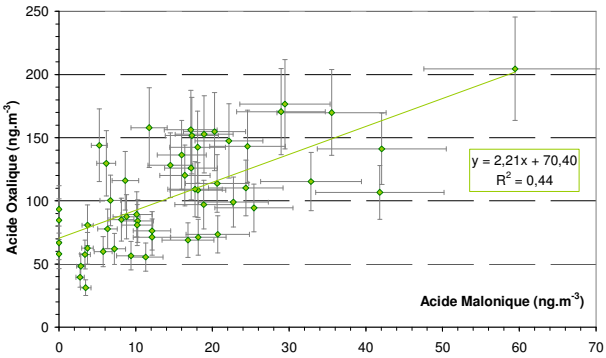


Figure VI. 28: Covariation des concentrations de l'acide oxalique (ng.m^{-3}) et l'acide malonique (ng.m^{-3}).

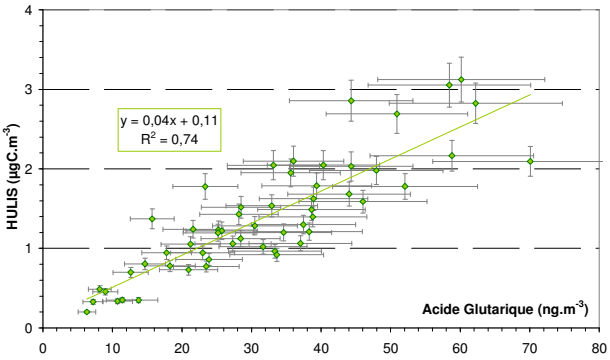


Figure VI. 29 : Covariation des concentrations de la fraction HULIS (µgC.m^{-3}) et l'acide glutarique (ng.m^{-3}).

L'hypothèse d'une nature secondaire des HULIS est donc à nouveau à considérer dans cette étude, car les acides dicarboxyliques ne peuvent pas nous renseigner sur ce domaine. De plus plusieurs études basées sur des expériences en laboratoire suggèrent que les HULIS peuvent être formés à partir de différents précurseurs émis lors de la combustion de bois [Hoffer et al., 2004]. Lors de la combustion lente une grande quantité de lévoglucosan est formée. Lorsqu'il y a la présence de flamme à des températures supérieures à 400°C, le lévoglucosan émit re-polymérise en sucre, qui peut par la suite réagir pour former des composés organiques contenant des systèmes conjugués et des groupements carbonylés [Kawamoto et al., 2003]. Ces motifs structuraux sont d'ailleurs retrouvés abondamment dans la structure de la fraction hydrophobe du WSOC [Sannigrahi et al., 2006]. Le lévoglucosan est proposé par Holmes et al [2006] comme un des précurseurs de produit macromoléculaire via un processus d'oligomérisation activé par catalyse acide. L'activation du lévoglucosan en phase aqueuse par le radical OH· peut également initier une oligomérisation radicalaire et former au bout d'une semaine des molécules pouvant atteindre une masse de 1200 u [Holmes et al., 2007]. Des composés polymériques ont également été générés dans la phase gaz et dans la phase aqueuse à partir de précurseurs aromatiques sous des conditions expérimentales proches de celles observées dans l'atmosphère [Gelencsér et al., 2003 ; Hoffer et al., 2004 ; Kalberer et al., 2004]. A partir des composés phénoliques, les radicaux phénoxy peuvent être facilement générés par capture de l'hydrogène du groupement phénolique. Les cinétiques de réactions dépendent du type et du nombre de groupements fonctionnels capables de stabiliser de tels composés, notamment comme le groupement méthoxy (CH3-O-) [Hoffer et al., 2006]. Les méthoxyphénols émis en grande quantité lors de combustion de biomasse semblent donc être des précurseurs

potentiellement importants pour la formation des HULIS [Hoffer et al., 2006]. L'oligomérisation des différents composés apparaît dans chacun des cas comme un processus viable, mais les produits générés peuvent également réagir avec d'autres espèces présentes dans l'aérosol via des processus catalytiques, d'oxydation, de photo-oxydation, et former ainsi des structures complexes et hétérogènes qui caractérisent les HULIS. Certains composés émis sont susceptibles de mener des réactions de condensation (accrétion) avec d'autres molécules et mener ainsi à des structures de plus haut poids moléculaire [Mayol-Bracero et al., 2002].

Les HULIS peuvent donc être formés via des réactions photochimiques menant à la formation d'espèces secondaires solubles et via des réactions de condensation entre différents précurseurs pour générer dans l'aérosol acide des oligomères de haut poids moléculaires. Nous pouvons regarder sur nos sites d'étude, s'il y a une influence importante de la source secondaire sur les concentrations d'HULIS sur les sites urbains en période hivernale. Certains précurseurs potentiels des HULIS tels que les méthoxyphénols sont activés par photochimie et donc plus réactifs de jour [Hoffer et al., 2006]. Afin d'étudier si il y a une implication des processus photochimiques nous pouvons également étudier la variation diurne de la concentration d'HULIS sur le site de Grenoble.

2.2.5. Lien avec la photochimie

Les composés aromatiques précurseurs potentiels des HULIS sont activés par la présence de lumière. Hoffer et al., [2006] a mis en valeur la variation diurne de la concentration de certains méthoxyphénols, largement émis lors de la combustion de bois, révélant ainsi leur grande réactivité durant la journée. L'influence des réactions photochimiques sur la formation secondaire des HULIS peut être soulevée par l'étude de la variation diurne de la concentration d'HULIS menée sur le site de Grenoble (campagne en janvier).

La figure VI.30 représente l'évolution diurne de la fraction HULIS sur le site de Grenoble durant la période hivernale. La vitesse du vent est également indiquée dans la figure VI.30 afin de rendre compte de l'effet dispersif du vent responsable des faibles concentrations d'HULIS observées sur le site. La comparaison diurne des concentrations d'HULIS effectuée sur des échantillons lorsque la vitesse du vent est faible montre une concentration des HULIS plus élevée la nuit que le jour. Cette observation peut être reliée au phénomène météorologique d'inversion thermique ayant lieu majoritairement durant la nuit. En effet la nuit, le sol se refroidissant plus que l'atmosphère, il peut alors se former à très basse altitude des couches d'air dont la température est plus basse que l'air situé plus haut. L'air étant un très mauvais conducteur thermique, des couches stables se forment alors dans l'atmosphère favorisant l'accumulation des polluants. Après le lever du soleil, le développement vertical de cette couche située près du sol s'accroît sous l'effet de mouvements de convection et peut se détruire par des mouvements convectifs forts ou par le vent. La variation diurne d'espèces primaires, émise par la combustion de biomasse, telles que le lévoglucosan (Figure VI.31), le potassium non crustal et EC (graphes non montrés) montre la même tendance que les HULIS, avec une concentration plus importante des espèces la nuit que le jour. Cette tendance peut être liée aux conditions de combustion (feux flambant contre combustion lente) entre le jour et la nuit et pourrait

donc si ce phénomène est avéré justifier la plus forte concentration de ces différentes espèces la nuit. Si les conditions de combustion ne varient pas sensiblement entre le jour et la nuit, la forte concentration des espèces observées la nuit serait donc liée uniquement à l'accumulation des polluants favorisée lors d'inversion thermique.

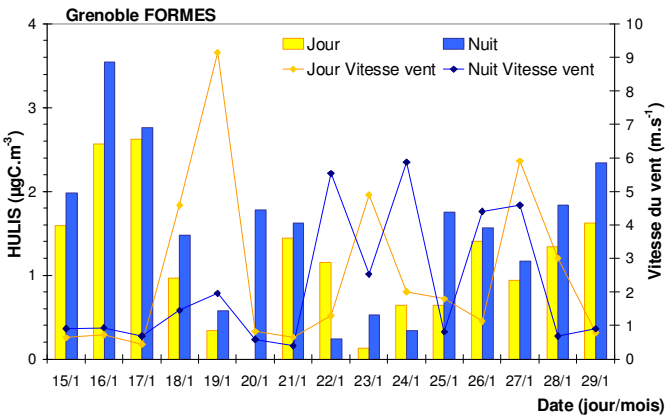


Figure VI. 30 : Variation diurne de la concentration d'HULIS (µgC.m^{-3}) et de la vitesse du vent (m.s^{-1}) sur le site de Grenoble.

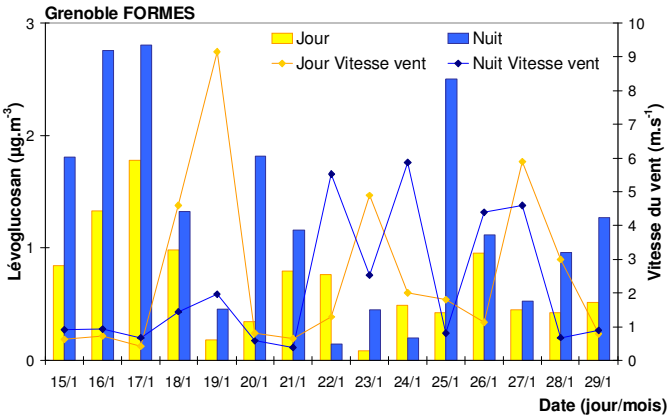


Figure VI. 31 : Variation diurne de la concentration de Lévoglucosan (ng.m^{-3}) et de la vitesse du vent (m.s^{-1}) sur le site de Grenoble.

Les conditions de combustion déterminent les rapports existants entre des produits naturels et des produits altérés émis lors de la combustion [Simoneit et al., 2002]. Afin d'évaluer si les conditions de combustion varient entre le jour et la nuit, nous pouvons comparer le rapport K^+_{ndust}/Levoglucosan, les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau VI.7. On observe que le rapport K^+_{ndust}/Levoglucosan ne présente pas de différence significative (à une confiance de 95%) entre le jour et la nuit, nous pouvons donc supposer qu'il n'y a pas de modification significative des conditions de combustion.

Tableau VI. 7 : Rapport moyen du rapport K^+_{ndust}/Levoglucosan et son intervalle de confiance à 99%. Echantillons prélevés sur le site de Grenoble (la période Jour représente la période de collecte comprise entre 5h et 17h / la période Nuit comprise entre 17h et 5h).

	Jour	Nuit
Nombre d'échantillon	13	14
K^+_{ndust}/Levoglucosan	0.17 ± 0.05	0.18 ± 0.08

Afin d'étudier l'impact des réactions photochimiques sur la formation des HULIS sans l'interférence liée aux divers phénomènes météorologiques susceptibles d'influer sur le site, la concentration d'HULIS peut être normalisée par une autre espèce chimique également sensible à ce phénomène. La normalisation de la concentration d'HULIS peut être particulièrement intéressante si elle est effectuée sur la base d'une entité chimique de l'aérosol directement associée à la source primaire de la combustion de bois. La figure VI.32 montre ainsi la variation diurne des concentrations mesurées d'HULIS normalisées par celles du lévoglucosan. Les rapports obtenus dans le cas d'une normalisation par le lévoglucosan et par le potassium non crustal sont répertoriés dans le tableau VI.8. La concentration moyenne d'HULIS normalisée par le lévoglucosan est significativement plus importante le jour que la nuit (à une confiance de 95% avec le test de Fisher).

En revanche la différence entre le jour et la nuit n'est pas significative pour le rapport HULIS/K^+_{ndust}. La cause de la production d'HULIS plus importante durant le jour n'est donc pas clairement établie.

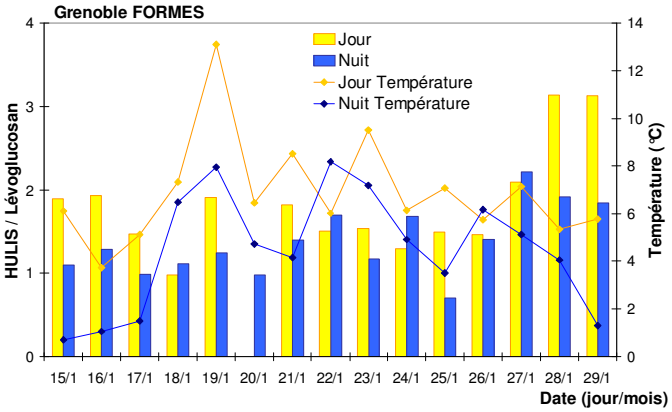


Figure VI. 32 : Variation diurne de la concentration d'HULIS normalisée par le lévoglucosan et de la Température sur le site de grenoble.

Tableau VI. 8 : Moyenne de la concentration d'HULIS normalisée par le lévoglucosan et le potassium non crustal pour les échantillons prélevés sur le site de grenoble.

	Jour	Nuit
Nombre d'échantillon	13	14
HULIS/Levoglucosan	1.9 ± 0.6	1.4 ± 0.4
HULIS/K^+_{ndust}	8.7 ± 3.2	7.8 ± 2.8

2.2.6. Synthèse source hiver

En hiver, les HULIS sont principalement générés lors de processus de combustion de bois dus au chauffage résidentiel sur les deux sites urbains (Grenoble et Chamonix). Ce lien a pu être établi par la forte covariation des HULIS et de différentes espèces, les traceurs de feu (lévoglucosan et potassium non crustal), et l'acide glutarique. La source véhiculaire ne présente pas d'influence sur les concentrations d'HULIS quantifiée en hiver. Une source secondaire a pu être observée mais l'implication de processus photochimiques n'a pu être statistiquement démontrée.

3. EVOLUTION STRUCTURALE DES HULIS

Dans cette partie, la variabilité spatiale et saisonnière de la fraction HULIS est explorée sur le plan structural. Elle est étudiée à travers l'aromaticité totale (partie VI .3.1), mais également à travers l'analyse fonctionnelle (travaux avec LCP-IRA) de l'aérosol (partie VI.3.2).

3.1. Evolution saisonnière de l'aromaticité des HULIS

3.1.1. Caractérisation chimique

Il a été largement démontré que les HULIS absorbent la lumière dans le domaine UV-Visible [Graber et Rudich., 2006]. L'absorbance des composés humiques augmente avec le pH, mais aussi avec leur contenu total en carbone, leur aromaticité, et leur poids moléculaire moyen [Chen et al., 1977]. L'absorption de longueurs d'ondes comprises entre 250 et 300 nm est principalement attribuée aux transitions électroniques Л-Л* des systèmes insaturés. Dans le domaine des substances humiques aquatiques, plusieurs études ont indiqué de fortes corrélations entre l'aromaticité et l'absorbance pour des longueurs d'ondes variées (254, 272, 280 nm) [Hautala et al., 2000]. L'absorption entre 270-280 nm est particulièrement étudiée dans le domaine des substances humiques pour représenter l'aromaticité totale car les transitions électroniques Pi-Pi* des polyènes, des acides benzoïques, des hydrocarbures aromatiques polycycliques (2 à 3 cycles minimum) et des dérivés de l'aniline, se produisent dans la région UV de 270 à 280 nm, et sont des motifs structuraux récurrents dans les substances humiques [Chin et al., 1994 ; Traina et al., 1990].

La fraction HULIS est un mélange hétérogène riche en structures aromatiques et aliphatiques [Graber et Rudich, 2006, et références incluses]. La méthode d'extraction nous permet la mesure simultanément du spectre d'absorption des HULIS dans l'UV-Vis. Par analogie avec les études menées sur les substances humiques, l'absorbance des HULIS à des longueurs d'onde spécifiques permet l'estimation qualitative de l'aromaticité. Les absorbances à 250 nm et à 280 nm sont étudiées afin d'observer l'évolution de l'aromaticité de la fraction HULIS sur les différents sites urbains. Le Tableau VI.9 ci-dessous présente les corrélations entre les concentrations d'HULISws et l'absorbance à 250 nm et à 280 nm pour les différents sites.

On peut constater que pour le jeu d'échantillons du suivi annuel sur Grenoble (le seul couvrant toutes les saisons), il y a 3 tendances différentes correspondant respectivement aux échantillons collectés en été, en hiver, et aux saisons intermédiaires. Une absorbance spécifique élevée (basse) durant la saison froide (chaude) conduit à une pente importante (faible) pour la régression linéaire de l'absorbance en fonction de la concentration, avec des résultats intermédiaires pour l'entre-saison. Les coefficients de corrélations (R^2) entre la concentration de carbone des HULIS et l'absorbance sont très élevés, et les valeurs de l'absorbance spécifique moyenne sont statistiquement différentes pour chaque saison, ce qui indique un caractère bien spécifique des HULIS pour chaque saison. Statistiquement, l'ordonnée à l'origine n'est pas différente de zéro (Test de Student à 99% de confiance), ce qui montre que le protocole d'extraction et l'enregistrement du spectre UV ne sont pas interférés par des espèces inorganiques absorbant à 250 et à 280 nm.

Tableau VI. 9 : Absorbance spécifique des HULIS à 250 et 280 nm. Equations des droites de régression entre la quantité d'HULIS en µgC et l'absorbance correspondante. n : nombre d'échantillon considéré.

Saison	Site	n	250 nm			280 nm		
			Regression (x =µgC; y =AU)	Facteur de corrélation (R^2)	Absorbance spécifique (AU/µg C)	Regression (x =µgC; y =AU)	Facteur de corrélation (R^2)	Absorbance spécifique (AU/µg C)
Hiver	Grenoble	22	y = 42.4 x + 29	0.87	49.3 ± 5.9	y = 32.2 x + 20.3	0.89	37.6 ± 4.0
	Paris	10	y = 43.5 x - 23	0.99	39.9 ± 4.4	y = 28.1 x + 5.7	0.99	29.4 ± 2.7
	Strasbourg	15	y = 41.3 x - 3.8	0.97	40.5 ± 4.8	y = 27.9 x + 0.2	0.98	27.3 ± 4.2
	Chamonix	16	y = 57.2 x + 4.1	0.98	58.9 ± 6.5	y = 39.5 x + 2.7	0.98	40.6 ± 4.3
Eté	Marseille	28	y = 18.6 x + 9.4	0.90	22.6 ± 3.7	y = 13.7 x + 1.0	0.89	14.1 ± 2.3
	Toulouse	18	y = 15.7 x + 12.3	0.86	22.6 ± 5.3	y = 12.9 x + 11.3	0.80	18.8 ± 4.4
	Grenoble	19	y = 21.1 x + 8.0	0.93	22.8 ± 4.7	y = 16.2 x + 9.0	0.91	17.7 ± 3.3
Feux de jardin		6			57.6 ± 7.8			39.7 ± 4.0
Tunnel		4			32.6 ± 7.3			27.8 ± 7.2

Le tableau VI.9 indique que les autres échantillons ont un comportement similaire, avec une absorption spécifique importante durant la période hivernale (Strasbourg, Paris, Chamonix), et une absorption plus faible durant la période estivale (Marseille et Toulouse) et cela quelque soit le site urbain considéré.

3.1.2. Caractéristiques des jeux de données combinés

Au cours de cette seconde étape, les échantillons des différents sites sont rassemblés en fonction de la période d'échantillonnage. Les échantillons de Strasbourg, Paris et de Grenoble (hiver) sont regroupés dans la série « sites urbains en hiver », les échantillons de Marseille, Grenoble (été) et Toulouse dans la série « sites urbains en été ». La série de Chamonix présentant une absorbance spécifique significativement différente des autres séries, n'est associée à aucun groupe. Pour chacune des séries, la covariation de l'absorbance spécifique en fonction de masse de carbone des HULIS, est représentée sur la figure VI.33. On constate que la pente de l'absorbance à 250 nm en fonction de la concentration en HULIS est plus forte en hiver (42,28) qu'en été (21,07), signifiant ainsi que le caractère aromatique des HULIS est plus important en hiver qu'en été. De plus, l'excellente corrélation associée à chaque régression linéaire montre la stabilité du caractère aromatique des HULIS extraits durant chaque saison avec une dépendance très faible au site (sauf pour le site de Chamonix). Cette observation est cohérente avec des structures d'HULIS dissemblables entre l'hiver et l'été, ce qui pourrait être directement lié aux différents processus d'émission et/ou de formation des HULIS entre les deux saisons.

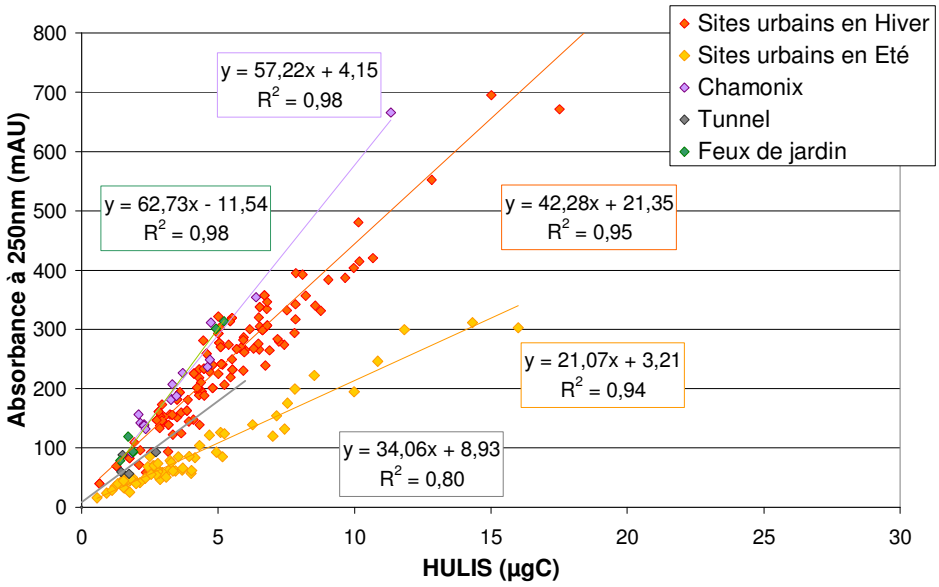


Figure VI. 33 : Covariation entre l'absorbance des HULIS (AU * min) (AU=unité arbitraire) et leur teneur en carbone (µgC) à 250 nm.

3.1.2.a. Eté

Les HULIS estivaux présentent une absorbance spécifique faible comparativement aux valeurs obtenues en hiver, ce qui peut être assimilé à un caractère aromatique sensiblement moins prononcé qu'en hiver. Sur les sites de l'étude en été, la source secondaire est la source de formation des HULIS la plus influente. Celle-ci a notamment été confirmée par les fortes corrélations obtenues entre les HULIS et les diacides (partie VI.2.1.5). Decesari et al. [2007] ont proposé des processus d'oxydation atmosphériques secondaires comme source possible du WSOC atmosphérique en été en zone urbaine. Cette dernière étude a également montré que l'aérosol organique secondaire (SOA), qu'il soit de nature biogénique ou anthropogénique, est caractérisé par un contenu élevé en structure aliphatique (contenu élevé en H-C et H-C-O) et par un contenu de structures aromatiques systématiquement faible. De récentes études avec la ^{1}H-NMR ont montré que le vieillissement prolongé du SOA conduit à une diminution de la densité des groupes hydroxyliques et aromatiques avec l'activité photochimique [Moretti et al., 2008]. L'oxydation atmosphérique et le vieillissement des HULIS peuvent se produire par réaction avec l'ozone, les radicaux OH et NO3, mais également avec des oxydants solubles tels que H2O2, les peracides organiques et les peroxydes organiques [Vione et al., 2006 ; Jammoul et al., 2008]. Parallèlement, Decesari et al. [2002] suggèrent que les HULIS pourraient venir de l'oxydation de la suie (notamment émise par le trafic véhiculaire) en atmosphère très oxydante. L'analyse par RMN 1H des produits formés par oxydation de la suie montre une proportion de proton aromatique très importante. Cependant des réactions avec l'ozone peuvent conduire à une dégradation des structures aromatiques et à la formation de groupes fonctionnels carbonyles et carboxyliques [Bloss et al., 2004]. Zhang et al. [2007] ont notamment identifié une fraction hautement oxygénée dans l'aérosol organique, dont le spectre de masse ressemble à celui des acides fulviques (composé de « référence » des HULIS) ; l'abondance de cette fraction est plus grande sur les sites fortement influencés par le transport urbain.

En résumé, une des raisons qui peut expliquer que l'on observe un caractère plus aliphatique en été qu'en hiver peut être l'augmentation du taux d'ozone et de l'activité photochimique en été, ces paramètres menant à une dégradation des composés aromatiques dans les aérosols. En été, l'absorbance spécifique des HULISWS est plus faible que celle des HULISWS émis par le trafic routier. L'absorbance spécifique observée en été pourrait donc être due au mélange entre les HULISWS produits par des mécanismes secondaires (qui auraient dans ce cas une plus faible absorbance spécifique), et les HULISWS émis par le trafic (dont l'absorbance spécifique est plus importante). Cependant les concentrations d'HULIS sur les sites urbains en été n'ont pas été reliées à la source véhiculaire, et on peut alors déduire que l'absorbance spécifique des HULIS mesurée en été correspond aux HULIS produits par les processus secondaires uniquement.

3.1.2.b. Hiver

Les HULISWS collectés en hiver présentent une forte absorbance à 250 nm et à 280 nm, ce qui peut être attribué à une contribution importante de systèmes conjugués de tout type (polyènes, cycles aromatiques etc.). La source combustion de biomasse a été définie comme la source principale des HULISWS en hiver sur les sites urbains de l'étude (partie VI.2.2.5). Cette relation a été notamment confirmée par les fortes corrélations obtenues entre les HULIS et les traceurs de feux de biomasse, le levoglucosan et K^{+}_{ndust} (partie VI.2.2.5) [Pissot et al., en préparation]. La combustion de bois, importante en milieu urbain due au chauffage résidentiel, émet une quantité de composés aromatiques très importante dans l'atmosphère [Graham et al., 2002], la caractérisation chimique de la partie « hydrophobe » du WSOC prélevée à proximité d'une telle source révèle la présence de composés dérivés de sucres et de composés phénoliques [Sannigrahi et al., 2006]. Les différentes hypothèses concernant leur formation lors des processus de combustion de biomasse font intervenir des précurseurs aromatiques pour l'édification des HULIS (oligomérisation radicalaire de précurseurs aromatiques en phase aqueuse [Hoffer et al., 2004], émission primaire des produits de pyrolyse de la lignine (biopolymère riche en groupements aromatiques) [Mayol-Bracero et al., 2002], etc.). Ceci semble conforter le fait que les HULIS générés peuvent posséder un caractère aromatique important. Le caractère aromatique des structures des HULIS pourrait donc être directement lié à son mode de formation.

Cependant, ce raisonnement ne correspond pas à ce que l'on observe sur le site de Chamonix. En effet, ce site également soumis à la source combustion de bois présente une différence notable d'aromaticité avec les autres sites urbains. L'implication de la source véhiculaire est écartée, et cela pour deux raisons. Bien que cette source soit influente sur la matière carbonée sur le site de Chamonix (partie V.4), elle ne l'est pas sur la concentration atmosphérique des HULIS (partie VI.2.2.2). D'autre part, l'hypothèse du mélange entre ces deux sources n'est pas valide, car les HULIS prélevés à proximité de la source véhiculaire (tunnel) présentent une aromaticité sensiblement plus faible que celle observée pour les HULIS en hiver. L'hypothèse qui semble la plus cohérente est que les HULIS observés sur les différents sites urbains présentent une aromaticité plus faible qu'à Chamonix car ils ont subis une dégradation des cycles aromatiques au cours du vieillissement de l'aérosol dans l'atmosphère. Dans ce sens, l'aérosol étudié à Chamonix peut être considéré comme « fraîchement » émis ce qui peut être lié à la proximité des sources de combustion de bois sur le site de prélèvement. L'absorption spécifique des HULIS à Chamonix présente d'ailleurs une absorbance spécifique proche de celle observée sur les HULIS prélevés à l'émission d'un feu de jardin, cette observation appuie notre hypothèse.

3.1.2.c. Comparaison avec la littérature

Si l'on se réfère à la littérature, des études de caractérisation montrent également la variation d'aromaticité entre l'été et l'hiver mais pour les « acides hydrophobes » du WSOC (partie II.3.1). L'analyse par ^{13}C RMN « d'acides hydrophobes » a été effectuée sur des sites urbains en été et en hiver [Duarte et al.,

2007]. La contribution des carbones aromatiques et conjugués par rapport au carbone total varie de (5.9-12.2 %) en été à (14.1-15.8 %) en hiver [Duarte et al., 2007]. Pour comparaison, l'analyse au RMN ^{13}C sur des échantillons prélevés à proximité de combustion de biomasse présente un rapport de 31.5% [Sannigrahi et al., 2006]. Des analyses en RMN ^{1}H sur des « acides hydrophobes » urbains montrent que la concentration des groupements aliphatiques (C-H) est importante dans tous les échantillons et représente une moyenne de 3.8 % en été et 3.9 % en hiver. En revanche la différence majeure concerne les concentrations des groupements aryliques et phénoliques qui sont sensiblement plus importants en hiver (1 % et 4.9 %) qu'en été (0.3 % et 1.3 %) [Samburova et al., 2007]. D'après ces études, la différence structurale principale entre l'été et l'hiver réside dans la proportion des groupements aromatiques et conjugués dans la structure des « acides hydrophobes ». L'inconvénient est que les « acides hydrophobes » étudiés regroupent les HULIS, mais également les phénols et les acides carboxyliques aromatiques [Sannigrahi et al., 2006 ; Limbeck et al., 2005]. Ces derniers influent par conséquent significativement sur les pourcentages des groupements aromatiques observés en hiver. La différence d'aromaticité de la fraction HULIS entre l'été et l'hiver n'est donc par rigoureusement établie dans ces différents cas. Aucune caractérisation quantitative n'a été effectuée à partir d'un protocole d'extraction sélectif sur une série d'échantillons prélevés en été et en hiver.

3.2. Evolution saisonnière de la teneur en groupements carboxyliques

L'aromaticité plus forte des HULIS observée en hiver peut être due : aux faibles réactions de dégradation atmosphérique durant l'hiver (en effet il y a moins de photochimie en hiver qu'en été) et/ou à l'influence de la source combustion de bois. L'étude des groupements carboxyliques sur les différents échantillons va nous renseigner sur la variation structurale des HULIS entre l'été et l'hiver et les processus qui y sont impliqués. De plus l'étude des groupements carboxyliques des HULIS est importante car ce sont les groupements fonctionnels qui régissent le plus l'impact des HULIS sur les propriétés physicochimiques de l'aérosol.

3.2.1. Présence de groupement COOH dans la fraction HULIS

L'analyse de groupements fonctionnels, basée sur l'approche proposée par Dron et al., [2008b] et effectuée par spectrométrie de masse en tandem, permet d'identifier et de quantifier les groupements carboxyliques, les carbonyles, et les groupements fonctionnels nitro présents dans l'extrait. Cette analyse a été effectuée sur les séries d'échantillons prélevées lors des campagnes de janvier sur le site de Grenoble, de juillet sur le site de Marseille et de décembre sur le site de Chamonix. L'analyse fonctionnelle n'a pas été réalisée sur les HULIS uniquement, mais sur un extrait plus large de l'aérosol. L'aérosol a été extrait par un mélange MeOH/hexane (2/1). La fraction de l'aérosol extraite est vaste et comprend une multitude de composés dont les HULIST (Figure VI. 34).

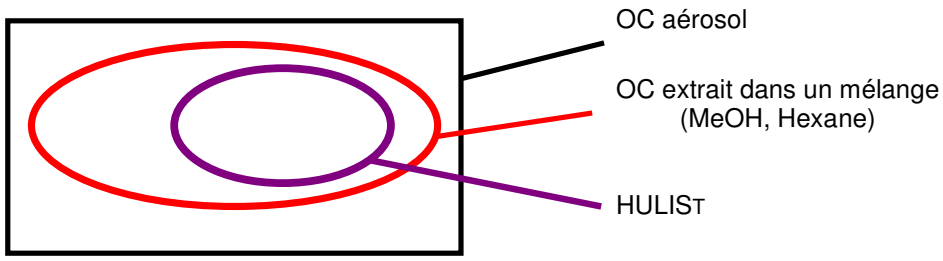


Figure VI. 34 : Schéma représentant l'extrait de l'aérosol analysé

La concentration atmosphérique d'HULISWS présente une bonne corrélation avec la concentration de groupements carboxyliques sur le site de Chamonix, Grenoble, et de Marseille (figure VI.35). La concentration atmosphérique des groupements carbonyles (C=O) et les groupements nitriles R-NO2 ne présente pas de corrélation avec la fraction HULIS, sauf sur le site de Grenoble (hiver). La covariation observée signifie que les HULISWS possèdent effectivement des groupements carboxyliques, et cela sur les trois sites de prélèvements. Les fortes corrélations démontrent que la teneur en carbone carboxylique des HULIS est stable durant la période d'étude. Les origines à l'ordonnée sont significativement différentes de zéro (test de Student à 99%) sur les trois graphiques. Les origines à l'ordonnée peuvent être assimilées à la concentration de carbone carboxylique qui n'appartient pas à la fraction HULIST.

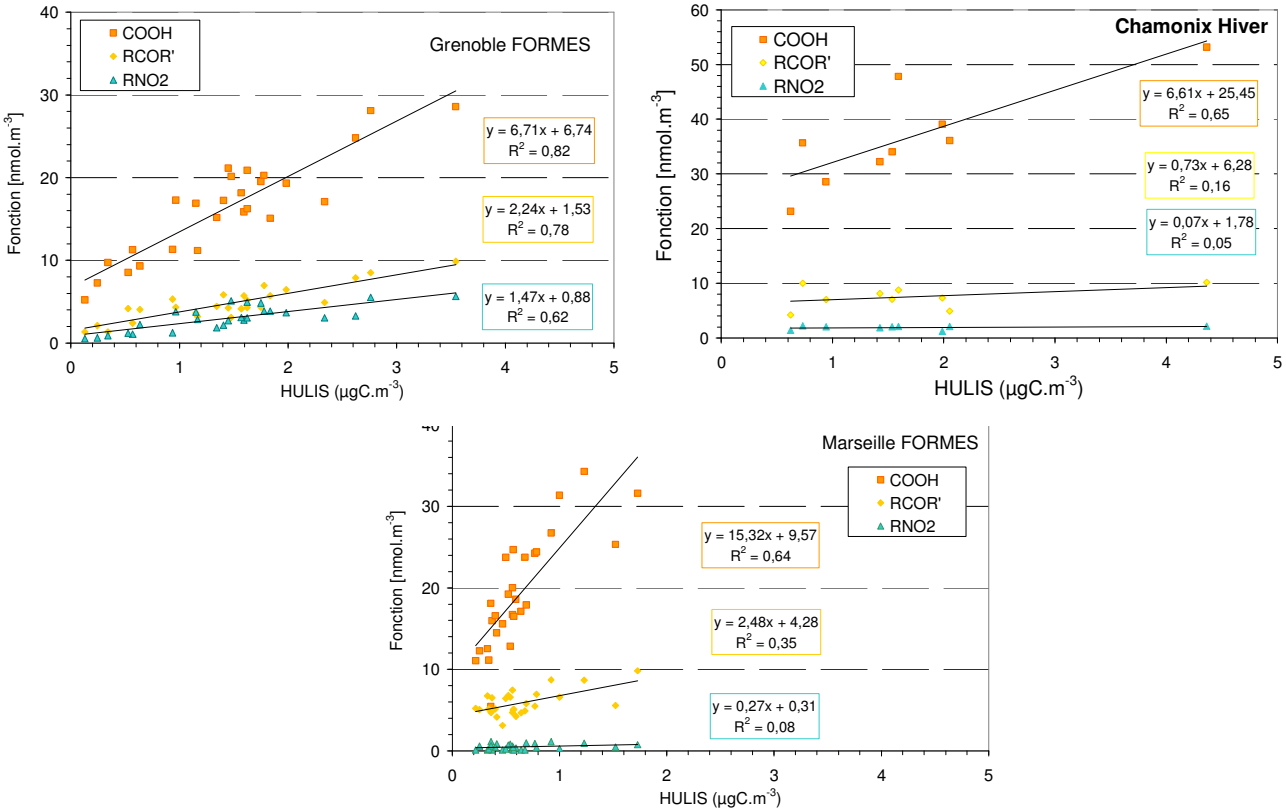


Figure VI. 35 : Lien entre la concentration atmosphérique de carbone porteur de fonction (carboxylique ou carbonyle ou nitro) et la concentration atmosphérique des HULIS (µgC.m^{-3}) pour 3 sites.

3.2.2. Quantification approximative des COOH dans la fraction HULIS

Comme nous l'avons précisé précédemment, l'aérosol a été extrait dans un mélange MeOH/hexane. Par conséquent il y a un grand nombre de composés autres que les HULISWS que nous avons quantifiés, qui ont été analysés, et qui sont également susceptibles d'avoir un ou plusieurs groupements carboxyliques dans leur structure. Pour évaluer la quantité de groupements carboxyliques sur les HULIS nous devons effectuer plusieurs hypothèses : *1ère hypothèse :* L'extraction effectuée par le mélange méthanol-hexane (2/1) extrait dans sa totalité la fraction HULIST. Les HULISAS sont totalement solubles dans le méthanol, et par conséquent nous pouvons supposer que l'extrait comporte les HULISWS et les HULISAS. *2ème hypothèse :* La concentration d'HULISAS équivaut à la concentration d'HULISWS. Peu d'études de quantification ont été effectuées sur les HULISAS, mais les résultats que nous avons obtenus sur le site de Chamonix [Baduel et al., 2009a] ainsi que ceux obtenus par Fezcko et al. [2007] montrent que les HULISWS comptent pour 50 % des HULIST et cela sur la plupart des sites étudiés, et pour chaque saison.

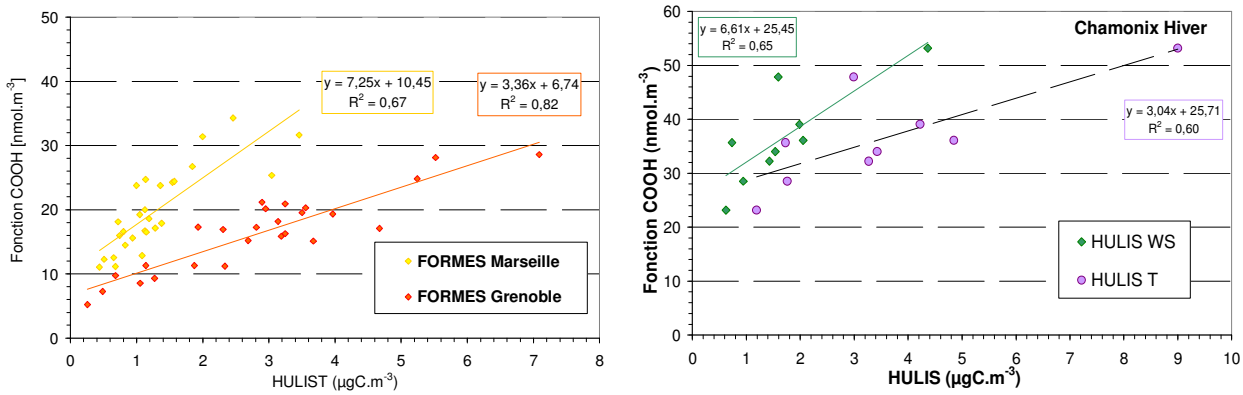


Figure VI. 36 : Lien entre la concentration atmosphérique de carbone porteur de fonction carboxylique et la concentration atmosphérique des HULIST (µgC.m^{-3}). Pour le site de Grenoble et de Marseille, la concentration d'HULIST a été définie comme 2 x HULISWS. Pour le site de Chamonix les HULIST ont été quantifiés expérimentalement.

Les HULISAS sont insolubles dans l'eau car ils ont une masse molaire plus importante et un ratio O/C plus petit que les HULISWS. Par conséquent nous pouvons nous attendre à ce que la contribution du nombre d'atomes de carbone de COOH au carbone total de la molécule HULISAS soit inférieur à celle de la molécule HULISWS ($nC_{COOH}/nC_{HULISAS} < nC_{COOH}/nC_{HULISWS}$).

On estime maintenant le nombre de carbone carboxylique en encadrant la valeur vraie par de valeurs obtenues via des hypothèses extrêmes : pour la valeur minimale on suppose que $nC_{COOH}/nC_{HULISAS} = nC_{COOH}/nC_{HULISWS}$, et pour la valeur maximale on suppose que seule la fraction HULISWS est extraite. Pour le premier cas, sur le site de Grenoble, on estime que 4% du C des HULIST sont des C carboxyliques, et 9% pour Marseille. Si on estime qu'il n'y a pas d'HULISAS extraits, on aura, sur le site de Grenoble, 8 % du C des HULISWS sont des C carboxyliques, et 18 % pour Marseille.

Tableau VI. 10 : Estimation de la contribution du nombre de groupements carboxyliques dans les HULIS et comparaison avec les valeurs de la littérature.

	mCOOH/m HULIS (%)	nC_{COOH}/ nC_{HULIS} (%)	$N_{COOH)}$/molécules d'HULIS (556Da)	Méthode	Référence
Marseille	16 – 31 %	9 – 18 %	2 – 4		Notre étude
Grenoble	8 – 16 %	4 – 8 %	1 – 2		
Chamonix	7 – 14 %	3 – 7 %	1		
Combustion de biomasse tropicale	25 %	13.2±2.5	3	DEAE et ^{1}HRMN	Tagliavini et al., [2006]
Urbain été n=4	5.7 (3.0-7.2)		0.7	C18 et ^{1}HRMN et titration potentiométrique	Samburova et al., [2007]
Urbain hiver n=5	5.1 (3.0-8.1)		0.7		
Atlanta/urbain/été		9.5		XAD8 et ^{13}C RMN	Sannigrahi et al., [2006]
Feux de biomasse		4.6			
Aveiro/urbain/		5.5 – 13.4		XAD8 et ^{13}C RMN	Duarte et al., [2007]

A partir d'une méthode spectrométrique basée sur des relations empiriques entre l'absorption molaire et la masse molaire, Salma et al. [2008] ont mesuré des masses molaires variant entre 373 et 763 Da, avec une moyenne de 556 Da, pour des HULIS de type urbain. Afin d'estimer le nombre de groupement carboxylique par molécule d'HULIS, nous baserons notre calcul sur une masse moyenne de 556 Da (Tableau VI .10).

A partir des résultats de l'analyse fonctionnelle nous pouvons tenter d'évaluer la quantité de groupements carboxyliques présents dans les structures HULIS et de comparer ces estimations à celles présentées dans la littérature. Plusieurs études portent spécifiquement sur la quantification des groupements carboxyliques [Samburova et al., 2007 ; Salma et al., 2008]. Dans l'étude de Samburova et al. [2007], la concentration des groupements carboxyliques a été effectuée par titration potentiométrique et par RMN-^{1}H : la concentration des groupements carboxyliques est importante et sans différence notable entre les saisons pour un site urbain, et une contribution de 5.1 à 5.7 % de la masse totale d'HULIS est quantifiée. Cette concentration est plus faible comparée à celle déterminée par Tagliavini et al., [2006] à proximité d'un feux de forêt avec une concentration d'environ 7 % en supposant que le facteur de correction carbone organique / masse organique soit de 2. A noter que ces différents échantillons ont été prélevés sur des sites et à des périodes de l'année différentes, puis isolés via des méthodes d'extraction différentes, si bien que la différence de valeur n'est pas significative. Les pourcentages déterminés par Duarte et al. [2007] et Sannigrahi et al. [2006] pour les acides carboxyliques sont des valeurs majorées car les carbones impliqués dans les fonctions ester et amide contribuent à cette quantification.

Les estimations effectuées sur la quantité de groupements carboxyliques dans la fraction HULIS sont approximatives, cependant la comparaison avec la littérature montre qu'elles ne sont pas aberrantes. Ces estimations nous permettent d'observer que le nombre de groupements carboxyliques dans les

structures HULIS est plus important pour les HULIS de Marseille, puis de Grenoble et de Chamonix. Ces études montrent donc que la teneur des HULIS en groupements carboxyliques augmente de l'hiver à l'été. Comparativement à Chamonix, les HULIS prélevés à Grenoble montrent une teneur en groupements carboxyliques plus importante. Cette observation semble confirmer que le vieillissement des HULIS est responsable de la différence de l'absorbance spécifique des HULIS entre Chamonix et Grenoble.

3.3. Absorbance spécifique, outil pour déterminer les sources.

3.3.1. Utilisation de l'absorbance spécifique

L'absorption UV apparaît être un indicateur intéressant et rapide pouvant nous renseigner sur l'origine des HULISws dans les échantillons atmosphériques. La Figure VI.37 représente l'absorbance spécifique de nos échantillons en fonction de la période de l'année. Des valeurs moyennes de 22.6 ± 4.5 AU/µg C en été, et 42.3 ± 6.0 AU/µg C en hiver ont été observées. Les écart-types relatifs sont de l'ordre de 15-20 % en été et 10-15 % en hiver, ce qui est bien plus faible que la variabilité saisonnière relative. On peut donc conclure que cette mesure est utile pour donner une bonne indication des processus de formation des fractions HULISws.

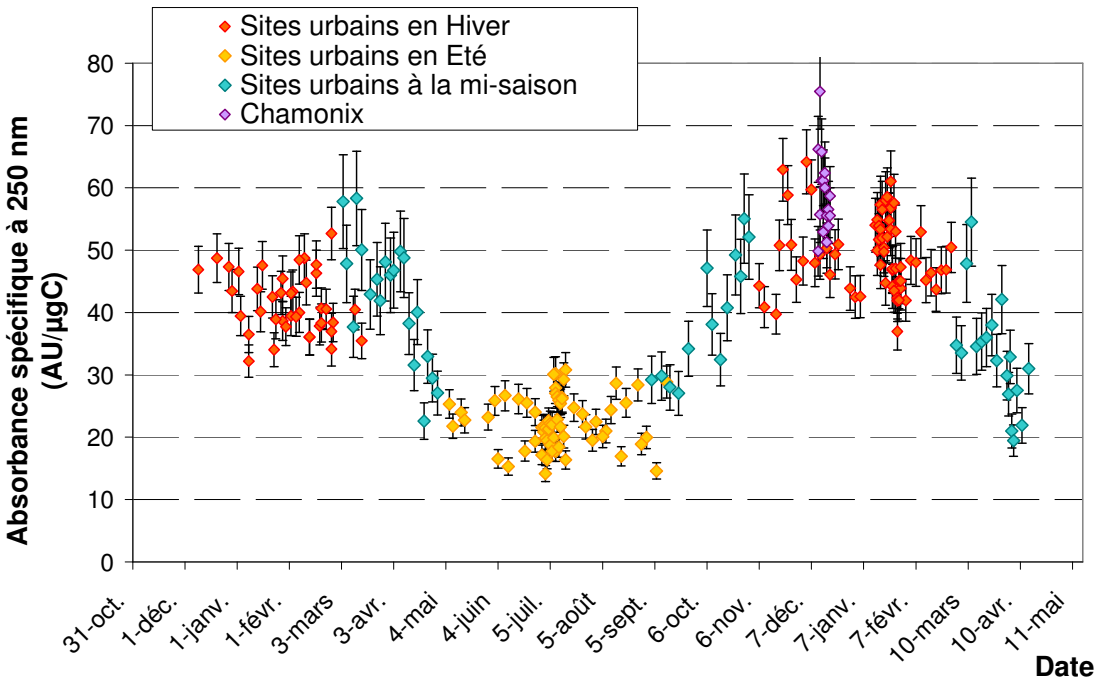


Figure VI. 37 : Evolution saisonnière de l'absorbance spécifique à 250 nm.

3.3.2. Comparaison avec le standard SRFA

L'Acide fulvique de Suwannee River (SRFA) (IHSS, 15101F) est généralement utilisé dans la littérature comme composé modèle pour les HULISWS atmosphériques. Cependant, il a été supposé que les HULISWS présentent des différences structurales avec les substances humiques aquatiques, comme par exemple, une structure plus aliphatique et un plus faible degré d'oxydation [Graber et Rudich, 2006]. Un jeu de données de SRFA a été réalisé au cours de notre étude pour obtenir des mesures avec la même solution standard, pour une gamme de masse de carbone comprise entre 0 et 20 µg. Ce composé standard présente une absorbance spécifique à 250 nm de 53.3 ± 3.0, valeur proche de celle obtenue pour les échantillons collectés sur les sites urbains en hiver, avec une valeur légèrement plus basse en comparaison aux données de la vallée alpine de Chamonix. A l'inverse, les caractéristiques des HULISWS collectés en été pourraient dépendre fortement de celles du SRFA, avec moins d'absorbance à 250 nm pour le précédent. Il n'est donc pas approprié de considérer le SRFA comme une représentation standard de l'ensemble de la fraction HULISWS. Ainsi, la calibration directe de l'absorbance UV avec le SRFA ne peut pas être utilisée pour la quantification des HULISWS parce que cela entraîne une mauvaise estimation de la teneur en carbone des HULIS (pouvant atteindre une erreur d'un facteur 3 dans le pire des cas).

3.4. Synthèse

L'absorbance spécifique à 250 nm et à 280 nm a été utilisée pour étudier les différences structurales des HULISWS en fonction du lieu d'échantillonnage et de la saison. Les HULISWS présentent une absorbance spécifique plus basse en été qu'en hiver, caractérisant des structures plus aliphatiques et moins aromatiques en été (aux deux longueurs d'onde). Cette variabilité saisonnière est significativement plus importante que la variabilité intra-saisonnière et que la variabilité géographique. L'aromaticité plus forte des HULIS observée en hiver peut être due : aux faibles réactions de dégradations atmosphériques durant l'hiver (en effet il y a moins de photochimie en hiver qu'en été) et/ou à l'influence de la source combustion de bois qui génèrerait des HULIS au caractère plus aromatique. Ces études montrent également que la teneur des HULIS en groupements carboxyliques augmente de l'hiver à l'été ce qui peut être directement relié à l'augmentation des processus photochimiques. Les groupements carboxyliques des HULIS sont des groupements qui suscitent un intérêt particulier des chercheurs car ils conditionnent la solubilité des structures HULIS dans l'eau (l'eau étant le réacteur principal pour les processus atmosphériques), la tension de surface des gouttelettes dans l'air (propriété importante dans la formation et la stabilité des nuages et du brouillard), et permettent la chélation de métaux lourds ou de petites molécules organiques (interaction qui influence la biodisponibilité). La variation saisonnière de la teneur en groupements carboxyliques des HULIS montre que l'impact des HULIS sur la tension de surface et l'hygroscopicité ne sera pas identique selon la saison.

4. CONCLUSION

La fraction HULIS présente la même variation saisonnière que la matière carbonée (OC, WSOC et EC), avec des valeurs minimales en été et maximales en hiver. La variation saisonnière de la concentration atmosphérique moyenne de la fraction HULIS est plus importante que la variation géographique entre différents sites urbains. La contribution moyenne HULISws/OC (16%) montre l'importance, en terme de masse de carbone, de la fraction HULIS dans l'aérosol organique urbain sur toute l'année.

L'étude des sources des HULIS sur les deux sites urbains en hiver montre que les HULIS sont principalement générés lors de processus de combustion de bois dus au chauffage résidentiel. Ce lien a pu être établi par la forte covariation des HULIS et de différentes espèces, dont des traceurs de feu : lévoglucosan et potassium non crustal, et l'acide glutarique. Durant la période estivale, la nature secondaire des HULIS a pu être démontrée notamment par la covariation des HULIS avec la température, avec la somme des acides secondaires (sur le site de Toulouse), et avec l'acide oxalique (Toulouse et Marseille). La forte covariation entre les HULIS et l'acide glutarique observée sur le site de Toulouse, indique l'origine de précurseurs biogéniques communs. La source véhiculaire bien qu'elle existe ne présente pas d'influence notable sur les concentrations d'HULIS quantifiées en hiver et en été.

Les HULISws présentent une aromaticité moyenne plus basse en été qu'en hiver, caractérisant des structures plus aliphatiques en été. Cette variabilité saisonnière est significativement plus importante que la variabilité géographique. L'aromaticité plus forte des HULIS observée en hiver peut être due : aux faibles réactions de dégradation atmosphériques durant l'hiver des systèmes conjugués (puisqu'il y a moins de photochimie en hiver qu'en été) et/ou à l'influence de la source combustion de biomasse qui génère des HULIS au caractère plus aromatique. Ces études structurales montrent également que la teneur en groupements carboxyliques augmente significativement de l'hiver à l'été.

CONCLUSION et PERSPECTIVES.

- **Conclusion**

L'objectif premier de ce travail était de comparer les caractéristiques de deux protocoles faisant intervenir des processus de sorption différents et de sélectionner celui dont les performances sont les plus intéressantes pour l'appliquer sur une grande série d'échantillons. Suite à une bibliographie détaillée, nous avons choisi de confronter les deux protocoles suivants : une adaptation du protocole de Havers [1999] et le protocole de Limbeck [2005]. Le premier faisant intervenir une résine échangeuse d'anion, la DEAE et le second une extraction en deux étapes avec une résine hydrophobe C18 et une résine échangeuse d'anion la SAX. Dans ce travail la différence d'extraction de ces deux protocoles a pu être considérée sur la base de standards humiques et sur la quantification des deux fractions HULIS (HULISWS et HULIS AS) de l'aérosol collecté en hiver. Le protocole d'extraction faisant intervenir la DEAE est simple et ne fait intervenir qu'une seule étape, il est sélectif (il n'est pas interféré par les phénols), reproductible et le rendement d'extraction élevé permet une limite de détection de 2 µgC seulement (déterminé avec le standard SRFA). Un des avantages de la procédure employant la DEAE est que l'extraction des HULIS est réalisable sans acidification au préalable, que l'extrait de l'aérosol soit neutre ou basique. Le principal avantage de ce protocole est l'importante récupération des composés adsorbés lors de l'élution, ce qui permet de travailler sur un extrait représentatif de la fraction HULIS (à titre indicatif 93% du carbone et 98% de l'absorbance sont récupérés pour le SRFA). L'inconvénient de cette méthode est la forte force ionique utilisée lors de l'élution des HULIS qui ne facilite pas la quantification et nuit à la caractérisation chimique sans étape de traitement intermédiaire. La comparaison des spectres UV de standards et d'extrait d'échantillons atmosphériques montrent que la méthode C18 + SAX est plus sélective vis-à-vis des composés qui absorbent en UV et semble peut être même discriminative envers la fraction HULIS elle-même. En revanche la méthode DEAE semble peu dénaturer l'échantillon, comme nous l'avons observé pour le standard SRFA. Pour un même échantillon, la quantité et la composition chimique diffèrent fortement entre l'extrait de C18 + SAX et l'extrait de DEAE. De plus le rendement d'extraction de la C18 + SAX est deux fois moins important que pour la DEAE. Le faible rendement d'extraction rend sa correction à l'aide d'un standard nécessaire or nous cherchons à ne pas être dépendant des standards humiques. La limite de détection pour la résine C18 + SAX est plus élevée que pour la DEAE avec une valeur proche de 8µgC pour le SRFA.

La deuxième partie de la thèse concernant l'étude de la variation temporelle et spatiale de la concentration des HULIS ainsi que sa relation et sa contribution à la matière carbonée dans l'aérosol urbain. La variation structurale a également été étudiée de façon succincte. La fraction HULIS et la matière organique ont été étudiées lors du suivi continu sur le site de Grenoble ainsi que sur différents sites urbains dont les conditions météorologiques et photochimiques sont très différenciées. Cette étude nous a permis de renseigner l'évolution des concentrations de la matière carbonée sur un site urbain et de les relier aux sources des HULIS.

La fraction HULIS présente la même variation saisonnière que la matière carbonée (OC, WSOC et EC), avec des valeurs minimales en été et maximales en hiver. La variation saisonnière de la

concentration atmosphérique moyenne de la fraction HULIS est plus importante que la variation géographique entre différents sites urbains. La contribution moyenne HULISws/OC (16%) montre l'importance, en terme de masse de carbone, de la fraction HULIS dans l'aérosol organique urbain sur toute l'année. Il est important de noter que les concentrations atmosphériques de la littérature, obtenues sur des sites comparables, encadrent nos valeurs, et les quelques différences observées peuvent être directement reliées à la spécificité de la méthode d'extraction employée.

En hiver, les concentrations de OC et de WSOC sur le site de Chamonix et de Grenoble sont soumises à l'influence de la source combustion de biomasse et à la source véhiculaire. L'influence de la source combustion de biomasse est plus importante sur le site de Grenoble avec un rapport OCBB/OC de 80% que sur le site de Chamonix qui présente un rapport de 50%. L'étude des sources des HULIS montre que les HULIS sont principalement générés lors de processus de combustion de bois dus au chauffage résidentiel sur les deux sites urbains. Ce lien a pu être établi par la forte covariation des HULIS et de différentes espèces, dont des traceurs de feu : lévoglucosan et potassium non crustal, et l'acide glutarique. La source véhiculaire, bien qu'elle existe, ne présente pas d'influence notable sur les concentrations d'HULIS observée en hiver. L'hypothèse d'une source secondaire a pu être formulée mais l'implication de processus photochimiques pour la formation des HULIS n'a pu être établis significativement.

En été, les concentrations de OC et de WSOC sont soumises aux influences de la source véhiculaire et de la source secondaire liée à l'activité photochimique accrue à cette saison de l'année sur les différents sites. Le carbone secondaire a été estimé à environ 50 % sur le site de Toulouse, de Grenoble et de Marseille. La nature secondaire des HULIS durant la période estivale a pu être démontrée notamment par la covariation des HULIS avec la température, avec la somme des acides secondaires (sur le site de Toulouse), et avec l'acide oxalique (Toulouse et Marseille). Le lien entre les HULIS et l'acide glutarique indique l'origine biogénique des précurseurs des HULIS (Toulouse). L'augmentation de la température mène à l'augmentation de la concentration d'HULIS et à l'augmentation de sa contribution à la fraction OC, l'activité photochimique et/ou l'émission des précurseurs sont plus importantes, OC. Aucune variation diurne significative n'est observée pour la concentration des HULIS sur le site de Marseille. Les processus secondaires régissent la concentration des HULIS durant la période estivale.

Les HULISWS présentent une absorbance spécifique plus basse en été qu'en hiver, caractérisant des structures plus aliphatiques et moins aromatiques en été. Cette variabilité saisonnière est significativement plus importante que la variabilité géographique. Ces études structurales montrent également que le caractère aromatique diminue alors que la teneur en groupements carboxyliques augmente significativement de l'hiver à l'été. L'aromaticité plus forte des HULIS observée en hiver peut être due : aux faibles réactions de dégradation atmosphériques durant l'hiver (en effet il y a moins de photochimie en hiver qu'en été) et/ou à l'influence de la source combustion de bois qui génèrerait des HULIS au caractère plus aromatique. Afin de trancher, des expériences spécifiques seront nécessaires pour étudier le vieillissement des émissions des feux de biomasse et l'absorbance des HULISWS produits de façon secondaire.

- **Perspectives :**

A court terme :

L'aromaticité plus forte des HULIS observée en hiver peut être due : aux faibles réactions de dégradation atmosphériques durant l'hiver (en effet il y a moins de photochimie en hiver qu'en été) et/ou à l'influence de la source combustion de bois qui génèrerait des HULIS au caractère plus aromatique. Afin de trancher, des expériences spécifiques seront nécessaires pour étudier le vieillissement des émissions des feux de biomasse et l'absorbance des HULISWS produits de façon secondaire. Dans ce sens l'étude d'un extrait d'HULIS collecté à Chamonix l'hiver, sera exposée sous différentes conditions en fonction de l'ozone et sous irradiation dans le proche UV (320-400nm). Le caractère aromatique sera déterminé par UV et comparé aux échantillons prélevés sur les différents sites urbains. La quantification des groupements carboxyliques sera effectuée pour les différents échantillons exposés par analyse fonctionnelle en collaboration avec le LCP.

Suite aux travaux de Brigante et al., [2008], la réactivité des HULIS (extrait) des filtres à Chamonix sera étudiée en laboratoire. Des expériences en tube à écoulement seront menées pour étudier la réactivité des HULIS en fonction de l'ozone sous irradiation dans le proche UV (320-400nm).

A long terme :

Les méthodes d'extraction par sorption, développées pour isoler la fraction HULIS, sont susceptibles d'affecter la nature chimique et physique de la fraction d'intérêt. De par la grande variété de protocoles utilisés et l'absence d'intercomparaison, l'étape d'extraction se révèle limitante dans l'étude de ces composés. La standardisation d'une méthode d'extraction et de quantification est indispensable pour pallier à ce problème. Une étude exhaustive doit être effectuée de quantification de caractérisation chimique doit être effectuée à l'aide des différents protocoles de la littérature. Cette comparaison doit être établie sur une grande variétés d'échantillons pour être la plus exhaustive possible. La détermination d'une procédure standardisée est nécessaire pour que les études des HULIS soient effectuées sur des extraits comparables et que tous les efforts soient dirigés dans la même direction.

REFERENCES.

A

Abbt-Braun, G. and Frimmel, F. (1999). Basic characterization of Norwegian NOM samples: Similarities and differences. *Environment International*, 25(2-3):161-180.

Abbt-Braun, G., Lankes, U., and Frimmel, F. (2004). Structural characterization of aquatic humic substances-The need for a multiple method approach. *Aquatic Sciences-Research Across Boundaries*, 66(2):151-170.

Aggarwal, S. and Kawamura, K. (2009). Carbonaceous and inorganic composition in long-range transported aerosols over northern Japan: Implication for aging of water-soluble organic fraction. *Atmospheric Environment*, 43(16):2532-2540.

Alfarra, M., Paulsen, D., Gysel, M., Garforth, A., Dommen, J., Prevot, A., Worsnop, D., Baltensperger, U., and Coe, H. (2006). A mass spectrometric study of secondary organic aerosols formed from the photooxidation of anthropogenic and biogenic precursors in a reaction chamber. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(12):5279-5293.

Alfonso, L. and Raga, G. (2004). Estimating the impact of natural and anthropogenic emissions on cloud chemistry: the influence of organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 4.

Altieri, K., Carlton, A., Lim, H., Turpin, B., Seitzinger, S., et al. (2006). Evidence for oligomer formation in clouds: Reactions of isoprene oxidation products. *Environmental Science and Technology*, 40(16):4956-4960.

Altieri, K., Turpin, B., and Seitzinger, S. (2009). Oligomers, organosulfates, and nitrooxy organosulfates in rainwater identified by ultra-high resolution electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9:2533-2542.

Alves, C., Pio, C., and Duarte, A. (2001). Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmospheric Environment*, 35(32):5485-5496.

Andracchio, A., Cavicchi, C., Tonelli, D., and Zappoli, S. (2002). A new approach for the fractionation of water-soluble organic carbon in atmospheric aerosols and cloud drops. *Atmospheric Environment*, 36(32):5097-5107.

Andreae, M.O., Andreae, T.W., Ferek, R.J., Raemdonck, H., (1983). Long-range transport of soot carbon in the marine atmosphere. *Science of the Total Environment,* 36, 73–80.

Andreae, M. and Gelencser, A. (2006). Black carbon or brown carbon: The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(10):3131-3148.

Andreae, M. and Rosenfeld, D. (2008). Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth Science Reviews*, 89(1-2):13-41.

Andreux, F. and C. Munier-Lamy (1994). Génèse et propriétés des substances humiques. *Pédologie*, 109-134.

Aymoz, G. (2005). Etude de la fraction carbonée de l'aérosol atmosphérique à Chamonix et St Jean de Maurienne: évolutions saisonnières, sources et caractéristiques chimiques. *PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble.*

B

Badger, C., George, I., Griffiths, P., Braban, C., Cox, R., and Abbatt, J. (2006). Phase transitions and hygroscopic growth of aerosol particles containing humic acid and mixtures of humic acid and ammonium sulphate. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6:755-768.

Baduel, C., Voisin, D., and Jaffrezo, J. (2009a). Water-soluble atmospheric HULIS in urban environments. *Atmospheric Chemistry and Physics Discuss*, 9:21561-21579.

Baduel, C., Voisin, D., and Jaffrezo, J. L. (2009b). Comparison of analytical methods for HULIS measurements in atmospheric particles. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 9.

Baltensperger, U., Dommen, J., Alfarra, M., Duplissy, J., Gaeggeler, K., Metzger, A., Facchini, M., Decesari, S., Finessi, E., Reinnig, C., et al. (2008). Combined determination of the chemical composition and of health effects of secondary organic aerosols: the POLYSOA Project. *Journal of Aerosol Medicine and Pulmonary Drug Delivery*,

21(1):145-154.

Baltensperger, U., Kalberer, M., Dommen, J., Paulsen, D., Alfarra, M., Coe, H., Fisseha, R., Gascho, A., Gysel, M., Nyeki, S., et al. (2005). Secondary organic aerosols from anthropogenic and biogenic precursors. *Faraday Discussions*, 130:265-278.

Baltensperger, U. and Prévôt, A. (2008). Chemical analysis of atmospheric aerosols. *Analytical and BioAnalytical Chemistry*, 390(1):277-280.

Barsanti, K. and Pankow, J. (2006). Thermodynamics of the formation of atmospheric organic particulate matter by accretion reactions : Part 3: Carboxylic and dicarboxylic acids. *Atmospheric Environment*, 40(34):6676-6686.

Bertilsson, S. and Bergh, S. (1999). Photochemical reactivity of XAD-4 and XAD-8 adsorbable dissolved organic compounds from humic waters. *Chemosphere*, 39(13):2289-2300.

Bi, X., Simoneit, B., Sheng, G., Ma, S., and Fu, J. (2008). Composition and major sources of organic compounds in urban aerosols. *Atmospheric Research*, 88(3-4):256-265.

Bloom, P.R., Leenheer, J.A., (1989). Vibrational, electronic, and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances. In: Hayes, M.H.B., MacCarthy, P., Malcolm, R.L., Swift, R.S. (Eds.), Humic Substances II — *In Search of Structure. John Wiley & Sons, England*, pp. 409–446.

Bloss, C., Wagner, V., Jenkin, M., Volkamer, R., Bloss, W., Lee, J., Heard, D., Wirtz, K., Martin-Reviejo, M., Rea, G., et al. (2004). Development of a detailed chemical mechanism (MCMv3. 1) for the atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons. *Development*, 4:5733-5788.

Borras, E., Tortajada-Genaro, L., Vazquez, M., and Zielinska, B. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbon exhaust emissions from different reformulated diesel fuels and engine operating conditions. *Atmospheric Environment*.

Boyle, E., Guerriero, N., Thiallet, A., Del Vecchio, R., and Blough, N. (2009). Optical properties of humic substances and CDOM: relation to structure. *Environmental science & technology*, 43(7):2262.

Brigante, M., D'Anna, B., Conchon, P., and George, C. (2008). Multiphase Chemistry of Ozone on Fulvic Acids Solutions. *Environmental science & technology*, 42(24):9165-9170.

Brooks, S.D., DeMott, P.J., Kreidenweis, S.M. (2004). Water uptake by particles containing humic materials and mixtures of humic materials with ammonium sulfate. *Atmospheric Environment,* 38:1859-1868.

Brown, T. and Rice, J. (2000). Effect of experimental parameters on the ESI FT-ICR mass spectrum of fulvic acid. *Analytical Chemistry*, 72(2):384-390.

Buffle, J. (1977). Les substance humiques et leurs interactions aver les ions mineraux, in Conference Proceedings de la Commission d'Hydrologie Appliquée de A.G. H.T.M., 3–10, l'Université d'Orsay.

C

Cachier, H., J. Ducret, M. P. Bremond, A. Gaudichet, J. P. Lacaux, V. Yoboue, and J. Baudet (1991), Characterisation of biomass burning aerosols in savanna region of the Ivory Coast, in *Global Biomass Burning, edited by J. Levine, pp. 174– 180, MIT Press, Cambridge, Mass.*

Calace, N., Cantafora, E., Mirante, S., Petronio, B., and Pietroletti, M. (2005).Transport and modification of humic substances present in Antarctic snow and ancient ice. *Journal of Environmental Monitoring*, 7(12):1320-1325.

Calvo, A., Pont, V., Liousse, C., Dupré, B., Mariscal, A., Zouiten, C., Gardrat, E., Castera, P., Lacaux, C., Castro, A., et al. (2008). Chemical composition of urban aerosols in Toulouse, France during CAPITOUL experiment. *Meteorology and Atmospheric Physics*, 102(3):307-323.

Cantrell, C. (2008). Technical Note: Review of methods for linear least-squares fitting of data and application to atmospheric chemistry problems. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8:5477-5487.

Cappiello, A., De Simoni, E., Fiorucci, C., Mangani, F., Palma, P., Trufelli, H., Decesari, S., Facchini, M. C., and Fuzzi, A. (2003). Molecular characterization of the water-soluble organic compounds in fogwater by ESIMS/MS.

Environmental science & technology, 37(7):1230-1240.

Carlton, A., Turpin, B., Altieri, K., Seitzinger, S., Reff, A., Lim, H., and Ervens, B. (2007). Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments. *Atmospheric Environment*, 41(35):7588-7602.

Caseiro, A., Bauer, H., Schmidl, C., Pio, C., and Puxbaum, H. (2009). Wood burning impact on PM10 in three Austrian regions. *Atmospheric Environment*, 43(13):2186-2195.

Castro, L., Pio, C., Harrison, R., and Smith, D. (1999). Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmospheric Environment*, 33(17):2771-2781.

Cavalli, F., Facchini, M., Decesari, S., Mircea, M., Emblico, L., Fuzzi, S., Ceburnis, D., Yoon, Y., O'Dowd, C., Putaud, J., et al. (2004). Advances in characterization of size-resolved organic matter in marine aerosol over the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, 109:1-14.

Cavalli, F., M. Viana, K. E. Yttri, J. Genberg, and J.-P. Putaud (2009), Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol, *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2(5): 2321–2345.

Chai, X., Takayuki, S., Cao, X., Guo, Q., and Zhao, Y. (2007). Spectroscopic studies of the progress of humification processes in humic substances extracted from refuse in a landfill.*Chemosphere*, 69(9):1446-1453.

Chan, M. and Chan, C. (2003). Hygroscopic properties of two model humic-like substances and their mixtures with inorganics of atmospheric importance. *Environmental Science and Technology*, 37(22):5109-5115.

Chan, M. and Chan, C. (2005). Mass transfer effects in hygroscopic measurements of aerosol particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(10):2703-2712.

Chan, M. N. and Chan, C. K. Hygroscopic Properties of a Natural Occurring Fulvic Acid – A Representative Humic-Like Substance in Atmospheric Aerosols. *unpublished*.

Chang, H., Herckes, P., and Collett Jr, J. (2005).On the use of anion exchange chromatography for the characterization of water soluble organic carbon. *Geophysical Research Letter*, 32(1):L01810.

Chefetz, B., Hadar, Y., Chen, Y. (1998c). Dissolved Organic Carbon Fractions Formed during Composting of Municipal Solid Waste: Properties and Significance. *Acta hydrochim. hydrobiol*. 26, 3, 172-179.

Chen, Y., Senesi, N., and Schnitzer, M. (1977). Information provided on humic substances by E4/E6 ratios, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 352–358.

Chen, J., Gu, B., LeBoeuf, E., Pan, H., and Dai, S. (2002). Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere*, 48(1):59-68.

Chen, J., LeBoeuf, E., Dai, S., and Gu, B. (2003). Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. *Chemosphere*, 50(5):639-647.

Cheng, Y., He, K., Duan, F., Zheng, M., Ma, Y., and Tan, J. (2009). Positive sampling artifact of carbonaceous aerosols and its influence on the thermal-optical split of OC/EC. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9:7243-7256.

Chien, S-W.C. Huang, C.C. Wang, M-C. (2003). Analytical and spectroscopic characteristic of refuse compost-derived humic substances. *Int. J. Appl. Sci. Eng*. 1, 1, 62-71.

Chin Y., Aiken G. and O'Loughlin E. (1994) Molecular weight, polydispersity, and spectoscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol*. 28, 1853-1858.

Cilenti, A., Provenzano, M., and Senesi, N. (2005). Characterization of dissolved organic matter from saline soils by fluorescence spectroscopy. *Environmental Chemistry Letters*, 3(2):53-56.

Claeys, M., Wang, W., Ion, A., Kourtchev, I., Gelencsér, A., and Maenhaut, W. (2004). Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide. *Atmospheric Environment*, 38(25):4093-4098.

Collett, J., Herckes, P., and Chang, H. (2005). Reply to comment by S. Decesari et al. on``On the use of anion exchange chromatography for the characterization of water soluble organic carbon". *Geophysical Research Letter*, 32:24815.

Conte, P., Spaccini, R., Smejkalova, D., Nebbioso, A., and Piccolo, A. (2007). Spectroscopic and conformational properties of size-fractions separated from a lignite humic acid. *Chemosphere*, 69(7):1032-1039.

Corin, N., Backlund, P., and Kulovaara, M. (1996). Degradation products formed during UV-irradiation of humic waters. *Chemosphere*, 33(2):245-255.

Cory, R., McKnight, D., Chin, Y., Miller, P., and Jaros, C. (2007). Chemical characteristics of fulvic acids from Arctic surface waters: Microbial contributions and photochemical transformations. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 112(G4):G04S51.

Crum, R. H., Murphy, E. M., and Kellew, C. K. (1996). A non-adsorptive method for the isolation and fractionation of natural dissolved organic carbon. *Technical Report* 5.

D

Dahlén, J., Bäckström, M., Ephraim, J., Borén, H., and Allard, B. (1999). Determination of the molecular weight of fulvic acids by UV/VIS spectroscopy. *Chemosphere*, 38(4):783-794.

Dall'Osto, M., Harrison, R., Coe, H., and Williams, P. (2008). Real-time observation of secondary aerosol formation during a fog event in London. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 8.

D'Anna, B., Jammoul, A., George, C., Stemmler, K., Fahrni, S., Ammann, M., and Wisthaler, A. (2009). Light-induced ozone depletion by humic acid films and submicron aerosol particles. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 114(D12):D12301.

De Haan, H., De Boer, T., Kramer, H., and Voerman, J. (1982). Applicability of light absorbance as a measure of organic carbon in humic lake water. *Water Research*, 16:1047-1050.

De Paolis, F. and Kukkonen, J. (1997). Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: Influence of pH and the structure of humic material. *Chemosphere*, 34(8):1693-1704.

Decesari, S., Facchini, M., Fuzzi, S., and Tagliavini, E. (2000). Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 105(D1).

Decesari, S., Facchini, M., Matta, E., Lettini, F., Mircea, M., Fuzzi, S., Tagliavini, E., and Putaud, J. (2001). Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy. *Atmospheric Environment*, 35(21):3691-3699.

Decesari, S., Facchini, M., Matta, E., Mircea, M., Fuzzi, S., Chughtai, A., and Smith, D. (2002). Water soluble organic compounds formed by oxidation of soot. *Atmospheric Environment*, 36(11):1827-1832.

Decesari, S., Fuzzi, S., Facchini, M., Mircea, M., Emblico, L., Cavalli, F., Maenhaut, W., Chi, X., Schkolnik, G., Falkovich, A., et al. (2006). Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(2):375-402.

Decesari, S., Mircea, M., Cavalli, F., Fuzzi, S., Moretti, F., Tagliavini, E., and Facchini, M. (2007). Source attribution of water-soluble organic aerosol by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 41(7):2479-2484.

Decesari, S., Moretti, F., Fuzzi, S., Facchini, M., and Tagliavini, E. (2005). Comment on'On the use of anion exchange chromatography for the characterization of water soluble organic carbon' by H. Chang et al. *Geophysical Research Letter*, 32(24).

Delfino, R., Sioutas, C., and Malik, S. (2005). Potential role of ultrafine particles in associations between airborne particle mass and cardiovascular health. *Environmental health perspectives*, 113(8):934.

Delfino, R., Staimer, N., Tjoa, T., Polidori, A., Arhami, M., Gillen, D., Kleinman, M., Vaziri, N., Longhurst, J.,

Zaldivar, F., et al. (2008). Circulating biomarkers of inflammation, antioxidant activity, and platelet activation are associated with primary combustion aerosols in subjects with coronary artery disease. *Environmental Health Perspectives*, 116(7):898.

Desideri, P., Lepri, L., Udisti, R., Checchini, L., Del Bubba, M., Cini, R., and Stortini, A. (1998). Analysis of organic compounds in Antarctic snow and their origin. *International journal of environmental Analytical Chemistry*, 71(3-4):331-351.

Dinar, E., Mentel, T., and Rudich, Y. (2006a). The density of humic acids and humic like substances(HULIS) from fresh and aged wood burning and pollution aerosol particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(12):5213-5224.

Dinar, E., Riziq, A., Spindler, C., Erlick, C., Kiss, G., and Rudich, Y. (2008). The complex refractive index of atmospheric and model humic-like substances (HULIS) retrieved by a cavity ring down aerosol spectrometer (CRD-AS). *Faraday discussions*, 137:279-295.

Dinar, E., Taraniuk, I., Graber, E., Anttila, T., Mentel, T., and Rudich, Y. (2007). Hygroscopic growth of atmospheric and model humic-like substances. *Journal of Geophysical Research*-Atmospheres, 112(D5):D05211.

Dinar, E., Taraniuk, I., Graber, E., Katsman, S., Moise, T., Anttila, T., Mentel, T., and Rudich, Y. (2006b). Cloud Condensation Nuclei properties of model and atmospheric HULIS. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(9):2465-2482.

Dobbs, R. A., Wise, R. H., and Dean, R. B. (1972). The use of ultra-violet absorbance for monitoring the Total Organic Carbon content of water and wastewater. *Water Research*, 6(10):1171-1180.

Domeizel, M., Khalil, A., and Prudent, P. (2004). UV spectroscopy: a tool for monitoring humification and for proposing an index of the maturity of compost. *Bioresource technology*, 94(2):177-184.

Dron, J. (2008). Analyse fonctionnelle par spectrométrie de masse tandem: Application aux aérosols organiques atmosphériques. *PhD thesis, Université de Provence, Aix-Marseille*.

Dron, J., Abidi, E., Haddad, I., Marchand, N., and Wortham, H. (2008). Precursor ion scanning-mass spectrometry for the determination of nitro functional groups in atmospheric particulate organic matter. *Analytica Chimica Acta*, 618(2):184-195.

Duarte, R. and Duarte, A. (2005). Application of non-ionic solid sorbents (XAD resins) for the isolation and fractionation of water-soluble organic compounds from atmospheric aerosols. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 51(1):79-93.

Duarte, R. and Duarte, A. (2008). Thermogravimetric characteristics of water-soluble organic matter from atmospheric aerosols collected in a rural-coastal area. *Atmospheric Environment*, 42(27):6670-6678.

Duarte, R., Mieiro, C., Penetra, A., Pio, C., and Duarte, A. (2008a). Carbonaceous materials in size-segregated atmospheric aerosols from urban and coastal-rural areas at the Western European Coast. *Atmospheric Research*, 90(2-4):253-263.

Duarte, R., Pio, C., and Duarte, A. (2004). Synchronous scan and excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosols. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 48(2):157-171.

Duarte, R., Pio, C., and Duarte, A. (2005). Spectroscopic study of the water-soluble organic matter isolated from atmospheric aerosols collected under different atmospheric conditions. *Analytica Chimica Acta*, 530(1):7-14.

Duarte, R., Santos, E., and Duarte, A. (2003). Spectroscopic characteristics of ultrafiltration fractions of fulvic and humic acids isolated from an eucalyptus bleached Kraft pulp mill effluent. *Water Research*, 37(17):4073-4080.

Duarte, R., Santos, E., Pio, C., and Duarte, A. (2007). Comparison of structural features of water-soluble organic matter from atmospheric aerosols with those of aquatic humic substances. *Atmospheric Environment*, 41(37):8100-8113.

Duarte, R., Silva, A., and Duarte, A. (2008b). Two-Dimensional NMR Studies of Water-Soluble Organic Matter in Atmospheric Aerosols. *Environmental science & technology*, 42(22):8224-8230.

Duchaufour, P., (1991). Pédologie, sol, végétation, environnement, 3ième édition, Masson Co. EC, European Commission. 2001. Extensive wastewater treatment processes adapted to small and medium sized communities**.** *Office of publications of the European Community.Luxembourg*, 40 pp.

E

El Haddad, I., Marchand, N., Dron, J., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Wortham, H., Jaffrezo,J. L., Baduel, C., Voisin, D., Besombes, J. L., and Gille, G.: Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France, Atmos. Environ., In Press, Accepted Manuscript, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.09.001, 2009.

Emmenegger, C., Reinhardt, A., Hueglin, C., Zenobi, R., and Kalberer, M. (2007). Evaporative light scattering: A novel detection method for the quantitative analysis of humic-like substances in aerosols. *Environmental Science and Technology*, 41(7):2473-2478.

Ervens, B., G. Feingold, G. J. Frost, and S. M. Kreidenweis (2004), A modeling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 1. Chemical pathways and speciated organic mass production, J. Geophys. Res., 109, D15205, doi:10.1029/2003JD004387.

Ervens, B. and Kreidenweis, S. (2007). SOA formation by biogenic and carbonyl compounds: data evaluation and application. *Environmental science & technology*, 41(11):3904.

Esteve, W., Nozière, B., (2005). Uptake and reaction kinetics of acetone, 2-butanone, 2,4-pentanedione, and acetaldehyde in sulfuric acid solutions. *Journal of Physical Chemistry A* 109, 10920–10928.

Esteves, V. I.; Cordeiro, N. M. A (1995).; de Costa Duarte, A. *Mar. Chem., 51*, 61.

F

Facchini, M., Fuzzi, S., Zappoli, S., Andracchio, A., Gelencsér, A., Kiss, G., Krivacsy, Z., Mészaros, E., Hansson, H., Alsberg, T., et al. (1999). Partitioning of the organic aerosol component between fog droplets and interstitial air. *Journal of Geophysical Research*-Atmospheres, 104(D21).

Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Sarda-Estève, R., and Martinon, L. (2009). Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM2. 5 during the winter season in Paris, France. *Atmospheric Environment*.

Favez, O., Sciare, J., Cachier, H., Alfaro, S., and Abdelwahab, M. (2008). Significant formation of water-insoluble secondary organic aerosols in semi-arid urban environment. *Geophysical Research Letter*, 35(15):L15801.

Feczko, T., Puxbaum, H., Kasper-Giebl, A., Handler, M., Limbeck, A., Gelencsér, A., Pio, C., Preunkert, S., and Legrand, M. (2007). Determination of water and alkaline extractable atmospheric humiclike substances with the TU Vienna HULIS analyzer in samples from six background sites in Europe. *Journal of Geophysical Research*, 112.

Fellman, J., D'Amore, D., Hood, E., and Boone, R. (2008). Fluorescence characteristics and biodegradability of dissolved organic matter in forest and wetland soils from coastal temperate watersheds in southeast Alaska. *Biogeochemistry*, 88(2):169-184.

Feng, J. and Möller, D. (2004). Characterization of water-soluble macromolecular substances in cloud water. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 48(3):217-233.

Filella, M. (2009). Freshwaters: which NOM matters? *Environmental chemistry letters*, 7(1):21-35.

Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., (2004). Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of wood types grown in the midwestern and western United States. *Environmental Engineering Science* 21, 387–409.

Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., (2001). Chemical characterization of .ne particle emissions from .replace combustion of woods grown in the Northeastern United States. *Environmental Science and Technology* 35, 2665e2675.

Fisseha, R., Saurer, M., Jäggi, M., Siegwolf, R., Dommen, J., Szidat, S., Samburova, V., and Baltensperger, U. (2009).

Determination of primary and secondary sources of organic acids and carbonaceous aerosols using stable carbon isotopes. *Atmospheric Environment*, 43(2):431-437.

Fong, S. and Mohamed, M. (2007). Chemical characterization of humic substances occurring in the peats of Sarawak, Malaysia. *Organic Geochemistry*, 38(6):967-976.

Fontenelle, J. (1998). Méthodes de quantification des émissions dans l'air. *Techniques de l'ingénieur Environnement*, G1520:1520-1520.

Frimmel, F. (1998). Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, 35(1-3):201-216.

Fuentes, M., Baigorri, R., Gonzalez-Gaitano, G., and Garcia-Mina, J. (2007). The complementary use of 1H NMR, 13C NMR, FTIR and size exclusion chromatography to investigate the principal structural changes associated with composting of organic materials with diverse origin. *Organic Geochemistry*, 38(12):2012-2023.

Fuentes, M., Gonzalez-Gaitano, G., and Garcia-Mina, J. (2006). The usefulness of UV-visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts. *Organic Geochemistry*, 37(12):1949-1959.

Fukushima, M., and K. Tatsumi (2001), Degradation pathways of pentachlorophenol by photo-fenton systems in the presence of iron (III), humic acid, and hydrogen peroxide, *Environmental Science and Technology*, 35(9), 1771–1778.

Fuzzi, S., Andreae, M., Huebert, B., Kulmala, M., Bond, T., Boy, M., Doherty, S., Guenther, A., Kanakidou, M., Kawamura, K., et al. (2006). Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(2017-2038):859-860.

Fuzzi, S., Decesari, S., Facchini, M., Matta, E., Mircea, M., and Tagliavini, E. (2001). A simplified model of the water soluble organic component of atmospheric aerosols. *Geophysical Research Letter*, 28(21):4079-4082.

Fuzzi, S., Facchini, M., Decesari, S., Matta, E., and Mircea, M. (2002). Soluble organic compounds in fog and cloud droplets: what have we learned over the past few years? *Atmospheric Research*, 64(1-4):89-98.

G

Gao, S., Hegg, D., Hobbs, P., Kirchstetter, T., Magi, B., and Sadilek, M. (2003).Water-soluble organic components in aerosols associated with savanna fires in southern Africa: Identification, evolution, and distribution. *Journal of Geophysical Research*, 108:8491.

Gao, S., Keywood, M., Ng, N., Surratt, J., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Flagan, R., and Seinfeld, J. (2004a). Low-Molecular-Weight and Oligomeric Components in Secondary Organic Aerosol from the Ozonolysis of Cycloalkenes and [alpha]-Pinene. *Journal of Physical Chemistry A*, 108(46):10147-10164.

Gao, S., Ng, N., Keywood, M., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Nenes, A., He, J., Yoo, K., Beauchamp, J., Hodyss, R., et al. (2004b). Particle phase acidity and oligomer formation in secondary organic aerosol. *Environmental Science and Technology*, 38(24):6582-6589.

Gaskell, S. (1997). Electrospray: principles and practice. *Journal of Mass Spectrometry*, 32(7):677-688.

Gelencser, A., Hoffer, A., Kiss, G., Tombacz, E., Kurdi, R., and Bencze, L. (2003). In-situ formation of light-absorbing organic matter in cloud water. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 45(1):25-33.

Gelencser, A. and Varga, Z. (2005). Evaluation of the atmospheric significance of multiphase reactions in atmospheric secondary organic aerosol formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5:2823-2831.

Gelencsér, A., Hoffer, A., Krivacsy, Z., Kiss, G., Molnar, A., and Meszaros, E. (2002). On the possible origin of humic matter in fine continental aerosol. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107(D12):4137.

Gelencsér, A., May, B., Simpson, D., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Caseiro, A., Pio, C., and Legrand, M. (2007). Source apportionment of PM2. 5 organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin. *Journal of Geophysical Research*, 112:D23S04.

George, C., R. S. Strekowski, J. Kleffmann, K. Stemmler, and M. Ammann (2005), Photoenhanced uptake of gaseous NO2 on solid organic compounds: A photochemical source of HONO?, *Faraday Discussions*, 130, 195–210.

Geresdi, I., Mészaros, E., and Molnar, A. (2006). The effect of chemical composition and size distribution of aerosol particles on droplet formation and albedo of stratocumulus clouds. *Atmospheric Environment*, 40(10):1845-1855.

Gjessing, E., Alberts, J., Bruchet, A., Egeberg, P., Lydersen, E., McGown, L., Mobed, J., Münster, U., Pempkowiak, J., Perdue, M., et al. (1998). Multi-method characterisation of natural organic matter isolated from water: characterisation of reverse osmosis-isolates from water of two semi-identical dystrophic lakes basins in Norway. *Water Research*, 32(10):3108-3124.

Gonzalez-Vila, F. J., U. Lankes, H.-D. Ludenmann, (2001). *J. Anal. Appl. Pyrol.* 58/59 349.

Gora, R. and Hutta, M. (2005). Reversed-phase liquid chromatographic characterization and analysis of air particulates humic (-like) substances in presence of pollens. *Journal of Chromatography A*, 1084(1-2):39-45.

Goslan, E., Voros, S., Banks, J., Wilson, D., Hillis, P., Campbell, A., and Parsons, S. (2004). A model for predicting dissolved organic carbon distribution in a reservoir water using fluorescence spectroscopy. *Water Research*, 38(3):783-791.

Graber, E. and Rudich, Y. (2006). Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6:729-753.

Graber, E., Taraniuk, I., and Rudich, Y. (2009). Hydration-Influenced Sorption of Organic Compounds by Model and Atmospheric Humic-Like Substances (HULIS). *Environmental science & technology*, 43(6).

Graham, B., Mayol-Bracero, O., Guyon, P., Roberts, G., Decesari, S., Facchini, M., Artaxo, P., Maenhaut, W., Koll, P., and Andreae, M. (2002). Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia - 1.Characterization by NMR and GC-MS. *Journal of Geophysical Research*, 107(8047):1-16.

Grannas, A., Hockaday, W., Hatcher, P., Thompson, L., and Mosley-Thompson, E. (2006). New revelations on the nature of organic matter in ice cores. *Journal of Geophysical Research*, 111.

Grieshop, A., Lipsky, E., Pekney, N., Takahama, S., and Robinson, A. (2006). Fine particle emission factors from vehicles in a highway tunnel: Effects of fleet composition and season. *Atmospheric Environment*, 40:287-298.

Grosjean, D. (1989), Organic acids in southern California air: Ambient concentrations, mobile source emissions, in situ formation and removal processes, *Environ. Sci. Technol*., 23, 1506– 1514.

Gross, D., Galli, M., Kalberer, M., Prevot, A., Dommen, J., Alfarra, M., Duplissy, J., Gaeggeler, K., Gascho, A., Metzger, A., et al. (2006). Real-time measurement of oligomeric species in secondary organic aerosol with the aerosol time-of-flight mass spectrometer. *Analytical Chemistry*, 78(7):2130-2137.

Guzmán, M. I., Colussi, A. J., and Hoffmann, M. R. (2007). In situ production of HULIS in atmospheric aerosol from the solar photolysis of small molecular weight dicarbonyls. *Geophysical Research Abstracts*, 9:01828.

Gysel, M., Weingartner, E., Nyeki, S., Paulsen, D., Baltensperger, U., Galambos, I., and Kiss, G. (2004). Hygroscopic properties of water-soluble matter and humic-like organics in atmospheric fine aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4(1):35-50.

H

Haefliger, O., Bucheli, T. D., and Zenobi, R. (1999). Evolution de la teneur en composés aromatiques des aérosols urbains au cours d'une journée. Etude par spectrométrie de masse à deux lasers. *Analusis*, 27(4):337-339.

Hallquist, M., Wenger, J., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N., George, C., Goldstein, A., et al. (2009). The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9:5155-5235.

Hamed, A., Joutsensaari, J., Mikkonen, S., Sogacheva, L., Maso, M., Kulmala, M., Cavalli, F., Fuzzi, S., Facchini, M., Decesari, S., et al. (2007). Nucleation and growth of new particles in Po Valley, Italy. *Atmospheric Chemistry and*

Physics, 7(2):355-376.

Hammer, S., Wagenbach, D., Preunkert, S., Pio, C., Schlosser, C., and Meinhardt, F. (2007). Lead-210 observations within CARBOSOL: A diagnostic tool for assessing the spatiotemporal variability of related chemical aerosol species? *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112(D23):D23S03.

Hatch, C., Gierlus, K., Schuttlefield, J., and Grassian, V. (2008). Water adsorption and cloud condensation nuclei activity of calcite and calcite coated with model humic and fulvic acids. *Atmospheric Environment*, 42(22):5672-5684.

Hautala, K., Peuravuori, J., and Pihlaja, K. (1997). Estimation of origin of lignin in humic DOM by CuO-oxidation. *Chemosphere*, 35(4):809-817.

Hautala, K., Peuravuori, J., and Pihlaja, K. (2000). Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses. *Water Research*, 34(1):246-258.

Havers, N., Burba, P., Klockow, D., and Klockow-Beck, A. (1998a). Characterization of humic-like substances in airborne particulate matter by capillary electrophoresis. *Chromatographia*, 47(11):619-624.

Havers, N., Burba, P., Lambert, J., and Klockow, D. (1998b). Spectroscopic characterization of humic-like substances in airborne particulate matter. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 29(1):45-54.

Hays, M., Geron, C., Linna, K., Smith, N., and Schauer, J. (2002). Speciation of gas-phase and fine particle emissions from burning of foliar fuels. *Environmental Science and Technology*, 36(11):2281-2295.

Hennigan, C., Bergin, M., Russell, A., Nenes, A., and Weber, R. (2009). Gas/particle partitioning of water-soluble organic aerosol in Atlanta. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9:3613-3628.

Herckes, P., Hannigan, M., Trenary, L., Lee, T., and Collett, J. (2002). Organic compounds in radiation fogs in Davis (California). *Atmospheric Research*, 64(1-4):99-108.

Herrmann, H., Ervens, B., Jacobi, H., Wolke, R., Nowacki, P., and Zellner, R. (2000). CAPRAM2. 3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 36(3):231-284.

Hess, A. and Chin, Y. (1996). Physical and chemical characteristics of poly (maleic acid), a synthetic organic colloid analog. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 107:141-154.

Ho, K., Lee, S., Cao, J., Li, Y., Chow, J., Watson, J., and Fung, K. (2006). Variability of organic and elemental carbon, water soluble organic carbon, and isotopes in Hong Kong. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(12):4569-4576.

Hoffer, A., Gelencser, A., Blazso, M., Guyon, P., Artaxo, P., and Andreae, M. (2006a). Diel and seasonal variations in the chemical composition of biomass burning aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(11):3505-3515.

Hoffer, A., Gelencser, A., Guyon, P., Kiss, G., Schmid, O., Frank, G., Artaxo, P., and Andreae, M. (2006b). Optical properties of humic-like substances(HULIS) in biomass-burning aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(11):3563-3570.

Hoffer, A., Gelencsér, A., Blazso, M., Guyon, P., Artaxo, P., and Andreae, M. (2005). Chemical transformations in organic aerosol from biomass burning. *Atmospheric Chemistry and Physics* Discuss, 5:8027-8054.

Hoffer, A., Kiss, G., Blazso, M., and Gelencser, A. (2004). Chemical characterization of humic-like substances (HULIS) formed from a lignin-type precursor in model cloud water. *Geophysical Research Letter*, 31(6):L06115.

Holmes, B. and Petrucci, G. (2006). Water-soluble oligomer formation from acid-catalyzed reactions of levoglucosan in proxies of atmospheric aqueous aerosols. *Environmental Science and Technology*, 40(16):4983-4989.

Holmes, B. and Petrucci, G. (2007). Oligomerization of levoglucosan by Fenton chemistry in proxies of biomass burning aerosols. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 58(2):151-166.

Hopkins, R., Tivanski, A., Marten, B., and Gilles, M. (2007). Chemical bonding and structure of black carbon reference materials and individual carbonaceous atmospheric aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 38(6):573-591.

Huang, X., Yu, J., He, L., and Yuan, Z. (2006). Water-soluble organic carbon and oxalate in aerosols at a coastal urban

site in China: size distribution characteristics, sources and formation mechanisms. *Journal of Geophysical Research*, 111, D22212.

Hudson, P., Murphy, D., Cziczo, D., Thomson, D., De Gouw, J., Warneke, C., Holloway, J., Jost, H., and Hübler, G. (2004). Biomass-burning particle measurements: Characteristic composition and chemical processing. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 109(D23):D23S27.

Hughey, C., Hendrickson, C., Rodgers, R., Marshall, A., and Qian, K. (2001). Kendrick mass defect spectrum: a compact visual analysis for ultrahigh-resolution broadband mass spectra. *Analytical Chemistry*, 73(19):4676-4681.

I

Iinuma, Y., Boge, O., Gnauk, T., and Herrmann, H. (2004). Aerosol-chamber study of the α-pinene/O3 reaction: Influence of particle acidity on aerosol yields and products. *Atmospheric Environment*, 38(5):761-773.

Imai, D., Dabwan, A., Kaneco, S., Katsumata, H., Suzuki, T., Kato, T., and Ohta, K. (2009). Degradation of marine humic acids by ozone-initiated radical reactions. *Chemical Engineering Journal*, 148(2-3):336-341.

Ismaili, M., Belin, C., Lamotte, M., and Texier, H. (1998). Distribution et caractérisation par fluorescence de la matière organique dissoute dans les eaux de la Manche centrale. *Oceanologica acta*, 21(5):645-654.

J

Jaffrezo, J., Aymoz, G., and Cozic, J. (2005a). Size distribution of EC and OC in the aerosol of Alpine valleys during summer and winter. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 5(11):2915-2925.

Jaffrezo, J., Aymoz, G., Delaval, C., and Cozic, J. (2005b). Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5:2809-2821.

Jammoul, A., D'anna, B., George, C., Stemmler, K., Fahrni, S., and Ammann, M. (2008). Photoinduced reaction of ozone on HULIS aerosols. *Geophysical Research Abstracts*, 10.

Jang, M. and Kamens, R. (2001). Atmospheric secondary aerosol formation by heterogeneous reactions of aldehydes in the presence of a sulfuric acid aerosol catalyst. *Environmental Science and Technology*, 35(24):4758-4766.

Janos, P. (2003). Separation methods in the chemistry of humic substances. *Journal of chromatography*, 983(1-2):1-18.

Jarde, E., Mansuy, L., Faure, P., (2003). Characterization of the macromolecular organic content of sewage sludges by thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography-mass spectrometer (THM-GC/MS). *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 68-69, 331-350.

K

Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prevot, A., Fisseha, R., Weingartner, E., Frankevich, V., Zenobi, R., et al. (2004). Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols. *Science*, 303(5664):1659.

Kalberer, M., Sax, M., and Samburova, V. (2006). Molecular size evolution of oligomers in organic aerosols collected in urban atmospheres and generated in a smog chamber. *Environmental Science and Technology*, 40(19):5917-5922.

Kanakidou, M., Seinfeld, J., Pandis, S., Barnes, I., Dentener, F., Facchini, M., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C., et al. (2005). Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(4):1053-1123.

Kawamoto, H., Murayama, M., and Saka, S. (2003). Pyrolysis behavior of levoglucosan as an intermediate in cellulose pyrolysis: polymerization into polysaccharide as a key reaction to carbonized product formation. *Journal of Wood Science*, 49(5):469-473.

Kawamura, K. and Kaplan, I. (1987). Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los

Angeles ambient air. *Environmental science & technology*, 21(1):105-110.

Kawamura, K., and K. Ikushima (1993), Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere, *Environ. Sci. Technol*., 27, 2227– 2235.

Kawamura, K., Okuwaki, A., Verheyen, T., and Perry, G. (2006). Separation of Aromatic Carboxylic Acids Using Quaternary Ammonium Salts on ReversedPhase HPLC. 2. Application for the Analysis of Loy Yang Coal Oxidation Products. *Separation science and technology*, 41(4):723-732.

Kelleher, B. and Simpson, A. (2006). Humic substances in soils: are they really chemically distinct? *Environmental Science and Technology*, 40(15):4605-4611.

Kepczynski, M., Czosnyka, A., and Nowakowska, M. (2007). Photooxidation of phenol in aqueous nanodispersion of humic acid. *Journal of Photochemistry & Photobiology - A*: *Chemistry*, 185(2-3):198-205.

Kerminen, V., Ojanen, C., Pakkanen, T., Hillamo, R., Aurela, M., and Meriläinen, J. (2000). Low-molecular-weight dicarboxylic acids in an urban and rural atmosphere. *Journal of Aerosol Science*, 31(3):349-362.

Ketzel, M., Wahlin, P., Kristensson, A., Swietlicki, E., Berkowicz, R., Nielsen, O., and Palmgren, F. (2003). Particle size distribution and particle mass measurements at urban, near-city and rural level in the Copenhagen area and Southern Sweden. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 3(6):5513-5546.

Keywood, M., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Flagan, R., and Seinfeld, J. (2004). Secondary organic aerosol formation from the ozonolysis of cycloalkenes and related compounds. *Environmental science & technology*, 38(15):4157.

Kieber, R., Willey, J., Whitehead, R., and Reid, S. (2007). Photobleaching of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in rainwater. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 58(3):219-235.

Kim, S., Kramer, R., and Hatcher, P. (2003a). Graphical method for analysis of ultrahigh-resolution broadband mass spectra of natural organic matter, the van Krevelen diagram. *Analytical Chemistry*, 75(20):5336-5344.

Kim, S., Simpson, A., Kujawinski, E., Freitas, M., and Hatcher, P. (2003b). High resolution electrospray ionization mass spectrometry and 2D solution NMR for the analysis of DOM extracted by C18 solid phase disk. *Organic Geochemistry*, 34(9):1325-1335.

King, M., Thompson, K., Ward, A., Pfrang, C., and Hughes, B. (2008). Oxidation of biogenic and water-soluble compounds in aqueous and organic aerosol droplets by ozone: a kinetic and product analysis approach using laser Raman tweezers. *Faraday discussions*, 137:173-192.

Kirchstetter, T. W., T. Novakov, and P. V. Hobbs (2004), Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon, *Journal of Geophysical Research*., 109, D21208, doi:10.1029/2004JD004999.

Kiss, G., Tombacz, E., and Hansson, H. (2005). Surface tension effects of humic-like substances in the aqueous extract of tropospheric fine aerosol. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 50(3):279-294.

Kiss, G., Tombacz, E., Varga, B., Alsberg, T., and Persson, L. (2003). Estimation of the average molecular weight of humic-like substances isolated from fine atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment*, 37(27):3783-3794.

Kiss, G., Varga, B., Galambos, I., and Ganszky, I. (2002). Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol. *Journal of Geophysical Research*-Atmospheres, 107(D21):8339.

Kiss, G., Varga, B., Gelencsér, A., Krivacsy, Z., Molnar, A., Alsberg, T., Persson, L., Hansson, H., and Facchini, C. M. (2001). Characterisation of polar organic compounds in fog water. *Atmospheric Environment*, 35(12):2193-2200.

Kiss, G., Varga, B., Varga Puchony, Z., Gelencser, A., Krivacsy, Z., and Hlavay, J. (1999). Sample preparation of atmospheric aerosol for the determination of carbonyl compounds. *Talanta*, 48(4):755-762.

Klatzer, B., Marr, H., and Puxbaum, H. (2007). HULIS over Vienna: investigations into water and alkaline extractable Humic Like Substances in airborne particulate matter. *European Aerosol Conference, Salzburg*, T19A051.

Kononova, M. M. (1966). Soil Organic Matter, *Pergamon Press, New York*.

Korshin, G.V., Li, C.W., Benjamin, M.M., (1997). Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory. *Water Research,* 31, 1787–1795.

Kourtchev, I., Copolovici, L., Claeys, M., and Maenhaut, W. (2009). Characterization of atmospheric aerosols at a forested site in central Europe. *Environmental science & technology*, 43(13):4665.

Krivacsy, Z., Blazso, M., and Shooter, D. (2006). Primary organic pollutants in New Zealand urban aerosol in winter during high PM10 episodes. *Environmental Pollution*, 139(2):195-205.

Krivacsy, Z. and Gelencser, A. (2003). The 6th aerosol conference of the Hungarian Aerosol Society (HAS) Debrecen, October 10-11 2002-Humic matter in the atmosphere. *Journal of Aerosol Science*, 34(5):641.

Krivacsy, Z., Hoffer, A., Sarvari, Z., Temesi, D., Baltensperger, U., Nyeki, S., Weingartner, E., Kleefeld, S., and Jennings, S. (2001). Role of organic and black carbon in the chemical composition of atmospheric aerosol at European background sites. *Atmospheric Environment*, 35(36):6231-6244.

Krivacsy, Z., Kiss, G., Varga, B., Galambos, I., Sàrvàri, Z., Gelencser, A., Molnar, A., Fuzzi, S., Facchini, M., Zappoli, S., et al. (2000). Study of humic-like substances in fog and interstitial aerosol by size-exclusion chromatography and capillary electrophoresis. *Atmospheric Environment*, 34(25):4273-4281.

Krivàcsy, Z., Gelencsér, A., Kiss, G., Mészàros, E., Molnàr, A., Hoffer, A., Mészàros, T., Sàrvàri, Z., Temesi, D., Varga, B., et al. (2001). Study on the chemical character of water soluble organic compounds in fine atmospheric aerosol at the Jungfraujoch. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 39(3):235-259.

Krivàcsy, Z., Kiss, G., Ceburnis, D., Jennings, G., Maenhaut, W., Salma, I., and Shooter, D. (2008). Study of water-soluble atmospheric humic matter in urban and marine environments. *Atmospheric Research*, 87(1):1-12.

Kroll, J. and Seinfeld, J. (2008). Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 42(16):3593-3624.

Kucerik, J., Smejkalovà, D., Cechlovskà, H., and Pekar, M. (2007). New insights into aggregation and conformational behaviour of humic substances: Application of high resolution ultrasonic spectroscopy. *Organic Geochemistry*, 38(12):2098-2110.

Kujawinski, E., Freitas, M., Zang, X., Hatcher, P., Green-Church, K., and Jones, R. (2002a). The application of electrospray ionization mass spectrometry (ESI/MS) to the structural characterization of natural organic matter. *Organic Geochemistry*, 33(3):171-180.

Kujawinski, E., Hatcher, P., and Freitas, M. (2002b). High-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of humic and fulvic acids: Improvements and comparisons. *Analytical Chemistry*, 74(2):413-419.

Kumagai, K., Iijima, A., Tago, H., Tomioka, A., Kozawa, K., and Sakamoto, K. (2009). Seasonal characteristics of water-soluble organic carbon in atmospheric particles in the inland Kanto plain, Japan. *Atmospheric Environment*.

Kogel-Knabner, I. (2002). *Soil Biol. Biochem*. (34):139.

Köll, P., Borchers, G., and Metzger, J. (1990). Preparative isolation of oligomers with a terminal anhydrosugar unit by thermal degradation of chitin and cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 17:319-327.

L

Lanz, V., Alfarra, M., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., and Prévôt, A. (2007). Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(6):1503-1522.

V.A. Lanz, M.R. Alfarra, U. Baltensperger, B. Buchmann, C. Hueglin, S. Szidat, M.N. Wehrli, L. Wacker, S. Weimer, A. Caseiro, H. Puxbaum, A.S.H. Prevot, (2008). *Environ. Sci. Technol.* 42 214–220.

Latif, M. and Brimblecombe, P. (2007). Average molecular weight of surfactants in aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7(5):13805-13838.

J.A. Leenheer, C.E. Rostad, P.M. Gates, E.T. Furlong, I. Ferrer, (2001). *Anal. Chem*. (73) :1461.

Legrand, M., Preunkert, S., Oliveira, T., Pio, C., Hammer, S., Gelencsér, A., Kasper-Giebl, A., and Laj, P. (2007a). Origin of C2-C5 dicarboxylic acids in the European atmosphere inferred from year-round aerosol study conducted at a west-east transect. *Journal of Geophysical Research*-Atmospheres, 112(D23):D23S07.

Legrand, M., Preunkert, S., Schock, M., Cerqueira, M., Kasper-Giebl, A., Afonso, J., Pio, C., Gelencsér, A., and Dombrowski-Etchevers, I. (2007b). Major 20th century changes of carbonaceous aerosol components (EC, WinOC, DOC, HULIS, carboxylic acids, and cellulose) derived from Alpine ice cores. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112(D23):D23S11.

Legrand, M. and Puxbaum, H. (2007). Summary of the CARBOSOL project: Present and retrospective state of organic versus inorganic aerosol over Europe. *Journal of Geophysical Research*, 112.

Legube, B., Xiong, F., Croué, J., and Doré, M. (1990). Etude sur les acides fulviques extraits d'eaux superficielles françaises: extraction, caractérisation et réactivité avec le chlore. *Revue des Sciences de l'Eau*, 3:399-424.

Lehtonen, T., Peuravuori, J., and Pihlaja, K. (2000). Characterisation of lake-aquatic humic matter isolated with two different sorbing solid techniques: tetramethylammonium hydroxide treatment and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 424(1):91-103.

Lepane, V. (1999). Comparison of XAD resins for the isolation of humic substances from seawater. *Journal of Chromatography A*, 845(1-2):329-335.

Li, C., Benjamin, M., and Korshin, G. (2006). Characterization of NOM and its adsorption by iron oxide coated sand (IOCS) using UV and fluorescence spectroscopy. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 5(6):467-472.

Limbeck, A., Handler, M., Neuberger, B., Klatzer, B., and Puxbaum, H. (2005). Carbon-specific analysis of humic-like substances in atmospheric aerosol and precipitation samples. *Analytical Chemistry*, 77(22):7288-7293.

Limbeck, A., Kulmala, M., and Puxbaum, H. (2003). Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles. *Geophysical Research Letter*, 30(19):1996.

Lin, Y., Cheng, M., Chio, C., and Kuo, C. (2009). Carbonaceous Aerosol Measurements at Coastal, Urban, and Inland Sites in Central Taiwan. *Environmental Forensics*, 10(1):7-17.

Lough, G., Schauer, J., and Lawson, D. (2006). Day-of-week trends in carbonaceous aerosol composition in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 40(22):4137-4149.

Lukacs, H., Gelencsér, A., Hammer, S., Puxbaum, H., Pio, C., Legrand, M., Kasper-Giebl, A., Handler, M., Limbeck, A., Simpson, D., et al. (2007). Seasonal trends and possible sources of brown carbon based on 2-year aerosol measurements at six sites in Europe. *Journal of Geophysical Research*, 112:D23S18.

M

Mader, B., Yu, J., Xu, J., Li, Q., Wu, W., Flagan, R., and Seinfeld, J. (2004). Molecular composition of the water-soluble fraction of atmospheric carbonaceous aerosols collected during ACE-Asia. *Journal of Geophysical Research*, 109(D6206).

Makarov, A. (2006). Theory and practice of the orbitrap mass analyzer. *54th Annual Conf American Social Mass Spectrometry, Seattle*.

Mancinelli, V., Decesari, S., Emblico, L., Fuzzi, S., and Facchini, M. (2006). Formation and partitioning of iron-organic aggregates in fog droplets. *Geophysical Research Abstracts*, 8:03422.

Mancinelli, V., Rinaldi, M., Finessi, E., Emblico, L., Mircea, M., Fuzzi, S., Facchini, M., and Decesari, S. (2007). An anion-exchange high-performance liquid chromatography method coupled to total organic carbon determination for the analysis of water-soluble organic aerosols. *Journal of Chromatography A*, 1149(2):385-389.

Marley, N. (2009).
Formation and transformation of humic-like substances (HULIS) in atmospheric aerosols: Relation to climate forcing. *11th Conference on Atmospheric Chemistry*.

Masclet, P., Hoyau, V., and Suarez, J. (1998). L'aérosol atmosphérique. Analyse de la composante organique. *Analusis Magazine, EDP Science*s, 26(9):17-21.

Matta, E., Facchini, M., Decesari, S., Mircea, M., Cavalli, F., Fuzzi, S., Putaud, J., and Dell'Acqua, A. (2003). Mass closure on the chemical species in size-segregated atmospheric aerosol collected in an urban area of the Po Valley, Italy. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3(3):623-637.

Mauderly, J. and Chow, J. (2008). Health effects of organic aerosols. *Inhalation Toxicology*, 20(3):257-288.

Mawhinney, D., Rosario-Ortiz, F., Baik, S., Vanderford, B., and Snyder, S. (2009). Characterization of fulvic acids by liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216(9):1319-1324.

Mayol-Bracero, O., Gabriel, R., Andreae, M., Kirchstetter, T., Novakov, T., Ogren, J., Sheridan, P., and Streets, D (2002a). Carbonaceous aerosols over the Indian Ocean during the Indian Ocean Experiment (INDOEX): Chemical characterization, optical properties, and probable sources. *Journal of Geophysical Research*, 107:8030.

Mayol-Bracero, O., Guyon, P., Graham, B., Roberts, G., Andreae, M., Decesari, S., Facchini, M., Fuzzi, S., and Artaxo, P. (2002b). Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia: 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction. *Journal of Geophysical Research*, 107:8091.

Mazurek, S. and Li, M. (2008). Speciation and Atmospheric Abundance of Organic Compounds in PM2. 5 from the New York City Area I. Sampling Network, Sampler Evaluation/Molecular Level Blank Evaluation. *Aerosol Science and Technology*, 42(1).

McCarthy, J. F. and B.D. Jiienez (1985). Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material: bindii and dissociation, *Environmental science & technology,* 19, 1072-1076 (1985).

McDonald, S., Bishop, A., Prenzler, P., and Robards, K. (2004). Analytical Chemistry of freshwater humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 527(2):105-124.

McFiggans, G. et al. (2006), The effect of physical and chemical aerosol properties on warm cloud droplet activation, Atmos. Chem. Phys., 6(9), 2593-2649.

McFiggans, G., Artaxo, P., Baltensperger, U., Coe, H., Facchini, M., Feingold, G., Fuzzi, S., Gysel, M., Laaksonen, A., Lohmann, U., et al. (2005). The effect of physical and chemical aerosol properties on warm cloud droplet activation. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 5(5):8507-8647.

Michalkiewicz, A., Biesaga, M., and Pyrzynska, K. (2008). Solid-phase extraction procedure for determination of phenolic acids and some flavonols in honey. *Journal of Chromatography A*, 1187(1-2):18-24.

Miege, C., Ravelet, C., Croue, J., and Garric, J. (2005). Semi-permeable membrane device efficiency for sampling free soluble fraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Analytica Chimica Acta*, 536(1-2):259-266.

Migliavacca, D., Teixeira, E., Wiegand, F., Machado, A., and Sanchez, J. (2005). Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaiba hydrographic basin, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39(10):1829-1844.

Mikhailov, E., Vlasenko, S., Niessner, R., and Pöschl, U. (2003). Interaction of aerosol particles composed of protein and salts with water vapor: hygroscopic growth and microstructural rearrangement. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 3(5):4755-4832.

Miller, C., Gordon, K., Kieber, R., Willey, J., and Seaton, P. (2009). Chemical characteristics of chromophoric dissolved organic matter in rainwater. *Atmospheric Environment*, 43(15):2497-2502.

Mircea, M., Facchini, M., Decesari, S., Cavalli, F., Emblico, L., Fuzzi, S., Vestin, A., Rissler, J., Swietlicki, E., Frank, G., et al. (2005). Importance of the organic aerosol fraction for modeling aerosol hygroscopic growth and activation: a case study in the Amazon Basin. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(11):3111-3126.

Mishima, S. and Nakagawa, T. (2004). Effect of non-covalent interactions between organic compounds and humic substances on analytical pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 228(1):1-4.

Miyazaki, Y., Kondo, Y., Shiraiwa, M., Takegawa, N., Miyakawa, T., Han, S., Kita, K., Hu, M., Deng, Z., Zhao, Y., et al. (2009). Chemical characterization of water-soluble organic carbon aerosols at a rural site in the Pearl River Delta, China, in the summer of 2006. *Journal of Geophysical Research*-Atmospheres, 114(D14):D14208.

Mochida, M. and Kawamura, K. (2004). Hygroscopic properties of levoglucosan and related organic compounds characteristic to biomass burning aerosol particles. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 109(D21):D21202.

Moonshine, M., Rudich, Y., Katsman, S., and Graber, E. (2008). Atmospheric HULIS enhance pollutant degradation by promoting the dark Fenton reaction. *Geophysical Research Letter*, 35(20).

Mopper, K., Stubbins, A., Ritchie, J., Bialk, H., and Hatcher, P. (2007). Advanced instrumental approaches for characterization of marine dissolved organic matter: extraction techniques, mass spectrometry, and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Chemical Reviews-Columbus*, 107(2):419-442.

Moretti, F., Tagliavini, E., Decesari, S., Facchini, M., Rinaldi, M., and Fuzzi, S. (2008). NMR determination of total carbonyls and carboxyls: a tool for tracing the evolution of atmospheric oxidized organic aerosols. *Environmental science & technology*, 42(13):4844-4849.

Mrkva, M. (1983). Evaluation of correlations between absorbance at 254 nm and COD of river waters. *Water Research*, 17(2):231-235.

Mukai, H. and Ambe, Y. (1986). Characterization of a humic acid-like brown substance in airborne particulate matter and tentative identification of its origin. *Atmospheric Environment*, 20(5):813-819.

Muller, C., Baker, A., Hutchinson, R., Fairchild, I., and Kidd, C. (2008). Analysis of rainwater dissolved organic carbon compounds using fluorescence spectrophotometry. *Atmospheric Environment*, 42(34):8036-8045.

Myhre, C. and Nielsen, C. (2004). Optical properties in the UV and visible spectral region of organic acids relevant to tropospheric aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4:1759-1769.

Müller, L., Reinnig, M., Hayen, H., and Hoffmann, T. (2009). Characterization of oligomeric compounds in secondary organic aerosol using liquid chromatography coupled to electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 23:971-979.

Müller-Hagedorn, M., Bockhorn, H., Krebs, L., and Müller, U. (2003). A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68:231-249.

N

Narukawa, M., Kawamura, K., Takeuchi, N., Nakajima, T., (1999). Distribution of dicarboxylic acids and carbon isotopic ratios in aerosols from 1997 Indonesian forest .res. *Geophysical Research Letters* 26, 3101–3104.

Net, S., Nieto-Gligorovski, L., Gligorovski, S., Temime-Rousell, B., Barbati, S., Lazarou, Y., and Wortham, H. (2009). Heterogeneous light-induced ozone processing on the organic coatings in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 43(9):1683-1692.

Neusüss, C., Pelzing, M., Plewka, A., and Herrmann, H. (2000). A new analytical approach for size-resolved speciation of organic compounds in atmospheric aerosol particles: Methods and first results. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 105(D4).

Nozière, B., P. Dziedzic, and A. Córdova (2009), Common inorganic ions are efficient catalysts for organic reactions in atmospheric aerosols and other natural environments, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 9(1), 1–21.

Nozière, B., P. Dziedzic, and A. Córdova (2009), Products and Kinetics of the Liquid-Phase Reaction of Glyoxal Catalyzed by Ammonium Ions (NH4+), *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(1), 231-237, doi:10.1021/jp8078293.

Nozière, B., and A. Córdova (2008), A Kinetic and Mechanistic Study of the Amino Acid Catalyzed Aldol Condensation of Acetaldehyde in Aqueous and Salt Solutions, *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(13), 2827-2837, doi:10.1021/jp7096845.

Nozière, B., Dziedzic, P., and Cordova, A. (2007), Formation of secondary light-absorbing fulvic-like oligomers: A common process in aqueous and ionic atmospheric particles, *Geophysical Research Letters*, 34, L21812,

doi:10.1029/2007GL031300.

Nozière, B., D. Voisin, C. A. Longfellow, H. Friedli, B. E. Henry, and D. R. Hanson (2006), The Uptake of Methyl Vinyl Ketone, Methacrolein, and 2-Methyl-3-butene-2-ol onto Sulfuric Acid Solutions, *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(7), 2387-2395, doi:10.1021/jp0555899.

Noziere, B., and D. Riemer (2003). The chemical processing of gas-phase carbonyl compounds by sulfuric acid aerosols: 2,4-pentanedione, *Atmospheric Environment*, 37, 841– 851.

O

O'Dowd, C., Aalto, P., Hameri, K., Kulmala, M., and Hoffmann, T. (2002). Atmospheric particles from organic vapours. *Nature*, 416(6880):497-498.

O'Dowd, C., Facchini, M., Cavalli, F., Ceburnis, D., Mircea, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Yoon, Y., and Putaud, J. (2004). Biogenically driven organic contribution to marine aerosol. *Nature*, 431(7009):676-680.

Odum, J., Jungkamp, T., Griffin, R., Flagan, R., and Seinfeld, J. (1997). The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor. *Science*, 276(5309):96.

Okochi, H., Kataniwa, M., Sugimoto, D., and Igawa, M. (2005). Enhanced dissolution of volatile organic compounds into urban dew water collected in Yokohama, Japan. *Atmospheric Environment*, 39(33):6027-6036.

Oliveira, T., Pio, C., Alves, C., Silvestre, A., Evtyugina, M., Afonso, J., Fialho, P., Legrand, M., Puxbaum, H., and Gelencsér, A. (2007). Seasonal variation of particulate lipophilic organic compounds at non-urban sites in Europe. *Journal of Geophysical Research*, 112.

O'Loughlin, E. and Chin, Y. (2001). Effect of detector wavelength on the determination of the molecular weight of humic substances by high-pressure size exclusion chromatography. *Water Research*, 35(1):333-338.

Orlov, D. S. (1990). *Soil humic acids and general theory of humification*; *Moscow State University Publisher: Moscow*.

Orlovic-Leko, P., Plavsic, M., Bura-Nakic, E., Kozarac, Z., and Cosovic, B. (2009). Organic matter in the bulk precipitations in Zagreb and Sibenik, Croatia. *Atmospheric Environment*, 43(4):805-811.

P

P., L. and Sellegri, K. (2003). Les aérosols atmosphériques : impacts locaux, effets globaux. *Revue Française des Laboratoires*, 349.

Pavel, J.(2003). Separation methods in the chemistry of humic substances, *J. Chromatogr. A*., 983,1–18.

Petrucci, B. (2007). Oligomerization of levoglucosan by Fenton chemistry in proxies of biomass burning aerosols. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 58(2).

Petters, M. and Kreidenweis, S. (2007). A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(8):1961-1971.

Peuravuori, J., Ingman, P., Pihlaja, K., and Koivikko, R. (2001). Comparisons of sorption of aquatic humic matter by DAX-8 and XAD-8 resins from solid-state 13C NMR spectroscopy's point of view. *Talanta*, 55(4):733-742.

Peuravuori, J., Koivikko, R., and Pihlaja, K. (2002a). Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Water Research*, 36(18):4552-4562.

Peuravuori, J., Lehtonen, T., and Pihlaja, K. (2002b). Sorption of aquatic humic matter by DAX-8 and XAD-8 resins comparative study using pyrolysis gas chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 471(2):219-226.

Peuravuori, J., Monteiro, A., Eglite, L., and Pihlaja, K. (2005). Comparative study for separation of aquatic humic-type organic constituents by DAX-8, PVP and DEAE sorbing solids and tangential ultrafiltration: elemental composition, size-exclusion chromatography, UV-vis and FT-IR. *Talanta*, 65(2):408-422.

Peuravuori, J. and Pihlaja, K. (1997a). Isolation and characterization of natural organic matter from lake water: Comparison of isolation with solid adsorption and tangential membrane filtration. *Environment International*, 23(4):441-451.

Peuravuori, J. and Pihlaja, K. (1997b). Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 337(2):133-149.

Peuravuori, J. and Pihlaja, K. (1998). Multi-method characterization of lake aquatic humic matter isolated with two different sorbing solids. *Analytica Chimica Acta*, 363(2-3):235-247.

Picquet-Varrault, B. (2008). Programme PRIMEQUAL Predit-2 « Aerosols », *Rapport Scientifique* : Génération, vieillissement et analyse des aérosols organiques secondaires.

A. Piccolo, P. Conte, E. Trivellone, B. van Lagen, P. Buurman, (2002). *Environmental science & technology* (36) : 76.

Pietrantonio, E., Amici, M., and Mecozzi, M. (2003). Comparison of purification characteristics of fulvic acids from marine sediments using various amberlite, amberchrom and supelite resins. *Chromatographia*, 57:137-141.

Pinnick, R., Hill, S., Pan, Y., and Chang, R. (2004). Fluorescence spectra of atmospheric aerosol at Adelphi, Maryland, USA: measurement and classification of single particles containing organic carbon. *Atmospheric Environment*, 38(11):1657-1672.

Pio, C., Legrand, M., Alves, C., Oliveira, T., Afonso, J., Caseiro, A., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., and Gelencser, A. (2008). Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense forest fire period. *Atmospheric Environment*, 42(32):7530-7543.

Pio, C., Legrand, M., Oliveira, T., Afonso, J., Santos, C., Caseiro, A., Fialho, P., Barata, F., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., et al. (2007). Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe. *Journal of Geophysical Research*, 112:D23S02.

Pissot, N., Besombes, J. L., Jaffrezo, J. L., Voisin, D., and Baduel, C. (2009). Wood smoke impact on the ambient air quality of four large French cities using levoglucosan as principal biomass burning tracer, *Atmos. Environ.*, in prep.

Poschl, U. (2005). Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44(46):7520-7541.

Prat, L. (2004). Droit de l'air: cadre international et communautaire. *Techniques de l'ingénieur Environnement*, G1510:1510-1510.

Prather, K., Hatch, C., and Grassian, V. (2008). Analysis of Atmospheric Aerosols. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1:485-514.

Putaud, J., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M., 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., Torseth, K., and Wiedensohler, A. (2004a). A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38(16):2579-2595.

Putaud, J., Van Dingenen, R., Dell'Acqua, A., Raes, F., Matta, E., Decesari, S., Facchini, M., and Fuzzi, S. (2004b). Size-segregated aerosol mass closure and chemical composition in Monte Cimone (I) during MINATROC. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4:889-902.

Puxbaum, H., Caseiro, A., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., and Pio, C. (2007). Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *Journal of Geophysical Research*, 112.

Puxbaum, H., Rendl, J., Allabashi, R., Otter, L., and Scholes, M. (2000). Mass balance of the atmospheric aerosol in a South African subtropical savanna (Nylsvley, May 1997). *Journal of Geophysical Research*-Atmospheres, 105(D16).

Puxbaum, H. and Tenze-Kunit, M. (2003). Size distribution and seasonal variation of atmospheric cellulose. *Atmospheric Environment*, 37(26):3693-3699.

Q

Qin, X. and Prather, K. (2006). Impact of biomass emissions on particle chemistry during the California Regional Particulate Air Quality Study. *International Journal of Mass Spectrometry*, 258(1-3):142-150.

R

Raja, S., Raghunathan, R., Kommalapati, R., Shen, X., Collett, J., and Valsaraj, K. (2009). Organic composition of fogwater in the Texas-Louisiana gulf coast corridor. *Atmospheric Environment*, 43(27):4214-4222.

Rastogi, N. and Sarin, M. (2009). Quantitative chemical composition and characteristics of aerosols over western India: One-year record of temporal variability. *Atmospheric Environment*.

Ray, J. and McDow, S. (2005). Dicarboxylic acid concentration trends and sampling artifacts. *Atmospheric Environment*, 39(40):7906-7919.

Reinhardt, A., Emmeneger, C., Gerrits, B., Panse, C., Dommen, J., Baltensperger, U., Zenobi, R., and Kalberer, M. (2007). Ultra high mass resolution and accurate mass measurements as tools to charcterize oligomers in secondary organic aerosols. *Analytical Chemistry*, 79:4074-4082.

Reisinger, P., Wonaschütz, A., Hitzenberger, R., Petzold, A., Bauer, H., Jankowski, N., Puxbaum, H., Chi, X., and Maenhaut, W. (2008). Intercomparison of measurement techniques for black or elemental carbon under urban background conditions in wintertime: influence of biomass combustion. *Environmental science & technology*, 42(3):884-889.

Reynolds, D. and Ahmad, S. (1997). Rapid and direct determination of wastewater BOD values using a fluorescence technique. *Water Research*, 31(8):2012-2018.

Rincon, A. (2008). Photochemical cycling of humic-like substances in haze aerosol. *EGU abstracts*, volume 10.

Rissler, J., Vesting, A., Swietlicki, E., Fisch, G., Zhou, J., Artaxo, P., and Andreae, M. (2006). Size distribution and hygroscopic properties of aerosol particles from dry-season biomass burning in Amazonia. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(2):471-491.

Rissman, T. A., Nenes, A., and Seinfeld, J. H.(2004). Chemical amplification (or dampening) of the twomey effect: Conditions derived from droplet activation theory, *J. Atmos. Sci*., 61, 919–930.

Riziq, A., Erlick, C., Dinar, E., and Rudich, Y. (2007). Optical properties of absorbing and non-absorbing aerosols retrieved by cavity ring down (CRD) spectroscopy. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7:1523-1536.

Rodriguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Alarcon, M., Mantilla, E., and Ruiz, C. (2004). Comparative PM10-PM2.5 source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain. *Science of the Total Environment*, 328(1-3):95-113.

Rodriguez, S., Van Dingenen, R., Putaud, J., Dell'Acqua, A., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Chenery, S., Ho, K., Harrison, R., et al. (2007). A study on the relationship between mass concentrations, chemistry and number size distribution of urban fine aerosols in Milan, Barcelona and London. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7:605-639.

Rogge, W., Hildemann, L., Mazurek, M., Cass, G., and Simoneit, B. (1998). Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces. *Environmental Science and Technology*, 32(1):13-22.

Romero, F. and Oehme, M. (2005). Organosulfates-A New Component of Humic-Like Substances in Atmospheric Aerosols? *Journal of Atmospheric Chemistry*, 52(3):283-294.

Rosenfeld, D., Lahav, R., Khain, A., and Pinsky, M. (2002). The role of sea spray in cleansing air pollution over ocean via cloud processes. *Science*, 297(5587):1667.

C.E. Rostad, J.A. Leenheer, (2004). *Anal. Chim. Acta* (523):269.

Rudich, Y., Donahue, N., and Mentel, T. (2007). Aging of organic aerosol: Bridging the gap between laboratory and field studies. *Annual Review of Physical Chemistry*, 58:321-352.

Ruellan, S. and Cachier, H. (2001). Characterisation of fresh particulate vehicular exhausts near a Paris high flow road. *Atmospheric Environment*, 35(2):453-468.

S

Saadi, I., Borisover, M., Armon, R., and Laor, Y. (2006). Monitoring of effluent DOM biodegradation using fluorescence, UV and DOC measurements. *Chemosphere*, 63(3):530-539.

Saarikoski, S., Timonen, H., Saarnio, K., Aurela, M., Järvi, L., Keronen, P., Kerminen, V., and Hillamo, R. (2008). Sources of organic carbon in PM1 in Helsinki urban air. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 8:7805-7846.

Salma, I., Chi, X., and Maenhaut, W. (2004). Elemental and organic carbon in urban canyon and background environments in Budapest, Hungary. *Atmospheric Environment*, 38(1):27-36.

Salma, I. and Lang, G. (2008). How many carboxyl groups does an average molecule of humic-like substances contain *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8:5997-6002.

Salma, I., Maenhaut, W., Zemplén-Papp, E., and Zaray, G. (2001). Comprehensive characterisation of atmospheric aerosols in Budapest, Hungary: physicochemical properties of inorganic species. *Atmospheric Environment*, 35(25):4367-4378.

Salma, I., Ocskay, R., Chi, X., and Maenhaut, W. (2007). Sampling artefacts, concentration and chemical composition of fine water-soluble organic carbon and humic-like substances in a continental urban atmospheric environment. *Atmospheric Environment*, 41(19):4106-4118.

Salma, I., Ocskay, R., and Lang, G. (2008). Properties of atmospheric humic-like substances: water system. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(8):2243-2254.

Salma, I., Ocskay, R., Varga, I., and Maenhaut, W. (2006). Surface tension of atmospheric humic-like substances in connection with relaxation, dilution, and solution pH. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111(D23):D23205.

Samburova, V., Didenko, T., Kunenkov, E., Emmenegger, C., Zenobi, R., and Kalberer, M. (2007). Functional group analysis of high-molecular weight compounds in the water-soluble fraction of organic aerosols. *Atmospheric Environment*, 41(22):4703-4710.

Samburova, V., Szidat, S., Hueglin, C., Fisseha, R., Baltensperger, U., Zenobi, R., and Kalberer, M. (2005a). Seasonal variation of high-molecular-weight compounds in the water-soluble fraction of organic urban aerosols. *Journal of Geophysical Research*, 110.

Samburova, V., Zenobi, R., and Kalberer, M. (2005b). Characterization of high molecular weight compounds in urban atmospheric particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5:2163-2170.

Sandradewi, J., Prévôt, A., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M., Lanz, V., Weingartner, E., and Baltensperger, U. (2008a). Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter. *Environmental science & technology*, 42(9):3316-3323.

Sandradewi, J., Prévôt, A., Weingartner, E., Schmidhauser, R., Gysel, M., and Baltensperger, U. (2008b). A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer. *Atmospheric Environment*, 42(1):101-112.

Sandvik, S., Bilski, P., Pakulski, J., Chignell, C., and Coffin, R. (2000). Photogeneration of singlet oxygen and free radicals in dissolved organic matter isolated from the Mississippi and Atchafalaya River plumes. *Marine chemistry*, 69(1-2):139-152.

Sannigrahi, P., Sullivan, A., Weber, R., and Ingall, E. (2006). Characterization of water-soluble organic carbon in urban atmospheric aerosols using solid-state 13C NMR spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 40(3):666-672.

Saxena, P. and Hildemann, L. M. (1996) Water-soluble organics in atmospheric particles: a Critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *J. Atmos. Chem.* 24, 57}109.

Schafer, A. I., Mauch, R., Waite, T. D., and Fane, A. G. (2002). Charge e!ects in the fractionation of natural organics using ultrafiltration, *Environ. Sci. Technol*., 36, 2572–2580.

Schauer, J.J. and M.J. Kleeman, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, (2002). *Environ. Sci. Technol*. 36 1169–1180.

Schkolnik, G. and Rudich, Y. (2006). Detection and quantification of levoglucosan in atmospheric aerosols: A review. *Analytical and bioanalytical Chemistry*, 385(1):26-33.

Schmidl, C., Marr, I., Caseiro, A., Kotianova, P., Berner, A., Bauer, H., Kasper-Giebl, A., and Puxbaum, H. (2008). Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. *Atmospheric Environment*, 42(1):126-141.

Schnitzer M, Khan SU (1978). *Developments in Soil Science, Vol. 8: Soil Organic Matter. Elsevier: Amsterdam.*

Schulten, H. and Leinweber, P. (1996). Characterization of humic and soil particles by analytical pyrolysis and computer modeling. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 38(1-2):1-53.

Sciare, J., Oikonomou, K., Favez, O., Markaki, Z., Liakakou, E., Cachier, H., and Mihalopoulos, N. (2008). Long-term measurements of carbonaceous aerosols in the Eastern Mediterranean: evidence of long-range transport of biomass burning. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 8(2):6949-6982.

Senesi, N. and Steelink, C. (1990). Application of ESR spectroscopy to the study of humic substances, in M. B. H. Hayes, P. MacCarthy, R. L. Malcolm, R. S. Swift Humic Substances II. In Search of Structure, Wiley, New York, pp. 373–408.

Senesi, N. and Miano, T.M. (1994). Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health. *Elsevier*, Amsterdam, 735–755.

Senesi, N. and G. Brunetti (1996). Chemical and Physico-chemical Parameters for Quality Evaluation of Humic Substances Produced during Composting.In *The Science of Composting, European Commission.*

Shapiro, E., Szprengiel, J., Sareen, N., Jen, C., Giordano, M., and McNeill, V. (2009). Light-absorbing secondary organic material formed by glyoxal in aqueous aerosol mimics. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9:2289-2300.

Siddiqui, M. (1996). Chlorine-ozone interactions: formation of chlorate. *Water Research*, 30(9):2160-2170.

Simoneit, B. (2002). Biomass burning:a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*, 17(3):129-162.

Simoneit, B., Kobayashi, M., Mochida, M., Kawamura, K., Lee, M., Lim, H., Turpin, B., and Komazaki, Y. (2004). Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia campaign. *Journal of Geophysical Research*, 109:D19S10.

Simoneit, B., Schauer, J., Nolte, C., Oros, D., Elias, V., Fraser, M., Rogge, W., and Cass, G. (1999). Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, 33(2):173-182.

Sioutas, C., Delfino, R., and Singh, M. (2005). Exposure assessment for atmospheric ultrafine particles (UFPs) and implications in epidemiologic research. *Environmental health perspectives*, 113(8):947.

Slauenwhite, D. and Wangersky, P. (1996). Extraction of marine organic matter on XAD-2: Effect of sample acidification and development of an in situ pre-acidification technique. *Marine Chemistry*, 54(1-2):107-117.

Sleighter, R. and Hatcher, P. (2007). The application of electrospray ionization coupled to ultrahigh resolution mass spectrometry for the molecular characterization of natural organic matter. *Journal of Mass Spectrometry*, 42(5):559-574.

Sleighter, R. L. and Hatcher, P. G. (2008). Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM) along a river to ocean transect of the lower Chesapeake Bay by ultrahigh resolution electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Marine Chemistry*, 110:140-142.

Sorjamaa, R. and Laaksonen, A. (2006). The influence of surfactant properties on critical supersaturations of cloud condensation nuclei. *Journal of Aerosol Science*, 37(12):1730-1736.

Ssell, L. (2003). Aerosol organic-mass-to-organic-carbon ratio measurements. *Environmental Science and Technology*, 37:2982-2987.

Stemmler, K., Ammann, M., Donders, C., Kleffmann, J., and George, C. (2006). Photosensitized reduction of nitrogen dioxide on humic acid as a source of nitrous acid. *Nature*, 440(7081):195-198.

Stemmler, K., Ndour, M., Elshorbany, Y., Kleffmann, J., D'Anna, B., George, C., Bohn, B., and Ammann, M. (2007). Light induced conversion of nitrogen dioxide into nitrous acid on submicron humic acid aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(16):4237-4248.

Stenson, A. (2009). Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectral characterization of metal-humic binding. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23(4):465-476.

Stevenson, F.J., (1994). Humus Chemistry. *Wiley, New York*.

Stevenson, F. J. (1982). Humus Chemistry, Genesis, Composition Reactions, *John Wiley & Sons Limited, New York*, pp. 42–45.

Subbalakshmi, Y., Patti, A. F., Lee, G. S. H., and Hooper, M. A. (2000). Structural characterisation of macromolecular organic material in air particulate matter using Py-GC-MS and solid state 13C-NMR. *Journal of Environmental Monitoring*, 2:561-565.

Subramanian, R., Donahue, N., Bernardo-Bricker, A., Rogge, W., and Robinson, A. (2006). Contribution of motor vehicle emissions to organic carbon and fine particle mass in Pittsburgh, Pennsylvania: Effects of varying source profiles and seasonal trends in ambient marker concentrations. *Atmospheric Environment*, 40(40):8002-8019.

Sullivan, A., Peltier, R., Brock, C., De Gouw, J., Holloway, J., Warneke, C., Wollny, A., and Weber, R. (2006). Airborne measurements of carbonaceous aerosol soluble in water over northeastern United States: Method development and an investigation into water-soluble organic carbon sources. *Journal of Geophysical Research*, 111:1-14.

Sullivan, A. and Weber, R. (2006a). Chemical characterization of the ambient organic aerosol soluble in water: 1. Isolation of hydrophobic and hydrophilic fractions with a XAD-8 resin. *Journal of Geophysical Research*, 111(9).

Sullivan, A. and Weber, R. (2006b). Chemical characterization of the ambient organic aerosol soluble in water: 2. Isolation of acid, neutral, and basic fractions by modified size-exclusion chromatography. *Journal of Geophysical Research*, 111:19.

Sullivan, A., Weber, R., Clements, A., Turner, J., Bae, M., and Schauer, J. (2004). A method for on-line measurement of water-soluble organic carbon in ambient aerosol particles: Results from an urban site. *Geophysical Research Letter*, 31(4).

Sun, H., Biedermann, L., and Bond, T. (2007). Color of brown carbon: A model for ultraviolet and visible light absorption by organic carbon aerosol. *Geophysical Research Letter*, 34(17):L17813.

Sun, J. and Ariya, P. (2006). Atmospheric organic and bio-aerosols as cloud condensation nuclei (CCN): A review. *Atmospheric Environment*, 40(5):795-820.

Surratt, J., Lewandowski, M., Offenberg, J., Jaoui, M., Kleindienst, T., Edney, E., and Seinfeld, J. (2007). Effect of acidity on secondary organic aerosol formation from isoprene. *Environmental Science and Technology*, 41(15):5363-5369.

Surratt, J., Murphy, S., Kroll, J., Ng, N., Hildebrandt, L., Sorooshian, A., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Claeys, M., et al. (2006). Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene. *Journal of Physical Chemistry A*, 110(31):9665-9690.

Svenningsson, B., Rissler, J., Swietlicki, E., Mircea, M., Bilde, M., Facchini, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Zhou, J., Monster, J., et al. (2006). Hygroscopic growth and critical supersaturations for mixed aerosol particles of inorganic and organic compounds of atmospheric relevance. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6:1937-1952.

Szidat, S., Jenk, T., Synal, H., Kalberer, M., Wacker, L., Hajdas, I., Kasper-Giebl, A., and Baltensperger, U. (2006). Contributions of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by 14C. *Journal of Geophysical Research*-Atmospheres, 111(D7):D07206.

T

Tabazadeh, A. (2005). Organic aggregate formation in aerosols and its impact on the physicochemical properties of atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, 39(30):5472-5480.

Tagliavini, E., Moretti, F., Decesari, S., Facchini, M., Fuzzi, S., and Maenhaut, W. (2006). Functional group analysis by H NMR/chemical derivatization for the characterization of organic aerosol from the SMOCC field campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6:1003-1019.

Taraniuk, I., Graber, E., Kostinski, A., and Rudich, Y. (2007). Surfactant properties of atmospheric and model humic-like substances (HULIS). *Geophysical Research Letter*, 34(16):L16807.

Timofeevna Shirshova, L., Ghabbour, E., and Davies, G. (2006). Spectroscopic characterization of humic acid fractions isolated from soil using different extraction procedures. *Geoderma*, 133(3-4):204-216.

Timonen, H., Saarikoski, S., Aurela, M., Saarnio, K., Hillamo, R., and Kerminen, V. (2008a). Water-soluble organic carbon in urban aerosol: concentrations, size distributions and contribution to particulate matter. *Boreal Environment Research*, 13(4):335-346.

Timonen, H., Saarikoski, S., Tolonen-Kivimäki, O., Aurela, M., Saarnio, K., Petäjä, T., Aalto, P., Kulmala, M., Pakkanen, T., and Hillamo, R. (2008b). Size distributions, sources and source areas of water-soluble organic carbon in urban background air. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(18):5635-5647.

Tolocka, M., Jang, M., Ginter, J., Cox, F., Kamens, R., and Johnston, M. (2004). Formation of oligomers in secondary organic aerosol. *Environmental Science and Technology*, 38(5):1428-1434.

Topping, D., McFiggans, G., and Coe, H. (2004). A curved multi-component aerosol hygroscopicity model framework: 2-including organics. *Atmospheric Chemistry and Physics* Discuss, 4:8677-8726.

Traina, S. J., Novak, J., and Smeck, N. E. (1990). An Ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content of humic acids, Journal of Environmental Quality, 19(1), 151–153.

Tuckermann, R. (2007). Surface tension of aqueous solutions of water-soluble organic and inorganic compounds. *Atmospheric Environment*, 41(29):6265-6275.

Turekian, V., Macko, S., and Keene, W. (2003). Concentrations, isotopic compositions, and sources of size-resolved, particulate organic carbon and oxalate in near-surface marine air at Bermuda during spring. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108(D5):4157.

Turpin, B. and Huntzicker, J. (1995). Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmospheric Environment*, 29(23):3527-3544.

U

Uyguner, C. and Bekbolet, M. (2005). Implementation of spectroscopic parameters for practical monitoring of natural organic matter. *Desalination*, 176(1-3):47-55.

V

Varga, B., Kiss, G., Ganszky, I., Gelencsér, A., and Krivacsy, Z. (2001). Isolation of water-soluble organic matter from atmospheric aerosol. *Talanta*, 55(3):561-572.

Varutbangkul, V., Brechtel, F., Bahreini, R., Ng, N., Keywood, M., Kroll, J., Flagan, R., Seinfeld, J., Lee, A., and Goldstein, A. (2006). Hygroscopicity of secondary organic aerosols formed by oxidation of cycloalkenes, monoterpenes, sesquiterpenes, and related compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(9):2367-2388.

Vecchi, R., Chiari, M., D'Alessandro, A., Fermo, P., Lucarelli, F., Mazzei, F., Nava, S., Piazzalunga, A., Prati, P., Silvani, F., et al. (2007). A mass closure and PMF source apportionment study on the sub-micron sized aerosol fraction at urban sites in Italy. *Atmospheric Environment*.

Viana, M., Chi, X., Maenhaut, W., Querol, X., Alastuey, A., Mikuska, P., and Vecera, Z. (2006). Organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols during summer and winter sampling campaigns in Barcelona, Spain. *Atmospheric Environment*, 40(12):2180-2193.

Viana, M., Maenhaut, W., ten Brink, H., Chi, X., Weijers, E., Querol, X., Alastuey, A., Mikuska, P., and Vecera, Z. (2007). Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities. *Atmospheric Environment*, 41(28):5972-5983.

Vione, D., Maurino, V., Minero, C., Pelizzetti, E., Harrison, M., Olariu, R., and Arsene, C. (2006). Photochemical reactions in the tropospheric aqueous phase and on particulate matter. *Chemical Society Reviews*, 35(5):441-453.

Volkamer, R., Jimenez, J., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L., Worsnop, D., and Molina, M. (2006). Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected. *Geophysical Research Letter*, 33:17.

W

Watson, J.G., Chow, J.C., Houck, J.E., (2001). PM2.5 chemical source pro.les for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995. *Chemosphere* 43, 1141-1151.

Weimer, S., Alfarra, M., Schreiber, D., Mohr, M., Prevot, A., and Baltensperger, U. (2008). Organic aerosol mass spectral signatures from wood-burning emissions: Influence of burning conditions and wood type. *Journal of Geophysical Research*-Atmospheres, 113(D10):D10304.

Westerhoff, P., Aiken, G., Amy, G., and Debroux, J. (1999). Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals. *Water Research*, 33(10):2265-2276.

Wex, H., Hennig, T., Salma, I., Ocskay, R., Kiselev, A., Henning, S., Massling, A., Wiedensohler, A., and Stratmann, F. (2007). Hygroscopic growth and measured and modeled critical super-saturations of an atmospheric HULIS sample. *Geophysical Research Letter*, 34(2):L02818.

Witt, M., Fuchser, J., and Koch, B. (2009). Fragmentation studies of fulvic acids using collision induced dissociation Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 81(7):2688-2694.

Wittmaack, K. (2005). Combustion characteristics of water-insoluble elemental and organic carbon in size selected ambient aerosol particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(7):1905-1913.

Wu, F., Evans, R., and Dillon, P. (2002). High-performance liquid chromatographic fractionation and characterization of fulvic acid. *Analytica Chimica Acta*, 464(1):47-55.

Wu, F., Evans, R., Dillon, P., and Cai, Y. (2007). Rapid quantification of humic and fulvic acids by HPLC in natural waters. *Applied Geochemistry*, 22(8):1598-1605.

Wyche, K., Monks, P., Ellis, A., Cordell, R., Parker, A., Whyte, C., Metzger, A., Dommen, J., Duplissy, J., Prevot, A., et al. (2009). Gas phase precursors to anthropogenic secondary organic aerosol: detailed observations of 1,3, 5 trimethylbenzene photooxidation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(2):635-665.

X

Xia, X., Li, G., Yang, Z., Chen, Y., and Huang, G. (2009). Effects of fulvic acid concentration and origin on photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution: Importance of active oxygen. *Environmental Pollution*, 157(4):1352-1359.

Xu, D., Z.-B. Wu, X.-L. Xie, and N. Deng (2006), Photodegradation of 2-naphthol in aqueous solutions in the presence of humic acid and ferric ions, *Fresenius Environ. Bull*., 15(10), 1292– 1298.

Y

Yamasoe, M. A., Artaxo, P., Miguel, A. H., and Allen, A. G. (2000): Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements, *Atmos. Environ*., 34, 1641–1653.

Yan, B., Zheng, M., Hu, Y., Lee, S., Kim, H., and Russell, A. (2007). Organic composition of carbonaceous aerosols in an aged prescribed fire plume. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7(6):18015-18042.

Yang, F., Chen, H., Wang, X., Yang, X., Du, J., and Chen, J. (2009). Single particle mass spectrometry of oxalic acid in ambient aerosols in Shanghai: Mixing state and formation mechanism. *Atmospheric Environment*.

Yao, X., Fang, M., and Chan, C. (2002). Size distributions and formation of dicarboxylic acids in atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, 36(13):2099-2107.

Yao, X., Lau, A., Fang, M., Chan, C., and Hu, M. (2003). Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 2-dicarboxylic acids. *Atmospheric Environment*, 37(21):3001-3007.

Yu, J., Yang, H., Zhang, H., and Lau, A. (2004). Size distributions of water-soluble organic carbon in ambient aerosols and its size-resolved thermal characteristics. *Atmospheric Environment*, 38(7):1061-1071.

Z

Zahardis, J., Geddes, S., and Petrucci, G. (2008). The ozonolysis of primary aliphatic amines in fine particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8:1181-1194.

Zahardis, J. and Petrucci, G. (2007). The oleic acid-ozone heterogeneous reaction system: products, kinetics, secondary chemistry, and atmospheric implications of a model system-a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(5):1237-1274.

Zappoli, S., Andracchio, A., Fuzzi, S., Facchini, M., Gelencser, A., Kiss, G., Krivacsy, Z., Molnar, A., Meszaros, E., Hansson, H., et al. (1999). Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmospheric Environment*, 33(17):2733-2743.

Zhan, M., X. Yang, Q. Xian, and L. Kong (2006), Photosensitized degradation of bisphenol-A involving reactive oxygen species in the presence of humic substances, *Chemosphere*, 63(3), 378– 386.

Zhang, Q., Jimenez, J., Canagaratna, M., Allan, J., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M., Takami, A., Middlebrook, A., Sun, Y., et al. (2007). Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophysical Research Letter*, 34:L13801.

Zoltan, K., Kiss, G., Darius, C., Gerard, J., Willy, M., Imre, S., and David, S. (2008). Study of water-soluble atmospheric humic matter in urban and marine environments. *Atmospheric Research*, 87(1):1-12.

Zwiener, C. and Frimmel, F. (2004). LC-MS analysis in the aquatic environment and in water treatment-a critical review. *Analytical and bioanalytical Chemistry*, 378(4):851-861.

ANNEXE A.

Tableau A.1 : Résumé des études menées sur les HULIS dans l'aérosol atmosphérique.
Entre parenthèse valeur minimale et maximale. La valeur présentée est la valeur moyenne donnée par la littérature ou calculée à partir des résultats trouvés dans la littérature. Le signe n défini le nombre d'échantillons analysés.

	Site	Période	Environ-nement	Echantillons	Extraction	n	HULIS ($\mu gC.m^{-3}$)	HULIS/ WSOC (%)	HULIS/ OC (%)	WSOC/OC (%)	Référence
Sorption sur une résine échangeuse d'ion	Sauerland et Dortmund / **Allemagne**	Printemps et Eté 1995-96	Rural Urbain	Aerosol Total	• Etude HULIST et Humin • Extraction à la soude (0.1 M) et (0.5M) • Colonne échangeuse d'anion : DEAE • Mesure du carbone [Kerminen et al., 1997]	/	/	/	10	/	Havers et al. [1998]
	San Pietro Capofiume Vallée du Pô **Italie**	2000	Rural pollué	PM 1.5	• Extraction à l'eau : HULISWS • Colonne échangeuse d'anion : DEAE Cellulose • Programme d'élution Decesari [2000] • Mesure du carbone Oxydation catalytique à haute température (Shimadzu TOC 5000 A)	1	1.6	29	17	58	Decesari et al. [2000]
	San Pietro Capofiume Vallée du Pô **Italie**	Jan-Fev 1998 May-Sept 1998	Rural pollué	PM 1.5	• Extraction à l'eau : HULISWS • Chromatographie sur colonne échangeuse d'anion : DEAE TSK gel • Programme d'élution Decesari [2000] • Détection par spectroscopie UV-VIS (254 nm) • Calibration externe HPLC UV – TOC à l'aide d'un échantillon choisit comme référence	9 9	3 0.4	42 28	19 14	47 50	Decesari et al. [2001]
	Rondônia Amazonie **Brésil**	Octobre 1999	Rural + Feux de biomasse	PM 2.5		10	6 ± 5	26	17	65	Mayol-Bracero et al. [2002]
	San Pietro Capofiume Vallée du Pô **Italie**	Hiver	Rural pollué	Impacteur 0.05–0.14 0.14–0.42 0.42–1.2 1.2–3.5 3.5–10			0.07 0.24 0.55 0.14 0.02	15 19 22 19 6	7 16 16 11 3	46 79 73 58 43	Matta et al. [2003]
	Mace Head **Irlande**	Avril–Juin ; Oct. 2002	Air océanique	PM 1.5 > PM 1.5		6 6	(0.005 – 0.043) (0.006 – 0.017)	22 27	/	69 45	Cavalli et al. [2004]

	Rondônia Amazonie **Brésil**	Sept Oct. Période sèche 2002 Oct Nov Période humide 2002	Combustion de biomasse Rural	Impacteur 0.05–0.14 0.14–0.42 0.42–1.2 1.2–3.5 3.5–10	• Extraction à l'eau : HULISws • Chromatographie sur colonne échangeuse d'anion : DEAE TSK gel • Programme d'élution Decesari et al. [2006] • Détection par spectroscopie UV–VIS (260 nm) • Calibration externe HPLC UV – TOC à l'aide d'un échantillon choisit comme référence	37 5	0,38 1,08 2,72 0,10 0,02 0,03 0,06 0,10 0,01 0,00	28 % 30 % 31% 14 % 5 % 24 % 16 % 18 % 4 % 2 %	/	/	Decesari et al. [2006]
	Hyytiälä **Finlande**	Printemps 2003	Forêt Boréal masse d'air propre Forêt Boréal masse d'air polluée	PM 1.2	• Extraction à l'eau : HULISws • Chromatographie sur colonne échangeuse d'anion : DEAE TSK gel • Détection par spectroscopie UV-VIS (260 nm) • Calibration externe HPLC UV – TOC à l'aide d'un échantillon choisit comme référence • Decesari 2000		0,03 0,04	21–24 21–35			Cavalli et al. [2006]
Sorption sur résine hydrophobe	K-puszta **Hongrie**	Janv. – Avril 2000	Rural	PM 1.5	• Extraction à l'eau : HULISws • SPE sur Colonne apolaire : colonne Oasis HLB • Mesure du carbone : Oxydation catalytique à haute température (Astro Model 2100)	5	/	60 %	/	/	Varga et al. [2000]
	Jungfraujoch, **Alpes Suisse** K-puszta **Hongrie**	Juillet – Aout 1998	Site altitude : 3580m Rural	PM 2.5 PM 10		8 22	/	55–60	/	/	Krivácsy et al. [2001b]
	K-puszta **Hongrie**	Janv. - Sept. 2000	Site Rural 136 m	PM 1.5		25	/	57 (51 – 72)	39 **% TC** (24 – 51)	66	Kiss et al. [2002]
	Budapest **Hongrie**	Mai - Juin 2003	Urbain	PM 2.5		23	1,08	62	20	32	Salma et al. [2007]
	Christchurch **N. Zelande** Auckland **N. Zelande**	Eté(Jan-Fev) Hiver (Juin-Juil) Eté(Jan-Fev) Hiver (Juin-Juil)	Urbain pollué	PM 10		10 12	0.24 5.44 0.35 2.11	34 45 51 47	17 15 22 21		Krivácsy et al. [2008]

	Aveiro **Portugal**	Eté Automne Eté	Rural Rural Côte atlantique/ Urbain	PM 10	• Extraction à l'eau • Extraction sur colonne hydrophobe : XAD-8 • Mesure du carbone : méthode colorimétrique [Wangersky, 1993]	4 4 1	0.61 1.16 3.34	55.2 ± 2.9 54.1 ± 7.1 62.0 ± 2.0	24 19 40	44 36 68	Duarte et al. [2005]
	Aveiro **Portugal**	Eté 2002 Automne 2002 Hiver 2003	Côte atlantique et urbain	PM 1.5		4 4 4	0.60 1.17 2.33	54 54 50	22 19 20	41 35 40	Duarte et al. [2007]
	Atlanta **Etats-Unis**	Eté 2004 Hiver 2004	Urbain	PM 2.5	• PILS-TOC • Isolation by XAD 8 • Mesure du carbone : Sievers Model 800 Turbo TOC	10 10		51 39		56 58	Sullivan et al. [2006]
	Atlanta Fort Gordon et Benning **Etats-Unis**	Juin-Août 2004	Urbain Feux de forêt	PM 2.5	• Extraction à l'eau • Extraction sur colonne hydrophobe : XAD-8 • Mesure du carbone : Sievers Model 800 Turbo TOC	8 4	0.72 2.30	23 35	17 25	72 70	Sannigrahi et al. [2006]
	Zurich **Suisse**	Hiver 2005-2006	Urbain	PM 1	• Extraction à l'eau • SEC • C18 • ELSD quantification.	6	1.1 **µg.m-3**		10-35**% OM**		Emmeneger et al. [2009]

Extraction en deux étapes : Sorption sur une résine hydrophobe et sur une résine échangeuse d'ion											
	Vienne **Autriche**	Eté 1999 (Juin – Sept) Hiver 2000 (Oct. – Mars)	urbain	PM 10	• Extraction à l'eau • Extraction sur colonne SPE en deux étapes : • colonne apolaire C18 SPE • colonne échangeuse d'anion SAX • Standard pour la quantification : Acide humique Fluka® • Mesure du carbone	23 26	0,31 0,63	/	10,3 13,7	/	Limbeck et al. [2005]
		Hêtre Chêne Epicéa Mélèze Briquettes [Charbon aggloméré ?)	Combustion de bois à l'émission	PM 10	• Extraction à l'eau • Extraction sur colonne SPE en deux étapes : • colonne apolaire C18 SPE • colonne échangeuse d'anion SAX • Standard pour la quantification : Acide humique Fluka® • Mesure du carbone	10 3 8 4 6	2.63 **% PM** 5.84 % **PM** 1.14 % **PM** 0.57 % **PM** 3.02 % **PM**		0.57–5.84% PM		Schmidl et al. [2008]
	Azores **Portugal**	Printemps Eté Automne Hiver	Océanique	PM 2.5	• Extraction à l'eau et à la soude • Extraction sur colonne en deux étapes (SPE): colonne apolaire C18 SPE colonne échangeuse d'anion SAX • Standard pour la quantification : Acide humique Fluka® • Mesure du carbone	10 18 14 10	0.033 0.064 0.032 0.030	17 32 22 16	21	48	Feczko et al. [2007]
	Aveiro **Portugal**	Printemps Eté Automne Hiver	Côtier et rural			13 18 13 14	0.57 0.37 0.39 0.81	28 23 17 23	23	54	
	Puy de Dôme **France**	Printemps Eté Automne Hiver	Site d'altitude 1450 m asl,			11 8 9 9	0.31 0.25 0.10 0.13	22 7 15 36	23	73	
	Schauinsland **Allemagne**	Printemps Eté Automne Hiver	Forêt continental 1205 m asl,			13 13 9 14	0.18 0.14 0.27 0.24	40 6 20 20	14	78	
	Sonnblick **Autriche**	Printemps Eté Automne Hiver	Site alpin d'altitude 3106 m asl			8 11 14 11	0.040 0.087 0.035 0.011	7 13 12 7	9	59	
	K-puszta **Autriche**	Printemps Eté Automne Hiver	Plaine et forêt continentale 136 m asl			11 14 14 12	0.85 0.55 0.65 1.76	25 20 25 26	24	68	

Chromatographie à exclusion stérique	K-puszta **Hongrie** Vallée du Pô **Italie**	Juin - Sept 1996	Rural Rural pollué	PM 1.5	• Extraction à l'eau • Chromatographie à exclusion stérique : Toso Haas TSK-GEL G4000PWXL • Détection par spectroscopie UV-VIS • Standard utilisé pour la quantification : Aldrich® Humic Acid		1,4 (0,9–1,8) 1,3 (0,6–2,5)	41 (28–55) 29 (21–41)	22 (14–29) 15 (10–21)	36 14	Zappoli et al. [1999]
	San Pietro Capofiume Po Valley **Italie**	Nov - Mars 1997	Rural pollué	Gouttelette de brouillard PM 1.5 (interstitial)	• Extraction à l'eau • Chromatographie à exclusion stérique : Toso Haas TSK-GEL G4000PWXL • Détection par spectroscopie UV-VIS à nm • Standard utilisé pour la quantification : Aldrich Humic Acid	9 7	(0.8 – 5.4) (1.0 – 5.1)	32 (16.8–44.7) 50 (39.5–67.0)	27 (13.9 – 39.3) 24 (17.6 – 32.5)	/	Facchini et al. [1999]
	Zurich **Suisse**	Eté: Août 2002 Hiver: Fev- Mars 2003	Urbain	PM 10	• Extraction à l'eau • Chromatographie à exclusion stérique : Waters Ultrahydrogel 120 • Calibration : (PMA) and dicarboxylic acids (succinic, adipic and acelaic acid). • UV-Visible detection (240 nm) • Standard pour la quantification : SRFA	22 23	0.575 **µg/m^{-3}** 1.5 **µg/m^{-3}**	/	12 (6–31) 17 (10–24)	/	Samburova et al [2005]

ANNEXE B.

1.1. Extraction sur une résine Hydrophobe XAD-8

1.1.1. Protocole d'extraction appliqué

1.1.1.1. Lavage de la résine DAX-8

Il a été mis en évidence dans les résines XAD - DAX, la présence de résidus monomères issus du procédé de fabrication et de mécanismes de dégradation de la structure polymère [Gundel et al., 1995b]. Les composés caractéristiques de la contamination sont des dérivés alkylés du benzène, du styrène, du biphényl et des HAP (les plus légers). Ces composés sont présents dans des proportions non négligeables, puisque de l'ordre de 0,1 - 10 $mg.g^{-1}$ pour certains d'entre eux [Hunt et Pangaro, 1982]. Un nettoyage rigoureux de la résine avant son utilisation est donc impératif [Pietrantonio et al., 2003]. Dans un premier temps, plusieurs cycles de nettoyage au Soxhlet (acétone, acétonitrile, dichlorométhane) conformément aux recommandations de ces auteurs, ont été réalisés pour évacuer une fraction importante des contaminants. Chaque étape de purification dure 8 heures avec en moyenne un cycle de nettoyage au Soxhlet par heure (figure III.1). La résine est ensuite passée aux ultrasons (cyclohexane) pour éliminer la fraction restante. De nombreux cycles de nettoyage sont donc nécessaires pour obtenir un blanc acceptable, c'est à dire une résine dont les niveaux de contaminants sont complètement négligeables comparés aux quantités extraites lors des analyses. La résine nettoyée est ensuite séchée sous flux d'azote.

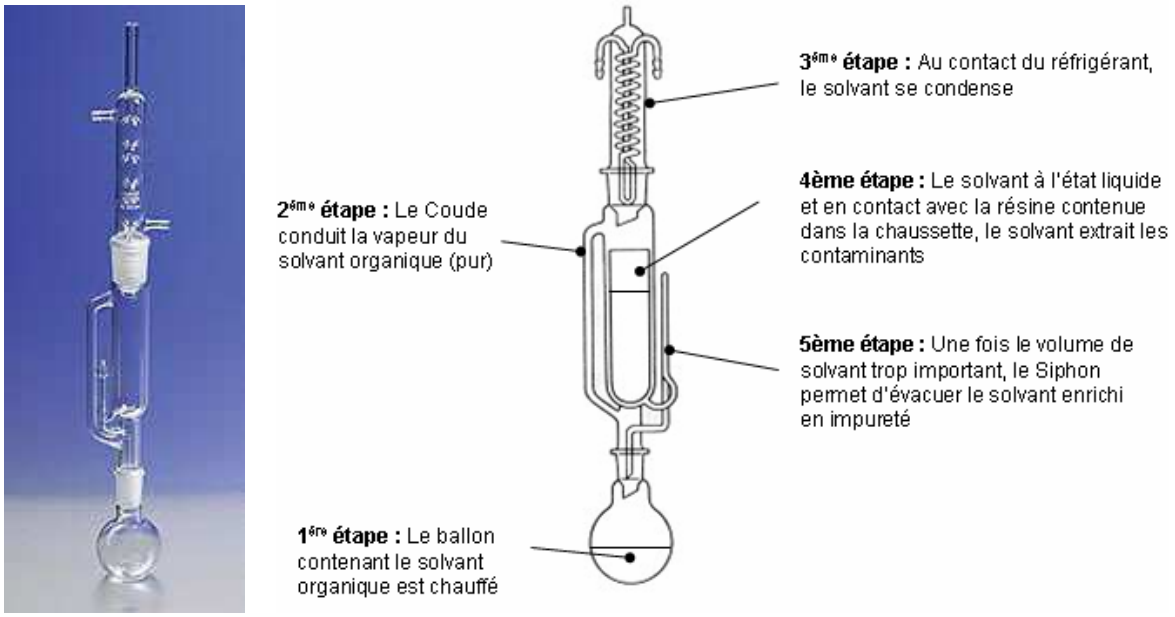


Figure III. 1 : Technique d'extraction liquide-solide du Soxhlet (principe en 5 étapes d'un cycle de purification au sohxlet)

1.1.1.2. Préparation de la colonne DAX-8

Une longue exposition à l'air dessèche la résine. La première étape consiste à mouiller et à gonfler la résine en la plaçant dans une solution de méthanol. Après une forte agitation par le biais d'une baguette en verre, on laisse la résine se sédimenter au fond du récipient pendant 15 minutes. Le méthanol surnageant est en grande partie éliminé et remplacé par de l'eau Elga® en prenant soin de ne pas mettre la résine en contact avec l'air. Cette opération est répétée plusieurs fois afin d'éliminer au maximum la quantité de méthanol. La solution aqueuse est également agitée puis laissée au repos pendant 10 minutes.

La résine étant traitée le remplissage de la colonne en verre peut être effectuée. Il est impératif que la résine soit toujours en milieu aqueux, une exposition à l'air peut mener à une déshydratation de la résine et nuire à ses performances. Lors du remplissage il faut toujours prendre soin de maintenir au moins un centimètre de liquide au dessus de la résine. On verse le fluide par accout dans la colonne en verre Omnifit® de façon à remplir progressivement la colonne (Figure III.2). L'excès d'eau accumulé dans la colonne en verre est évacué à l'aide d'une pompe à main précédée par une fiole de garde. Une fois la colonne quasiment remplie un flux d'eau Elga® est appliqué dans le sens inverse de remplissage de façon à ce que les billes se retrouvent en suspension dans le fluide. Le flux est maintenu pendant 20 minutes afin d'éliminer les bulles d'air adsorbées sur les billes. Le flux est ensuite stoppé progressivement, cette opération consiste à redistribuer les particules en fonction de leur taille dans la colonne.

Figure III. 2 : Colonne en verre Omnifit® avant et après remplissage

1.1.1.3. Conditionnement de la résine

La résine est opérationnelle après 1 heure d'équilibration durant laquelle aucun éluant ne circule dans la colonne. Cette étape est suivie par une longue étape de conditionnement qui consiste à faire circuler de la soude à 0,1 M pendant une heure puis de l'acide chlorhydrique, HCl (J. T. Baker®, pro analysis), à 0,1 M pendant 15 minutes [Sullivan et Weber, 2006].

1.1.1.4. Chargement de l'échantillon et protocole d'élution

Avant injection l'extrait de WSOC est acidifié à pH 2, avec une solution d'acide chlorhydrique, pour augmenter par protonation le caractère hydrophobe des espèces. L'échantillon est introduit dans le système HPLC par l'intermédiaire d'une boucle d'injection de 1 mL.

La fraction hydrophile du WSOC est éliminée par une élution de 15 mL d'eau Elga®. Les composés adsorbés sur la résine sont par définition associés à la fraction hydrophobe du WSOC. Les composés adsorbés sur la résine DAX-8 sont élués à l'aide d'une solution de soude (J. T. Baker®, pro analysis) à 0,01 M pendant 15 min.

ANNEXE C.

Analyse de la matière carbonée (EC et OC)

Description de la technique

Nous proposons ici une brève description de la méthode existante au laboratoire, essentiellement basée sur les travaux de thèse de Aymoz [2006]. Les analyses de la matière carbonée particulaire ont été effectuées sur un appareillage Sunset Lab selon une méthode thermo-optique par transmission (figure C.1) décrite par Birch and Cary [1996]. Ces analyses ont été effectuées systématiquement avant celles des espèces ioniques et de WSOC afin de limiter les contaminations potentielles pour la matière organique. Le programme de température est décrit dans Cavalli et al., 2009.

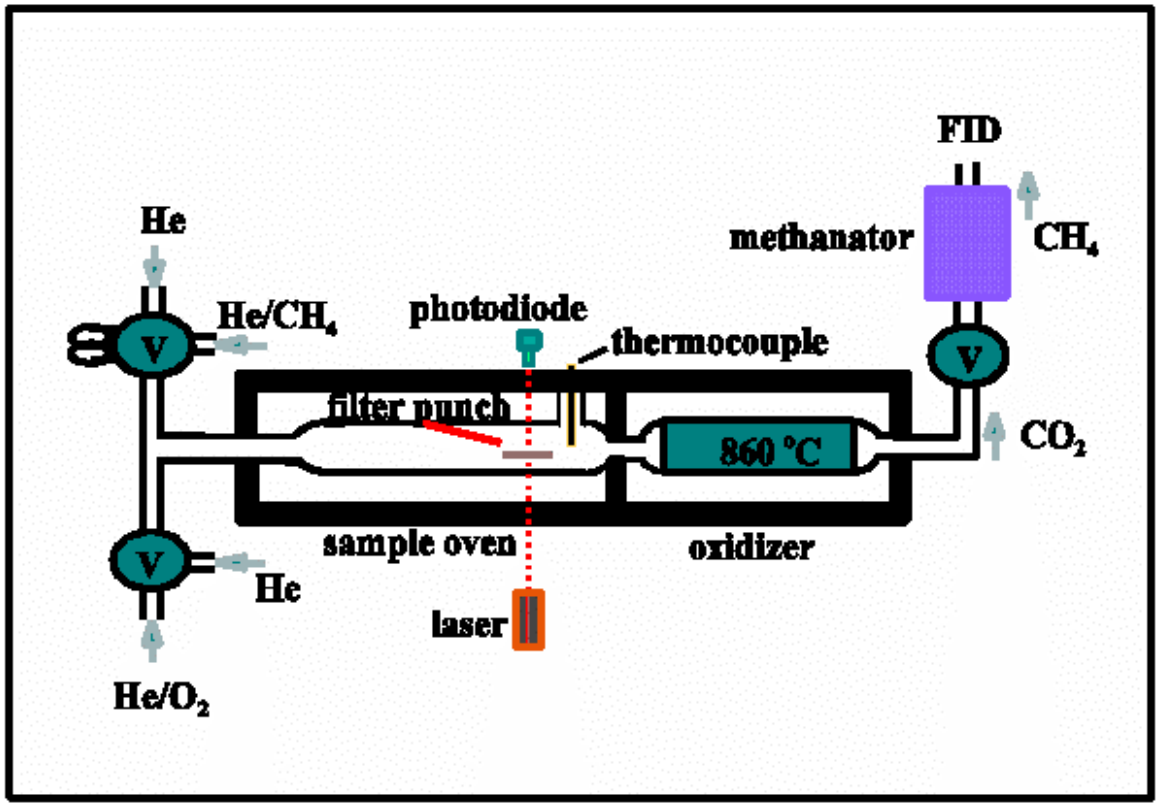


Figure C. 1 : Schéma technique de l'analyseur de carbone.

La méthode permet la détermination des concentrations de carbone sur filtre en distinguant la fraction organique (Organic Carbon, OC) de la fraction élémentaire (Elemental Carbon, EC, ou «carbone suie») à l'aide de paliers de variations thermiques et d'un système de correction de la pyrolyse de OC pendant l'analyse basé sur le suivi de l'opacité du filtre par un Laser He-Ne. En pratique, la fraction de l'échantillon à analyser est introduite dans un four en quartz, puis soumise à 4 paliers de température croissante entre la température ambiante et 870 °C sous atmosphère d'hélium pur (figure C.1). Cette séquence permet la vaporisation des fractions de carbone organique aux caractéristiques différenciées. La matière carbonée vaporisée est directement oxydée en CO2 en passant à travers du dioxyde de manganèse (MnO2) dans un four secondaire, puis réduite dans un troisième four sous forme de méthane (CH4), à travers une brique imprégnée de nickel. La quantité de

méthane produite est mesurée de façon continue avec un détecteur à ionisation de flamme (FID) (figure C.1, pic jaune). La détection FID est beaucoup plus sensible qu'une mesure directe du CO2 par infra-rouge. Le principe du FID est basé sur l'ionisation des molécules combustibles, dans une flamme constituée d'air et d'hydrogène, et en la mesure du courant résultant. En fait, le courant gazeux sortant de la colonne arrive dans une flamme d'hydrogène et d'air où la plupart des composés organiques sont détruits par combustion et produisent des ions capables de conduire l'électricité à travers la flamme. Une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes : une électrode de polarisation (brûleur) et une électrode conductrice qui collecte le courant ionique. On mesure ainsi la quantité d'atomes de carbone présents dans l'échantillon.

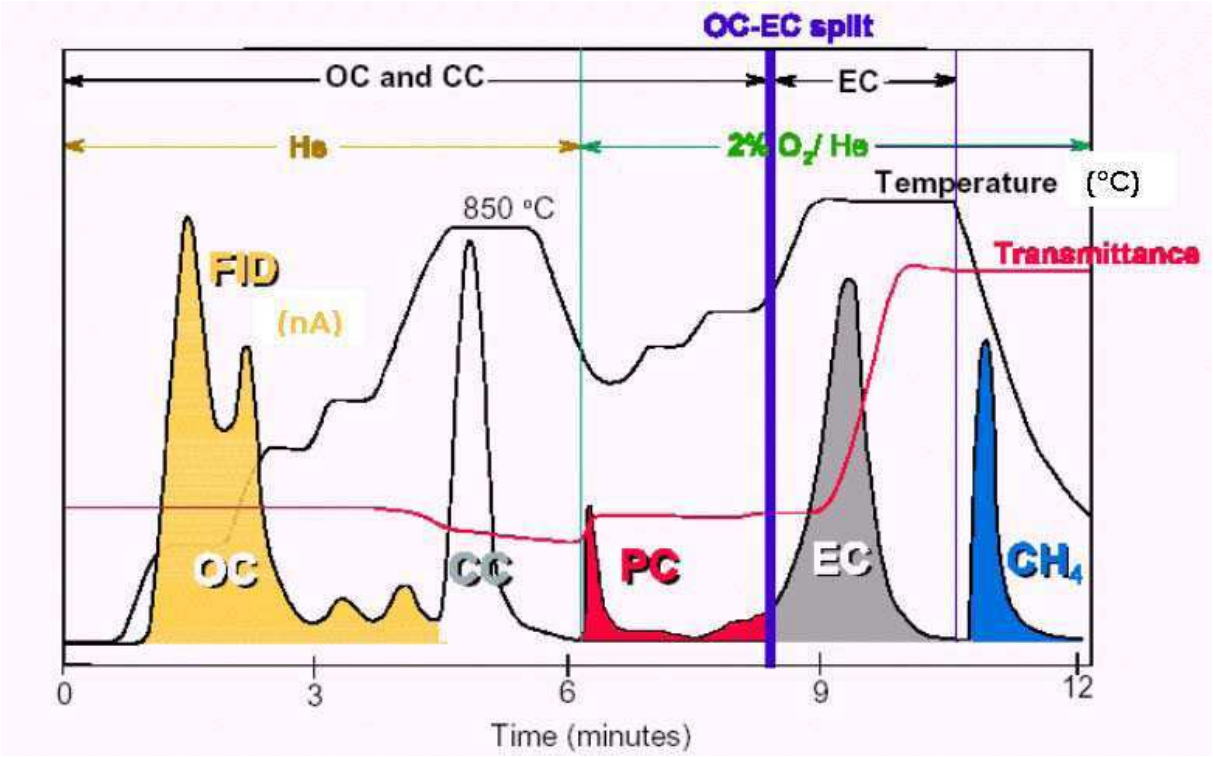


Figure C. 2 : Thermogramme obtenu pour une analyse de fraction aérosol carbonée (à noter que les paliers de température ne correspondent pas à ceux utilisés pour notre étude).

Les carbonates inorganiques (par exemple CaCO3) présents dans l'échantillon sont théoriquement reconnus par le logiciel de traitement du signal, produisant un pic caractéristique (figure C.2, pic blanc). Le flux d'hélium pur est ensuite remplacé par un flux d'hélium à 2% d'oxygène, permettant la combustion du carbone élémentaire en 3 fractions successives, de 600°C jusqu'à 900°C. De même que pour OC, le CO2 produit par la combustion en milieu oxygéné est réduit sous forme de méthane, puis il est mesuré par le même détecteur, FID (figure C.2, pic gris). Une calibration automatique par injection d'une quantité de méthane connue dans le four est réalisée en fin de séquence d'analyse (figure C.2 pic bleu). De plus, l'analyse tous les 5 à 7 échantillons d'un filtre imprégné de 15µl de saccharose (C12H22O11) à 10,7 g/l, soit 67,5 µg de carbone organique, permet de vérifier la stabilité de l'ensemble l'appareillage. L'originalité de la technique, par rapport aux méthodes classiques purement thermiques, repose sur la correction optique des artéfacts liés à la pyrolyse du carbone organique lors des montées successives en température. La correction est déterminée par le

suivi continu de l'atténuation d'un faisceau laser au travers du filtre échantillon, la transmission diminuant de façon proportionnelle à la quantité de carbone pyrolysé (les variations de la transmission liées à la température du four sont aussi prises en compte). La correction appliquée correspond à la quantité de carbone mesurée sous la forme élémentaire dans la zone He+O2, jusqu'au retour à la valeur de transmission initiale de l'échantillon (OCEC split, figure C.2). Cette quantité est attribuée à l'OC. Un paramètre important, outre le programme de température utilisé, est le temps de transit (noté TT) du gaz vecteur entre d'une part le four ou se produit la volatilisation de l'échantillon et la mesure par LASER de la transmittance du filtre, et d'autre part la flamme du détecteur ou la quantité de carbone évaporée du le filtre est mesurée. En effet, la quantité du OC pyrolysé est déterminée par le retour à la valeur initiale du laser, au temps t. Or, la quantité de carbone détectée a cet instant par la FID est celle évaporée au temps t – TT. Il est donc nécessaire de connaître ce temps pour effectuer une correction de pyrolyse dans les conditions voulues. Notons enfin que ce temps de transit peut être réglé a posteriori, et un retraitement des données avec des TT différents est possible.

Analyse des espèces ioniques

L'analyse de la fraction ionique particulaire se fait par chromatographie ionique en phase aqueuse. Les échantillons sont préparés sous hotte à flux laminaire. Nous proposons ici une brève description de la méthode existante au laboratoire basée sur les travaux de thèse de Aymoz [2006].

L'analyse de la fraction ionique des aérosols a été réalisée avec des chromatographes Dionex DX100 (analyse des cations) et DX500 (analyse des anions). La chromatographie ionique est une technique ultra sensible reposant sur la séparation de différentes espèces ioniques en solution aqueuse sur une résine échangeuse d'ions, suivie d'une quantification par détection conductimétrique de ces espèces.

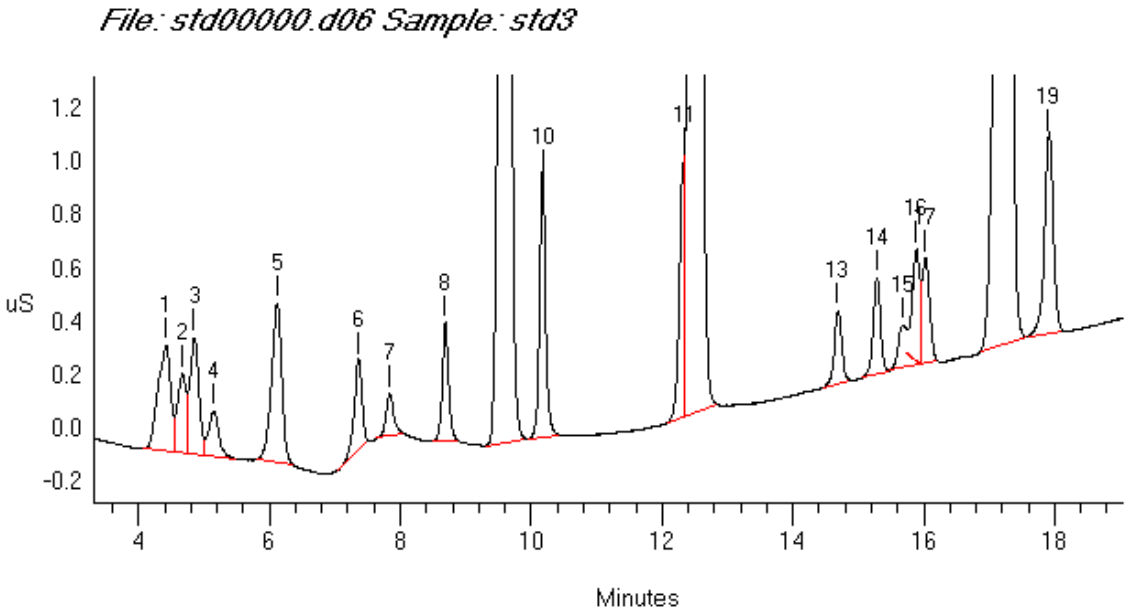


Figure C. 4 : Chromatogramme d'une solution standard d'anions selon la méthode décrite ci-dessus [Aymoz, 2006].

Les numéros des pics caractéristiques de chacune des espèces se réfèrent au tableau C.4. Les concentrations sont de 30ppb (ng/g) pour toutes les espèces (sauf Cl^-, NO_3^- et SO_4^{2-} à 500ppb).

Tableau C. 1 Liste des composés analysables par chromatographie Ionique.

N°	Nom	Abréviation	Formule
1	fluor	F	F^-
2	acétate	Ace	CH_3COO^-
3	glycolate	Gly	$HOCH_2COO^-$
4	propionate	Pp	$CH_3CH_2COO^-$
5	formate	For	$HCOO^-$
6	méthanesulfonate	MSA	$CH_3SO_3^-$
7	valérate	Val	$CH_3(CH_2)_3COO^-$
8	glyoxylate	Glyo	$HCOCOO^-$
9	chlorure	Cl	Cl^-
10	nitrite	NO2	NO^{2-}
11	bromure	Br	Br^-
12	nitrate	NO3	NO^{3-}
13	glutarate	Glu	$(CH_2)_3C_2O_4^{2-}$
14	malate	Mali	$CH_2CH(OH)C_2O_4^{2-}$
15	carbonate		CO_3^{2-}
16	malonate	Malo	$CH_2C_2O_4^{2-}$
17	tartarate	Tart	$(CH(OH))_2C_2O_4^{2-}$
18	sulfate	SO4	SO_4^{2-}
19	oxalate	Ox	$C_2O_4^{2-}$

L'échantillon est filtré lors de son injection dans le chromatographe à l'aide d'une seringue et d'un pré-filtre (Acrodisk 0,2 µm), soigneusement rincés préalablement avant chaque utilisation. La phase mobile (échantillon emmené par un éluent) passe dans la colonne de séparation contenant la phase stationnaire (résine contenue dans la colonne de séparation). Chaque espèce ionique contenue dans l'échantillon interagit avec les sites actifs de la résine, et se trouve plus ou moins retenue selon son affinité avec ceux-ci. Le temps mis par chaque ion pour traverser la colonne (temps de rétention) est une caractéristique de l'ion par rapport à la phase stationnaire et à la concentration de l'éluent utilisé. En sortie de colonne, la phase mobile traverse une colonne à micromembrane de suppression, permettant, par réaction acide base ou électrolyse, de diminuer la forte conductivité de l'éluent et ainsi d'abaisser la valeur du bruit de fond de conductivité. En sortie de colonnes, le passage des ions en fonction du temps est ensuite détecté par une cellule conductimétrique. Un logiciel de pilotage (Peaknet, commercialisé par Dionex) permet d'enregistrer les chromatogrammes (l'évolution de la conductivité en fonction du temps, figure C.5), et de calculer l'aire de chacun des pics des espèces, proportionnelle à la concentration.

L'appareil utilisé pour l'analyse des cations (Na^+, $NH4^+$, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}) est un Dionex 100, équipé avec une colonne CS12 fonctionnant en mode isocratique (la concentration de l'éluent est constante au cours de l'analyse), le volume de la boucle d'injection est de 700µL. La méthode mise au point pour l'analyse des aérosols est de 15 min. L'éluent est de l'acide méthane-sulfonique (MSA) de concentration 15 mM. La colonne de suppression est une CSRS (Cation Self Regeneration System) fonctionnant sur le principe d'une neutralisation électrochimique de l'éluent. L'appareil utilisé pour l'analyse des anions est un Dionex 500 équipé avec une colonne AS11, fonctionnant avec des gradients de concentrations d'éluent. Pour ce type d'analyse, l'utilisation d'un éluent de plus en plus concentré permet la séparation d'espèces aux propriétés très différentes vis à vis des équilibres entre la phase stationnaire et la phase mobile. Ainsi, l'augmentation progressive de la force ionique de l'éluent permet l'élution d'espèces très retenues par la colonne (comme l'ion oxalate), tout en permettant une bonne séparation initiale des ions faiblement retenus. L'éluent utilisé est un mélange quaternaire de solutions de soude à faible (2,5 mM) et forte (100 mM) concentrations, de méthanol et d'eau MilliQ, dont les proportions varient au cours de l'analyse. L'intérêt du méthanol pour ce type d'analyse réside dans sa capacité (par adsorption sur la résine) à faire varier les volumes respectifs des phases mobiles et fixes. Le méthanol est utilisé en mélange avec 10 % d'eau MilliQ afin d'éviter des réactions exothermiques produisant des dégazages directement dans la colonne lors de l'analyse. La neutralisation de l'éluent est réalisée avec une solution d'acide sulfurique. Le volume de la boucle d'injection est aussi de 700µL. Le temps d'analyse pour la méthode mise au point pour l'analyse des aérosols est de 22 min et permet la séparation d'une grande variété d'espèces (voir figure C.4 et tableau C.2). Pour déterminer les concentrations des espèces dans les échantillons, il est nécessaire de réaliser un étalonnage. Des solutions étalons sont préparées et analysées pour chaque journée d'analyse. Les chromatogrammes obtenus servent de références pour les temps de rétentions (identification des pics) et les aires de chaque pic (correspondant aux concentrations connues des espèces de la solution standard). Les solutions étalons sont préparées sous hotte à flux laminaire par dilution et mélange de solutions mères à 1000ppm de chaque espèce connue. Les concentrations de ces solutions sont choisies de manière à couvrir les gammes de concentration rencontrées dans les aérosols.

Analyse du carbone organique soluble *Modèle 700 TOC (OI Analytical)*

Analyse du WSOC

Pour analyser la fraction de carbone soluble présent dans nos échantillons, nous avons utilisé un analyseur commercial de Carbone Organique Total, Modèle 700 TOC (OI Analytical). La méthode utilisée est une variante de la méthode chimique de Menzel et Vaccaro (1964). Elle est basée sur le principe de l'oxydation chimique de l'échantillon et détection du CO_2 par infra-rouge. Des tests complets sur les concentrations et les volumes des réactifs ont été réalisés par Pertuisot (1997), qui ont montré une bonne adéquation de ces concentrations pour des échantillons d'aérosol. Le mode de fonctionnement de l'appareil dans les conditions standard est décrit ci-dessous.

Les réactifs

Cet appareil utilise deux réactifs pour les différentes phases de l'expérience : un oxydant, du persulfate de sodium à 100 g/l et un acide (acide phosphorique dilué à 5 % en volume). D'après des études précédentes [Wilson, 1961 ; Pertuisot, 1997], le persulfate est considéré comme l'oxydant le plus adapté et qui permettait d'obtenir les résultats les plus sûrs pour des échantillons atmosphériques. Les réactifs doivent être purgés par l'hélium (pression de 3 bars) pendant environ 30 minutes avant de lancer des analyses. Ces réactifs sont introduits en excès dans les échantillons pour pouvoir être sûr de détecter tout le TIC et le TOC présents.

L'échantillon est injecté de façon automatique à l'aide d'une pompe dans une boucle de 740 µl. Ces 10 ml d'échantillon présents dans la boucle sont ensuite injectés dans le réacteur chauffé à 100°C. 200 µl d'acide phosphorique à 5 % en volume sont introduits dans le réacteur entraînant une acidification de l'échantillon (pH = 2,2) qui transforme le carbone inorganique en CO_2. Durant deux minutes et demie, l'échantillon est soumis à un bullage d'hélium à 80 ml/min afin d'éliminer de l'échantillon tout le CO_2 qui s'est formé à partir des carbonates : c'est le Carbone Inorganique Total (TIC). Ce gaz est entraîné jusqu'à un piège à CO_2 maintenu à 25°C, qui concentre le gaz. A la fin du dégazage, le piège est rapidement chauffé à 200°C, désorbant ainsi le CO_2 dirigé par le flux d'hélium vers le détecteur infra-rouge. La réponse du détecteur est proportionnelle à la quantité de carbone présent dans l'échantillon. Alors que le carbone inorganique est en phase de détection, 1 ml de persulfate de sodium à 100 g/l est injecté dans le réacteur (à 100°C) afin d'oxyder le carbone organique en CO_2 et mesurer ensuit le Carbone Organique Total (TOC). La durée d'analyse standard d'un échantillon est donc de 8 minutes.

En fin d'analyse, l'appareil donne deux mesures (en mV) pour le TIC et le TOC. Dans notre cas, la conversion de la tension de sortie du TOC en masse de carbone (µgC) se fait par l'intermédiaire d'un étalonnage préalable à l'aide de saccharose.

Analyse de la fraction HULIS

Influence de la température pour la réaction

L'influence de la température a été testée lors de l'analyse du standard en faisant varier la température entre 80°C et 130°C, la température recommandée par le constructeur étant 100°C. Nous constatons qu'à partir de 100°C jusqu'à 120°C, l'oxydation est efficace pour le standard humique et le sucrose. N'observant aucune variation notable en augmentant la température jusqu'à 120°C, nous avons décidé de travailler à 100°C. LeB Williams [1969] a montré qu'entre 80 et 130°C, 100°C était la température pour laquelle l'oxydation était maximale.

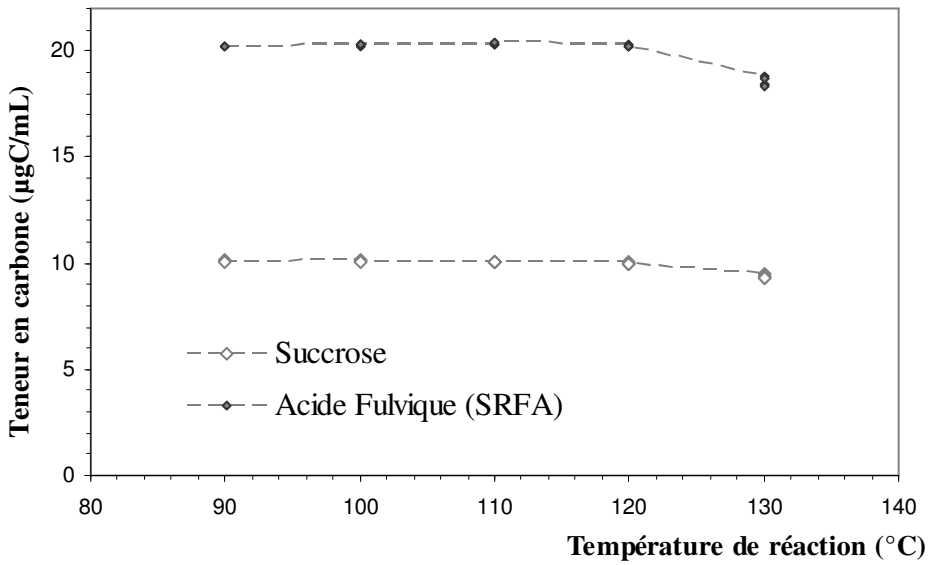


Figure C. 4. : Variation des concentrations mesurées en TOC en fonction de la température.

Rendement d'oxydation des substances humiques

L'efficacité de l'oxydation dépend de plusieurs paramètres tels que la température d'oxydation, le volume d'oxydant, le temps de réaction mais également de la matière à oxyder. La fraction HULIS de part sa structure aromatique est susceptible de présenter un caractère plutôt réfractaire à l'oxydation chimique. Pour estimer si la réaction d'oxydation est un facteur limitant pour la quantification des HULIS, nous avons tout d'abord basé notre étude sur l'oxydation des substances humiques. Une solution standard d'acides humiques et une solution d'acides fulviques de concentration connue sont quantifiées à l'aide d'un Sunset lab et de l'analyseur de TOC.

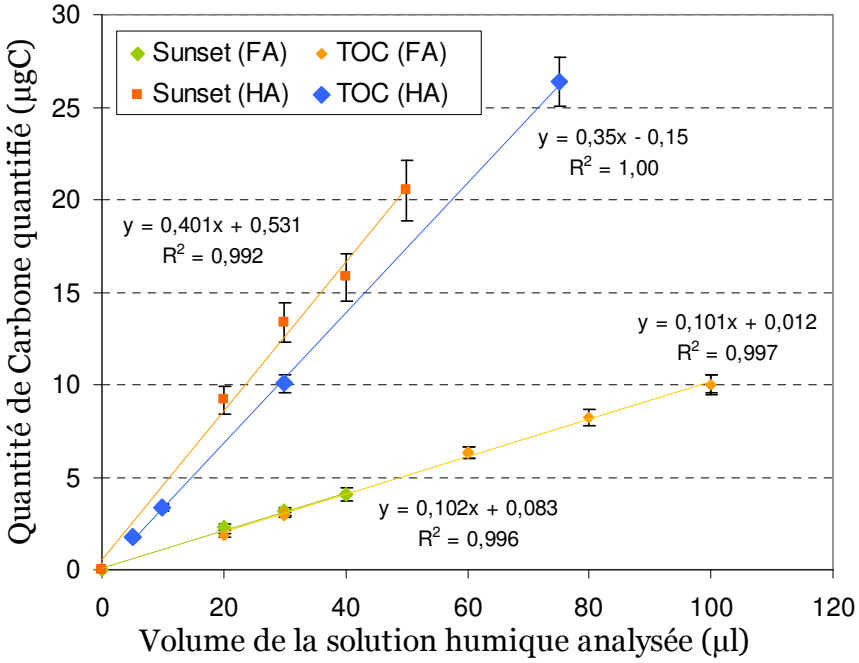


Figure C. 5. : Quantification des standards humiques (FA : acides fulviques et HA : acides humiques) avec le TOC et le sunset lab.

L'analyseur de TOC et le Sunset lab utilisés quantifient de façon optimale les acides fulviques. En revanche pour les substances humiques seul l'analyseur TOC n'oxydent pas la totalité de la matière organique. Les HULIS sont susceptibles de ressembler davantage aux acides fulviques qu'aux substances humiques (beaucoup plus réfractaires) [Graber et Rudich, 2006] ainsi nous pouvons considérer que les HULIS sont totalement oxydés par le TOC analyseur.

Volume d'échantillon introduit.

L'extrait récupéré suite à une extraction sur DEAE on collecte 2 ml que l'on dilue d'un facteur 2 ce qui permet d'obtenir 4 ml de solution on peut ainsi analyser 2 fois l'échantillon (16 min équivalent à la durée d'un run). Pour le protocole Sax + C18, on collecte un volume de 1.4 mL. Les boucles vendues avec le TOC de 10 et 2.5 ml sont trop grandes pour une quantification optimale. Puisque nous avons un volume d'échantillon faible et que l'on souhaite répéter la mesure la fabrication d'une boucle d'injection plus faible est indispensable. Dans ce sens une boucle d'injection de 740 µL est conçue. Les valeurs présentées sont soustraites de la valeur du blanc de TOC dans les mêmes conditions opératoires obtenue sans injection d'eau pure. Le facteur de correction de 0.053 est équivalent à celui obtenu par Pertuisot [1997] avec des boucles d'injections de 2.5 mL et de 10 mL, l'utilisation de cette boucle d'injection est viable dans les conditions standard.

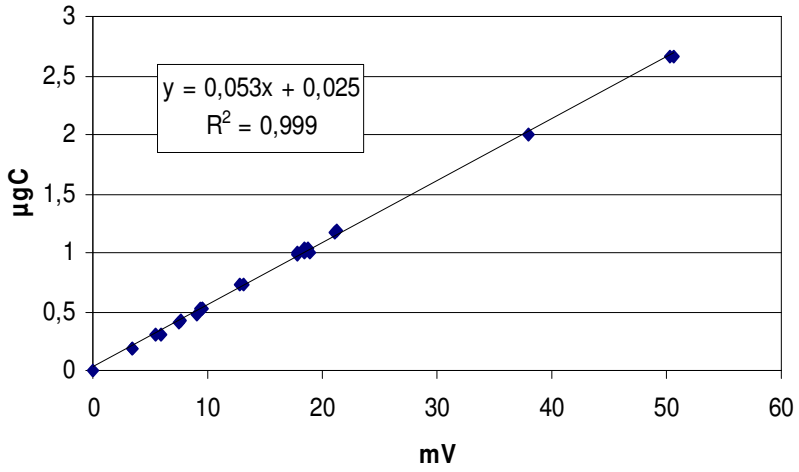


Figure C. 5. : Détermination du facteur de correction pour le TOC

Quantification en milieu salin.

Le volume standard d'oxydant (100g/l de persulfate de potassium) est de 1mL quelque soit le volume injecté. L'équation d'oxydation de l'étalon, l'anhydride phtalique est :

$$C_6H_4(CO)_2O + 13\ H_2O + 15\ S_2O_8^{2-} \rightarrow 8\ CO_2 + 30\ H^+ + 30\ SO_4^{2-}$$

Dans les conditions standard le volume d'oxydant est en large excès. Dans des conditions classiques le volume d'oxydant de 1 mL est suffisant pour la quantification du standard SRFA, fait affirmé par la comparaison des résultats obtenus lors de variation des volumes d'oxydant injectés dans le réacteur (résultats non montrés). En revanche la présence d'ion chlorure peut être gênante car il entre en compétition avec le carbone organique dans la réaction d'oxydation (Wangersky et al. 1993). Les extraits obtenus lors de l'utilisation du protocole de la DEAE sont fortement concentrés en sel,

dans ce sens le volume d'oxydant doit être adapté afin d'assurer l'oxydation totale de la matière organique. La figure C.6 présentent les résultats obtenus pour des volumes d'oxydant de 1 à 6mL et pour une solution saline de 1M (correspondant à la force ionique de l'extrait). La quantification optimale est observée pour un apport d'oxydant d'un volume de 6 mL. Les extraits recueillis sont dilués d'un facteur 2 les échantillons collectés ce qui permet d'envoyer moins de chlorure dans le réacteur et de pouvoir analyser une gamme plus large de concentration (au moins jusqu'à 8 ppm).

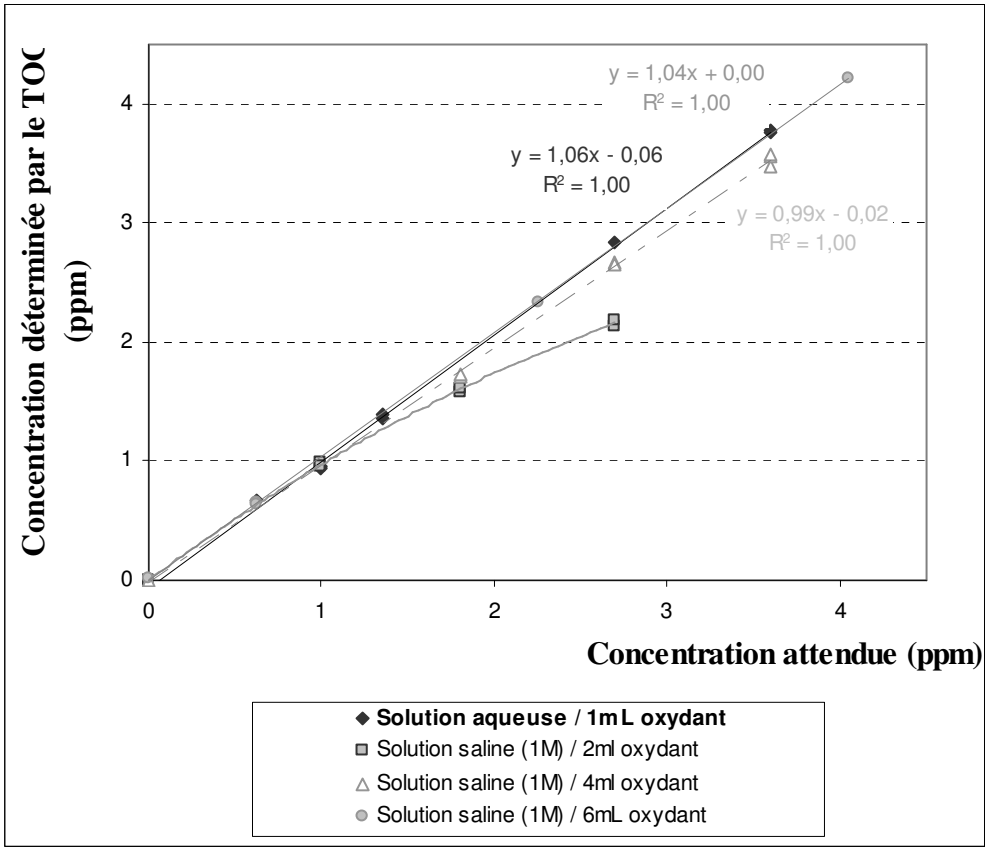


Figure C. 6. : Détermination du volume d'oxydant nécessaire pour l'oxydation totale du standard SRFA en milieu fortement salin (1M de NaCl)

Influence du temps de purge (soude) et volume acide

Les fractions collectées lors des deux manipulations (C18 + SAX ; DEAE) sont à pH basique, il faut donc s'assurer de neutraliser la soude (ou ammoniaque), de baisser le pH à 3 et d'acidifier les carbonates. 600µL sont nécessaire lors de la quantification des fractions recueillies pour ces deux protocoles.

Analyse du carbone organique soluble *Modèle Shimadzu*

Analyse du WSOC

La méthode NPOC est utilisée. L'extrait est prélevé via un tube en téflon et placé dans une seringue. Le volume d'échantillon prélevé est de 2 mL. L'addition d'acide (4% 2M HCl) et le bullage à

l'hélium (1,5min) est effectuée dans la seringue. A la suite de cette étape la totalité du carbone inorganique a été transformée en dioxyde de carbone et éliminée de la solution. Après l'étape de bullage 50 µL de l'échantillon est injecté dans le four à une température de 680°C où la matière carbonée subit une oxydation catalytique. Le CO2 émis est ensuite quantifié par un détecteur infrarouge non dispersif. Chaque échantillon est analysé 3 fois la première prise étant considérée comme étape de lavage des tuyaux. Le temps d'analyse pour un échantillon est d'environ 15 minutes. Les échantillons sont analysés du moins concentrés au plus concentrés en se basant sur les concentrations de OC quantifiées préalablement. La répétitivité des mesures est de 8% sur des standards de saccharose à 5 et 8ppm (gamme de concentration de WSOC étudiée).

Analyse des HULIS

Pour l'analyse des HULIS extrait, l'acide ajouté (10% 2M HCl) et le bullage à l'hélium (1,5min) permet d'acidifier l'extrait recueilli initialement basique et d'éliminer le carbone inorganique. Chaque extrait est dilué d'un facteur deux et analysé deux fois lorsque la quantification d'HULIS le permet. La concentration en sel n'inhibe pas l'efficacité d'oxydation dans ce cas.

Extraction des filtres atmosphériques

Un poinçon rectangulaire d'une superficie de 1.5 cm^2 est préalablement prélevé sur les filtres pour être directement analysé par le Sunset. En fonction de la valeur de OC préalablement quantifiée, une surface comprise entre 3 et 11.33 cm^2 est ensuite ponctionnée à l'aide du même poinçon évoqué précédemment ou d'un poinçon circulaire de 38 mm de diamètre. Le prélèvement se fait à 2 mm de la partie extérieure du filtre non impactée. Les filtres doivent être extraits afin de mettre en solution la fraction ionique et les composés organiques solubles (dont les HULIS$_{WS}$) initialement sous forme particulaire. Pour une meilleure représentativité les différentes analyses sont effectuées sur le même extrait.

La partie du filtre prélevée est ensuite extraite dans un volume compris entre 9 et 12 mL d'eau Elaga® sous agitation constante pendant une durée de 20 minutes avant analyse. Après agitation le filtrat est directement épurer à l'aide de filtre Acrodisk (Pall Gelmann®, porosité de 0.22 µm) afin de retenir toutes les particules en suspension notamment celles provenant de la dégradation du filtre atmosphérique. L'extrait obtenu est conservé à une température de -4°C avant d'être analysé par les différentes techniques. L'étude de la fraction HULIS$_T$ est menée sur le filtrat obtenu après extraction du filtre atmosphérique dans une solution basique (0.1 M de NaOH).

Durée d'extraction

La méthode DEAE étant la plus précise et la plus reproductible (Chapitre 3), nous avons utilisé cette méthode pour étudier les conditions optimums d'extraction pour la détermination des HULIS$_{WS}$ et des HULIS$_T$. La mise en solution des espèces par ultrasons est communément utilisée. L'extraction des HULIS par les ultrasons a été étudiée pour les deux types de fractions. La quantification des HULIS a été effectuée pour les analyses suivantes à l'aide du TOC 700.

La solubilisation des HULISWS est relativement bonne et rapide, avec un rendement de solubilisation d'environ 75% avec un temps de séjour bref dans l'eau et sans agitation ultrasonique. Au bout de 15min de sonication, la fraction HULISWS solubilisée équivaut à celle obtenue au bout de 2 heures. En revanche l'extraction aux ultrasons perturbe la teneur en NH_4^+ de l'échantillon. Nous avons observé qu'une extraction dans l'eau sous agitation constante pendant 20 min nous permet de solubiliser la même quantité d'HULISWS que par sonication (résultat non présenté sur la figure C.3). L'analyse de la fraction ionique et des HULISWS à partir d'un même filtrat est donc possible et sera privilégiée. En revanche une sonication d'une heure est nécessaire pour l'étude de la fraction HULIST extrait à la soude. L'échantillon est régulièrement agité à la main.

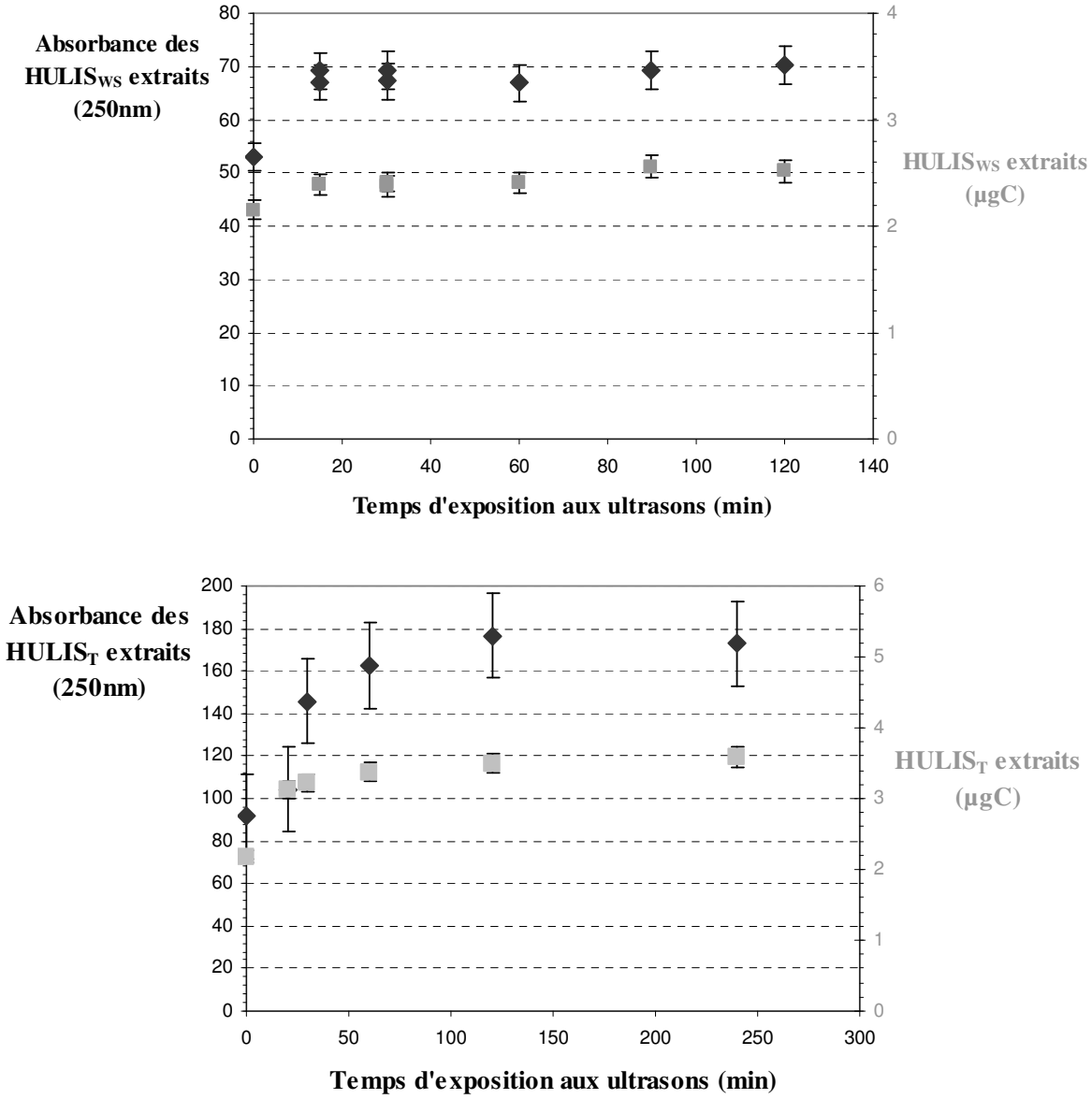


Figure C. 7 : Optimisation de la durée d'extraction du filtre atmosphérique pour l'analyse des HULIS.

Un test de répétitivité de la manipulation de mise en solution des HULISWS et des HULIST a été effectué dans chaque cas à partir de 8 tests strictement identiques (Tableau C.2). Pour chaque extrait 1 poinçon de 3 cm^2 de diamètre a été ponctionné à partir d'un même filtre atmosphérique. Pour extraire

la fraction HULISWS le filtre est mis en solution dans 12 mL d'eau Elga® sous agitation constante pendant 30 min. Pour la fraction HULIST, le filtre prélevé est immergé dans 12 mL d'une solution de soude (0.1M) et soniqué durant une heure avec une agitation manuelle régulière. La mesure en TOC et les valeurs d'absorbance mesurées à différentes longueurs d'onde témoignent de la bonne répétitivité de la manipulation (pas de contaminations), et aussi que la répartition de la matière carbonée sur les filtres est suffisamment homogène.

Tableau C. 2 Test de répétitivité.

	HULISWS		HULIST	
	UV (250 nm)	TOC	UV (250 nm)	TOC
Répétitivité	4.2 %	3.6 %	5.2 %	3.8 %

ANNEXE D.

Atmos. Chem. Phys., 9, 5949–5962, 2009
www.atmos-chem-phys.net/9/5949/2009/
© Author(s) 2009. This work is distributed under
the Creative Commons Attribution 3.0 License.

Atmospheric Chemistry and Physics

Comparison of analytical methods for Humic Like Substances (HULIS) measurements in atmospheric particles

C. Baduel[1], **D. Voisin**[1], **and J. L. Jaffrezo**[1]

[1]Université Joseph Fourier – Grenoble 1/CNRS – INSU, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, Rue Molière, BP 96, 38 402 St. Martin d'Hères, France

Received: 29 December 2008 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 11 March 2009
Revised: 8 July 2009 – Accepted: 19 July 2009 – Published: 19 August 2009

Abstract. Humic-Like Substances (HULIS) are a major contributor to the organic carbon in atmospheric aerosol. It would be necessary to standardize an analytical method that could be easily and routinely used for HULIS measurements. We present one of the first comparisons of two of the main methods in use to extract HULIS, using I) a weak anion exchanger (DEAE) and II) the combination of two separation steps, one according to polarity (on C_{18}) and the second according to acidity (with a strong anion exchanger SAX). The quantification is performed with a TOC analyzer, complemented by an investigation of the chemical structure of the extracted fractions by UV-Visible spectroscopy. The analytical performances of each method are determined and compared for humic substances standards. These methods are further applied to determine the water extractable HULIS ($HULIS_{WS}$) and the 0.1 M NaOH alkaline extractable HULIS ($HULIS_T$) in atmospheric aerosol collected in an Alpine Valley during winter time. This comparison, although on a limited batch of samples shows that the simpler DEAE isolation procedure leads to higher recoveries and better reproducibility than the C18-SAX procedure, and might therefore be preferable.

1 Introduction

The organic fraction represents an important part of atmospheric aerosols, both from a mass point of view with up to 50% in total mass (Putaud et al., 2004; Pio et al., 2007) and also because it can largely influence physical and chemical properties of particles. Further, the organic fraction can modify the impact of aerosol on the radiative properties of the atmosphere (Kanakidou et al., 2005; Fuzzi et al., 2006) and on human health (Mauderly and Chow, 2008). The chemical nature of the vast majority of compounds representing the particulate organic matter (POM) remains unknown, with only 10–20% by mass being resolved at a molecular level (Puxbaum et al., 2000). It was recently shown that macromolecular species are important contributors to the unresolved mass of POM, comprising between 10–30% by mass in marine, rural and tropospheric aerosol (Feczko et al., 2007). This significant fraction is commonly referred to as HULIS (HUmic LIke Substances), because of its physical and chemical similarities with terrestrial and aquatic humic and fulvic acids (Graber and Rudich, 2006, and references therein).

Like humic substances, HULIS can be defined into two major components on the basis of their solubility, namely Water Soluble and Total (WS and T) HULIS. $HULIS_{WS}$ comprise organic substances of moderate molecular mass that are soluble in pure water, whereas $HULIS_T$ also includes higher molecular mass substances only soluble in alkaline media (pH=13, e.g. in 0.1 M NaOH, following conventional humic substances extraction procedure for soil samples). By definition $HULIS_T$ can be directly extracted with 0.1 M NaOH.

It is proposed that $HULIS_{WS}$ represents an important fraction of the Water Soluble Organic Carbon (WSOC) mass, up to 30–50% in rural (Havers et al., 1998; Zappoli et al., 1999; Facchini et al., 1999; Decesari et al., 2001; Kiss et al., 2002), urban (Sullivan and Weber, 2006a, b; Krivácsy et al., 2008; Salma et al., 2008), marine (Cavalli et al., 2004), and biomass-burning aerosol (Mayol-Bracero et al., 2002; Decesari et al., 2006). A large effort is recently directed toward the understanding of WSOC, which presents several specific interests for the study of the physical properties of atmospheric particles and their interactions with clouds. It has been shown that $HULIS_{WS}$ may affect aerosol properties such as their light absorption (Hoffer et al., 2006; Dinar et al., 2008) and hygroscopicity (Gysel et al., 2004; Badger et

Correspondence to: D. Voisin
(voisin@lgge.obs.ujf-grenoble.fr)

al., 2006; Dinar et al., 2006; Mircea et al., 2005). Therefore, the nature and the abundance of $HULIS_{WS}$ compounds can significantly influence the cloud condensation ability and thus have a climatic indirect effect.

The isolation or extraction of HULIS from atmospheric particles is currently performed with several techniques that are often adapted from previous research on terrestrial humic substances (Janos, 2003). Solid-phase extraction, as well as reversed phase, ion exchange, and size-exclusion chromatography have been employed for HULIS separation. These various chromatographic methods fractionate organic compounds on the basis of their molecular weight (Krivácsy et al., 2000; Andracchio et al., 2002; Sullivan and Weber, 2006b), of their polarity (Varga et al., 2001; Andracchio et al., 2002; Duarte and Duarte, 2005; Sullivan and Weber, 2006a), of their acidity (Havers et al., 1998; Decesari et al., 2000), or the combination of these two last properties (Limbeck et al., 2005). A synthesis recently proposed by Graber and Rudich (2006), describes the advantages and limitations of all these methods. Ultimately, it is however expected that these different methods will extract different compounds with chemical properties dependent on the isolation method itself. There is currently a lack of a unified approach leading to a common operational definition for HULIS in the field of aerosol science. Further, it is difficult to evaluate if the different protocols in use quantify a comparable fraction of POM, because inter-comparisons have never been conducted. Lukács et al. (2007) proposed the first comparison of the concentration of macromolecular compounds extracted according to a method used by Fezcko et al. (2007) and a second method used by Varga et al. (2001). The latter method isolates more compounds than HULIS, and this fraction characterized as light absorbing organic matter is referred to as "brown carbon" by Andreae and Gelencsér (2006).

With the goal to help in the standardization of extraction and quantification methods for atmospheric HULIS, this paper presents a first quantitative comparison of two of the main methods in use. The first one is a single step separation technique using the weak anion exchanger resin DEAE cellulose, while the second one is a two step protocol with separations performed on hydrophobic C_{18} followed by anion exchanger columns. These two methods are compared in order to determine their analytical performances (such as extraction yield and selectivity).They are further applied on a set of atmospheric samples obtained during winter time in an Alpine urban site in order to show their differences. This limited comparison comes as a complement to other studies describing extensive tests on other popular extraction methods for example on XAD8 resins as described by Sullivan and Weber (2006a).

2 Experimental section

2.1 Isolation of total and water soluble HULIS

As carbon quantification in the extract seems to be the only unequivocal determination method for HULIS, we focus on methods where final HULIS extracts are not eluted with carbon containing solvents, thus allowing a direct determination of HULIS carbon. Such methods are not so common, as many (Varga et al., 2001; Duarte and Duarte, 2005; Decesari et al., 2000, 2005) use either organic solvents or ammonium carbonate as eluents. Isolation in one step by anions exchange resins exploits the fact that humic solutions possess an acidic character. The material mainly used in humic research is the DEAE cellulose (Peuravuori et al., 2005) which is a weak anion exchanger with tertiary amine functional groups bounded to a hydrophilic matrix. This technique was adapted to atmospheric research by Havers et al. (1998) to isolate the Total HULIS fraction. Decesari et al. (2000) improved this method using chromatography on a DEAE TSK gel to split the WSOC into three classes of compounds: neutral and basic compounds, mono- and di-carboxylic acids, and polyacids. The advantage of using a DEAE resin is the significant recovery of organic matter (Peuravuori et al., 2005), the ability to inject sample without preacidification, and the possibility to split the water soluble compounds into different chemical classes with only one extraction step. The drawback is that compounds on DEAE cellulose elute only with high ionic strength solutions, introducing potential interferences for the quantification or physico-chemical characterization of HULIS in the extract.

Limbeck et al. (2005) proposed a more complex method to isolate the HULIS fraction in aerosol samples based on the protocol proposed by Varga et al. (2001). This method includes two separation steps, the first one using polar interactions on a C_{18} resin, the second one using the acidic nature of HULIS to separate them on a SAX strong anion exchanger. Combining those two different separation mechanisms provides high selectivity towards HULIS, which is the major advantage of this protocol.

These two methods together cover approximately half of the current work about HULIS quantification (Decesari et al., 2000; Varga et al., 2001; Duarte and Duarte, 2005; Limbeck et al., 2005; Sullivan and Weber, 2006a) and have been applied to a great variety of atmospheric samples. They dominate in terms of simplicity, selectivity, and redundancy in the literature. They were tested in our laboratory for comparison of their results for $HULIS_{WS}$ and $HULIS_{T}$.

2.1.1 DEAE resin

We implemented at Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement the protocol proposed by Havers et al. (1998). The Total or Water Soluble fractions obtained from aerosol samples (see Sect. 2.5) are passed through the DEAE column (GE Healthcare ®, HiTrap™ DEAE FF, 0.7 cm ID×2.5 cm length) without any pre-treatment. After this concentration step, the organic matter adsorbed is washed with 6 mL of organic free water (Elgastat®) to remove neutral components and hydrophobic bases. Then, mono- and di-acids together with some anionic inorganic species retained in the resin are eluted with 12 mL of a 0.04 M NaOH solution (J.T.Baker®, pro analysis). Finally, the polycharged compounds (the HULIS) are quickly eluted in a single broad peak using 4 mL of a high ionic strength solution of NaCl 1 M (Normapur®). All flow rates are set at 1.0 mL min^{-1}. This last fraction is collected for carbon quantification (see Sect. 2.2).

2.1.2 C_{18}+SAX resins

The methodology of the whole isolation procedure was published by Limbeck et al. (2005) and was implemented at LGGE. In summary, the first solid phase extraction step is performed on a C_{18} SPE column (IST, 221-0020-H) (1 cm ID, length 6.0 mm). The filtered liquid extract obtained from aerosol samples is adjusted to pH 3 with a solution of HNO_3 (Merck®, 65%, pro analysis) and passed through the sorbent column. Then, 1 mL of water is used to remove inorganic and organic compounds not retained on the sorbent. The adsorbed fraction is further eluted with 400 μL of methanol (J. T. Baker®, MOS Grade). This last extract is diluted with water and acidified with HNO_3 to obtain 2.8 mL of solution at pH=3. To limit interferences with methanol during the second separation step, only 1 mL of this solution is injected through the SAX adsorbent (Isolute SAX, IST 500-0020-H) contained in a Teflon® micro column (1.0 mm ID, length 15.0 mm). After this concentration step, the column is washed at a flow rate of 0.6 mL min^{-1} with 2.4 mL of water, to remove neutral compounds. The HULIS fraction is further eluted from the resin at a flow rate of 0.6 mL min^{-1} with 3.6 mL of a solution of NH_4OH (0.05 M) (Sigma-Aldrich®, ACS reagent).

2.2 Isolation of total and water soluble HULIS

Two different types of detectors are used in the literature for the quantification and the characterization of the HULIS fraction, namely direct carbon measurements with TOC analyzers, and spectroscopic methods. Quantification of humic substances has been mainly approached by UV spectroscopic methods, owing to their simplicity and rapidity. In the field of aquatic research on humic substances, various wavelengths had shown important correlation between absorbance and carbon concentrations measured with TOC analyzers, i.e. 250, 254, 285, 330, and 350 nm (Hautala et al., 2000). For the accurate calibration needed for the quantification, UV-Visible spectroscopy requires standard compounds with optical properties identical to that of the samples. The absorbance of humic substances is related to the presence of conjugated double bonds (conjugated systems, aromatic rings) as well as functional groups like ketones, amines, or nitrated derivatives. Absorbance of such samples increases with pH, aromaticity, total carbon content, and molecular weight (Chen et al., 1977). However, characteristics of HULIS may largely differ from that of humic substances, generally showing a smaller average molecular weight and lower aromatic moiety content (Graber and Rudich, 2006). Hence, because exact standard compounds do not exist for HULIS (see Sect. 2.3), the calibration performed with UV spectroscopy using humic and/or fulvic acids as reference compounds can introduce large errors for the quantitative determination of HULIS concentrations. Finally, the direct quantification of carbon content with TOC analyzers is much preferred and will be used in this study. Yet, as spectroscopy can provide useful information on the chemical structure of HULIS, UV-Vis spectra are acquired during the separation procedure. It should be noted that quantification with TOC methods requires that the oxidation of HULIS is complete during the analytical step. We implemented both methods for the quantification and characterization of HULIS. UV-Vis measurements are performed online after the extraction systems, using a diode array detector (Dionex UV-VIS 340U), and recorded in the range 220–550 nm. The HULIS fractions are subsequently collected manually and the carbon content is analyzed with a TOC analyser (OI Analytical 700 TOC Analyser) after chemical oxidation of the organic matter. The detailed protocol is described elsewhere (Jaffrezo et al., 2005). Briefly, the inorganic carbon is first eliminated after acidification (600 μL of orthophosphoric acid, 5% in volume, Normapur®, analytical reagent) of the sample and the CO_2 formed is removed in a N_2 stream. This step is followed by a warm oxidation using persulfate (Normapur®, CL00.1402.1000, 100 g L^{-1}) and the CO_2 resulting from organic matter oxidation is measured by a non dispersive infrared spectrophotometer. The calibration is performed with potassium hydrogen phthalate (GRP Rectapur®) for carbon concentrations in the range 0–2 ppmC. Since the chloride anion inhibits the oxidation reaction, the DEAE extract is diluted by a factor two and the oxidant volume introduced in the reactor is in large excess (6 mL). The usual volume of oxidant (1 mL) is used for the quantification of the carbon mass in extracts obtained with the C_{18}+SAX method. Measurements of WSOC concentrations in aerosol samples are also conducted with this device (Jaffrezo et al., 2005) (see Sect. 2.4).

2.3 HULIS standard

The comparison of the results obtained with TOC and UV-Vis methods requires a proxy standard for HULIS compounds that is commercially available. Two products are commonly used in the literature as model compounds for atmospheric HULIS, Suwannee River Fulvic Acid (SRFA) and Humic Acid from Fluka®. The SRFA obtained from the IHSS (product number 1R101F) is used in many studies as a proxy for atmospheric $HULIS_{WS}$ (Fuzzi et al., 2001; Brooks et al., 2004; Chan and Chan, 2003; Kiss et al., 2005; Samburova et al., 2005; Hopkins et al., 2007; Hatch et al., 2008). Humic Acid from Fluka (53 680) is used by Limbeck et al. (2005) and Feczko et al. (2007) for TOC and procedure calibrations. Based on spectroscopic, elemental, Carbon and Proton Nuclear Magnetic Resonance (^{13}C- and ^{1}H-NMR, and Fourier Transform Infra Red coupled to Attenuated Total Reflectance spectroscopy (FTIR-ATR) studies of the respective chemical composition of atmospheric HULIS and aquatic humic substances, it is shown that both compounds comprise similar carbon functional groups (Havers et al., 1998; Krivácsy et al., 2001; Duarte et al., 2004; Duarte and Duarte, 2005; Tagliavini et al., 2006; Samburova et al., 2007) but differ in terms of their relative H/C and O/C ratio. WSOC hydrophobic acids (HULIS) show a higher aliphatic structure and a lower degree of oxidation than those of humic substances (Graber and Rudich, 2006; Duarte et al., 2007). Therefore, aerosol WSOC hydrophobic acids are found to be only qualitatively similar to aquatic humic substances.

Because SRFA is mainly used as standard in the literature and $HULIS_{WS}$ is by definition composed mainly of fulvic acids, we also choose, like many other groups, to evaluate both protocols with SRFA to represent HULIS fractions in our study. However, some experiments were also performed with Humic Acid Fluka, to compare our results with those of Limbeck et al. (2005). In order for those evaluations to be consistent with actual measurements, we used volumes of solutions leading to carbon loads in the extracts that were comparable with those from actual atmospheric aerosol extracts. Namely, we used carbon loads of approximately 5–15 μgC of SRFA and humic acids for the DEAE protocols, and 10–25 μgC for the C_{18}+SAX protocol. Humic acid and Fulvic acid solutions were prepared by dissolving an amount of dried products in organic free water (Elgastat®). Ultrasonic agitation was used for both preparations in order to get a complete dissolution. The Humic acid solution was filtered through an Acrodisk filter (Pall Gelmann®, 0,22 μm porosity) to eliminate insoluble particles.

2.4 Aerosol sampling

After characterization (see Sects. 3.1 and 3.2), the methods were applied to a series of actual atmospheric samples. Sampling took place in the Chamonix valley, in the French Alps. The sampling site was located in the suburban area of the Chamonix town (6°52′16″ E; 45°16′34″ N; altitude 1038 m a.s.l., about 20 000 inhabitants in winter), in a grassy area about 60 m from a road. The 15 km long valley floor is rather flat at an elevation of approximately 1000 m a.s.l. on average and is surrounded by tall mountains culminating with the summit of Mont Blanc (4810 m a.s.l.). There are neither industrial emissions nor waste incinerators in the valley, and the main anthropogenic sources of emissions are vehicular traffic, residential heating (fuel or wood burning stoves) and some agricultural activities. The sampling took place for a period of 10 days in winter 2007 (10th to 19th December 2007). Sampling duration was based on a day/night pattern, with 12 h sampling starting at 08:00 and 20:00 local time. PM10 samples were collected on quartz fiber filters (Whatmanto®, diameter of 150 mm) with a high-volume sampler (Tisch Andersen) at a flow rate of 30 $m^3\,h^{-1}$. After sampling, the filters were wrapped with aluminum foil in sealed polyethylene bags and stored frozen until further analysis. A total of 16 samples and 3 blanks were collected. Air temperature during the campaign ranged between −15.6°C and −3.5°C (average −11.2°C); winds were calm, and no precipitation was recorded. In these conditions, a large share of atmospheric PM is due to local emissions of wood combustion from domestic heating (Marchand et al., 2004).

2.5 Aqueous and alkaline extraction of the aerosol samples from quartz filter

The water-soluble fraction of each sample is obtained with the extraction of 12–22 cm^2 of filter during 30 min in 9 mL of organic free water (Elgastat®) using ultrasonic agitation. The surfaces extracted are adapted to the OC concentrations measured in each sample (see Sect. 2.6). Accordingly, to obtain the alkali-soluble fraction, 12 cm^2 of sample are extracted during 1 h in 9 mL of 0.1 M NaOH solution using ultrasonic agitation. After sonication, the extracts are filtered with Acrodisk filters to remove any particles in suspension. The solutions are kept frozen before analysis. Measurement of HULIS and soluble OC are performed on both types of solution, water and alkali extracts.

2.6 OC/EC quantification

Samples are analyzed for EC and OC using the Thermo-Optical Transmission (TOT) method on a Sunset Lab analyzer (Birch and Cary, 1996; Aymoz et al., 2007). We are using the newly developed EUSAAR2 temperature program proposed in Cavalli and Putaud (2009). It includes temperature up from 200 to 650°C for the analysis of OC in 100% He, and up from 500 to 850°C for the analysis of EC in 98% He+2% O_2. Automatic split time was always used for the distinction between EC and pyrolyzed OC. We analyzed fractions of 1.5 cm^2 of the filters, without any preparation.

Table 1. Analytical performances of the DEAE and C18-SAX methods measured for fulvic acids (SRFA, from IHSS). Results are from a series of 10 and 13 experiments for respectively DEAE and C18+SAX methods.

	DEAE		C_{18}+SAX	
Analyser	TOC	UV (250 nm)	TOC	UV (250 nm)
Range studied (μgC)	3–20		5–20	
Limit of detection (μgC)	0.4	4.2	1.7	10.6
Extraction yield (%)	93.0±1.1	96.0±2.0	50.8±2.9	52.5±8.1
Relative standard deviation (10 μgC) (%)	1.2	1.7	5.7	9.4

3 Results and discussion

In order to determine the respective performances of the DEAE and C18-SAX methods, different analytical characteristics such as linear range, reproducibility and extraction yield were studied with SRFA standard solutions. The presence of interfering materials should also be taken into consideration. Recovery tests were carried out with a variety of different water-soluble organic compounds relevant to atmospheric aerosol.

3.1 Analytical performance

The extraction yield is defined as the ratio between the mass recovered and that introduced in the resins, using 20 μgC of a synthetic solution of SRFA. For both methods, recovery is not complete, as a fraction of the analyte remains in the sorbents due to irreversible adsorption (cf. Table 1). In our case, the extraction of SRFA on DEAE-cellulose presents a recovery of 93.0±1.1% (n=10), comparable to the results of Havers et al. (1998). The recovery on C_{18}+SAX leads to a much weaker yield, with an average of 50.8±2.9% (n=13). Comparable results are obtained when using UV detection. Limbeck et al. (2005) mentioned a recovery of 70% for the first extraction step of the latter method, as determined with UV detection and humic acid Fluka standard solutions. No value is provided for the whole method to compare with our results. We performed further extraction experiments with humic acids for both methods, in order to compare with values presented by Limbeck et al. (2005). We used loads of 20 μgC of humic acid (Fluka) and measured yields that are much lower with average values about 60±2.2% and 25±3.6%, for DEAE and C_{18}+SAX methods, respectively. These results indicate more irreversible interactions between the resins and higher molecular weight acidic compounds. Overall, we can conclude that a higher uncertainty can result when correcting the HULIS concentrations measured in actual atmospheric samples for the extraction yield as determined with SRFA for the C_{18}+SAX method. However, for both methods, a good correlation was found between TOC response before and after the extraction steps, for a range of loads between 0 and 25 μg C in SRFA. It shows that the performances of both procedures are not influenced by the analyte load in this range.

The reproducibility of the methods was also determined (see Table 1). For the DEAE method, relative variability of 1.0% and 1.7% were obtained for TOC and UV (250 nm) measurements, respectively, for extractions of series of SRFA amounts of 10 μgC (n=7). For the C_{18}+SAX method, a series of measurements of SRFA amounts of 20 μgC (n=7) led to a relative variability of 5.7% with the TOC analyser and 9.4% with UV detection. Limbeck et al. (2005) showed a similar value (i.e. 4.3%) using a more automated system. Therefore, particularly for the former method, the reproducibility is excellent down to amounts allowing the measurements of low atmospheric concentrations.

The limits of detection (LOD) were calculated as twice the standard deviation of the blank value obtained for each procedure for series of 10 measurements performed with Elgastat® water. The average blank values are about 0.60 μgC and 1.50 μgC for the DEAE and C_{18}+SAX methods, respectively. We found LOD of 0.5 μgC for the DEAE method and 1.7 μgC for the C_{18}+SAX method, as determined with the TOC detection. The larger LOD for the latter method is due to both successive separation steps that imply a larger irreversible and variable adsorption of the analyte, as seen before. Moreover, in order to limit the interferences with methanol during the separation on the SAX resin, the C_{18} extract is not fully injected, further increasing the LOD. It should be mentioned that such LOD can only be achieved after several sequences of initial washing of the brand new resins, with water and methanol for C_{18} and SAX, and with water for DEAE, in order to get a low and stable background blank value. Also, for both methods, successive uses of the resins for the analyses of actual samples modify the overall background blank value. To avoid errors on the measurements, a blank of the whole procedure is performed after each couple of samples and the resins are discarded after every set of approximately 40 samples.

Table 2. Results of chromatographic retention and recovery tests for specific compounds (listed by functional groups) in both the DEAE and C18+SAX extraction schemes.

	DEAE			C_{18}+SAX	
Functional group and Compounds	Eluted with H_2O	Eluted with NaOH	Eluted with NaCl	Not retained	Retained and recovered
Carbonyls					
•Methyl glyoxal	X	X		X	
•Propanal	X			X	
•Butyraldehyde	X			X	
Phenols					
•Phenol	X			X	
•Vanillin		X		X	
•Syringaldehyde		X		X	
•Salicylic acid		X		X	
Aromatic Acids					
•Benzoic acids		X		X	
Amine					
•2,3 Diaminonaphthalene	X			X	
Saccharide					
•Levoglucosan	X			X	
Humic Substances					
•SRFA			X		X
•Humic Fluka			X		X
Anions					
•Nitrate		X		X	

3.2 Selectivity tests

HULIS consists in polyfunctional compounds made up of a heterogeneous mixture of aliphatic and aromatic structures with substituted acidic, phenolic, methoxy, and ester functional groups (Decesari et al., 2001; Krivácsy et al., 2001; Kiss et al., 2002; Mayol-Bracero et al., 2002; Graber and Rudich, 2006; Samburova et al., 2007). Organic compounds present in aerosol can potentially influence the performance of the separation and quantification techniques as soon as they contain such functional groups. In the isolation protocol of Varga et al. (2001), some interfering compounds like fatty acids, long chain monocarboxylic acids, and aromatics alcohols remain in the isolated fraction (Lukács et al., 2007; Salma et al., 2008). Such a lack of selectivity is also mentioned when XAD_8 resin is used, since phenols, aromatic acids, and cyclic acids co-elute with humic substances in this case (Sullivan and Weber, 2006a). In the protocol proposed by Decesari et al. (2000) using DEAE, phenols elute in the polyacids fraction, as also demonstrated by Chang et al. (2005). Decesari et al. (2005, 2006), proposed a more selective protocol using DEAE but the carbonaceous composition of the eluent prevents the measurement of the carbon content with a TOC analyser. A further improvement using an elution protocol with inorganic compounds to allow for TOC analyses is proposed by Mancinelli et al. (2007) but in this case some phenols and other interfering compounds co-elute with polyacids.

To characterize the selectivity of both extraction methods studied, recovery tests were performed for many different organic and inorganic compounds comprising functional groups commonly found in HULIS. Table 2 summarizes the results obtained with standard solutions for loads of 20 μgC of each compound. None of these chemical species elute in the fraction of interest for either extraction method, and can therefore interfere with our target compounds. Yet, both standard compounds elute entirely in the expected fractions, collected for further quantification. Phenols, which present the principal interfering compounds for different protocols, do not co-elute in the extracted fractions. Therefore, these two methods are fully selective toward humic-like compounds.

3.3 Determination of HULIS in aerosol samples

The mass concentrations of HULIS were determined with TOC measurements in the aqueous and alkaline extracts of the actual aerosol series collected in Chamonix and quantified. UV spectroscopy was also conducted in order to gain some insights on the characterization of the extracted HULIS. Results are corrected for the extraction yields obtained with SRFA, and expressed in HULIS equivalent

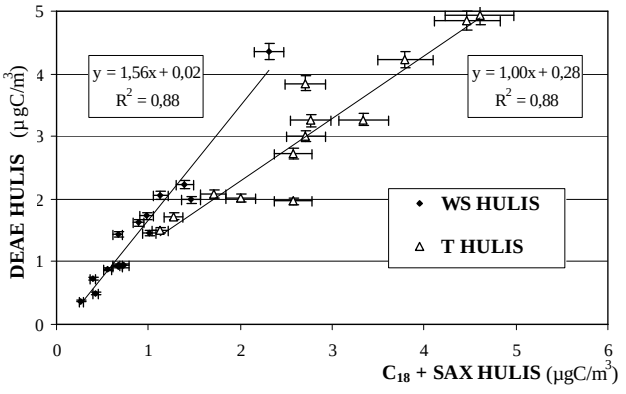


Fig. 1. Comparison of Total HULIS and Water Soluble HULIS concentrations (in μgC m^{-3}) as determined by DEAE and C_{18}+SAX protocols and TOC measurements. Uncertainties include relative standard deviation of extraction efficiency determined for both methods with SRFA standard.

carbon mass concentrations in the atmosphere (μgC m^{-3}). Field blanks were negligible compared to the concentrations of actual atmospheric samples, as measured with the DEAE and C_{18}+SAX methods.

Results obtained for $HULIS_{WS}$ and $HULIS_T$ with both methods are presented in Fig. 1. It reveals that the C_{18}+SAX method is more discriminating than the DEAE method for $HULIS_{WS}$, with much lower concentrations obtained with the former. This result is also in line with the much lower yield obtained for C_{18}+SAX with SRFA, and may indicate that extraction yield for actual HULIS is even lower than measured for SRFA and used to correct the measured HULIS concentration. Conversely, results for $HULIS_T$ are nearly equivalent for both methods.

The really good correlations between DEAE and C18+SAX methods for both $HULIS_{WS}$ and $HULIS_T$ could suggest that HULIS, which are usually referred to as an operationally-defined class of substances, actually are (or contain) substances which are humic-like irrespectively of the analytical protocol used. Here, given the relatively small batch of samples used for the comparison, this good correlation rather indicates a stability of the characteristics of HULIS during most of the period of the study, together with stable extraction procedures in these concentration ranges, as already mentioned earlier. Moreover, some points are not aligned on the regression lines even taking into account the uncertainties associated with the measurements, an indication that some of the samples are slightly different in their chemical composition. Further, it should be noted that both regressions show negligible intercepts, an indication that there is no systematic error due to erroneous blank corrections. The comparison between the concentrations of $HULIS_T$ and $HULIS_{WS}$ is presented later (see Sect. 3.5).

The comparisons between the quantifications performed with TOC measurements and the results obtained at the same time with the UV detection at 250 nm are presented in Table 3, both for $HULIS_{WS}$ and $HULIS_T$ in the actual atmospheric samples, and for the reference compound SRFA in the range 3 to 20 μgC. We choose 250 nm as a reference wavelength because of the large sensitivity obtained for SRFA for this wavelength, associated with the large density of aromatic structures in this compound (see Sect. 3.4.2). A close correlation can be found between both series of measurements, in every case investigated. Correlations are in each case larger for the DEAE method than for the C_{18}+SAX method, an indication that the extraction with the former method better preserve the functional groups responsible for the absorbance at 250 nm. Note that correlations are also better for the reference compound than for the actual extracts, but that the differences are small between the reference and the $HULIS_T$ extracts. Finally, these good correlations calculated with the entire sample series are again an indication that both types of extracted HULIS present rather stable characteristics during the whole sampling period. All of the intercepts are rather small, representing the absorbance of a few tenths of μgC at most. The slopes of the regression are always higher for the C_{18}+SAX than for DEAE method, showing that the C_{18}+SAX extract has a stronger specific absorbance.

3.4 Qualitative observations deduced from spectroscopic measurements

Some insights can be gained with spectroscopic investigations in order to explain the observations above, since light absorption in the UV-Vis range is a typical property of humic substances. This technique cannot deliver detailed information about the chemical structure of HULIS but it can provide results for comparative studies of the isolated fractions. It is based on some widely used quantitative parameters: the absorbance data measured at 254 and 280 nm, calculated per mass unit of carbon (the specific spectral absorbance), and ratios of spectral absorbance measured at 254 and 360 nm (E_2/E_3 ratio).

3.4.1 UV-Visible spectra

The absorption at wavelengths ranging from 250 to 300 nm is mainly attributed to $\pi - \pi^*$.. electron transitions in the double bonds of aromatic compounds. A shift in the UV spectra to an absorbance above 300 nm suggests that poly-conjugated and polymeric structures are present. Indeed, the presence of aromatic and conjugated compounds, the main electron sources, explains the shoulder that can be found in humic substances spectrum (Domeizel et al., 2004). Absorbance in the bands between 270–280 nm is related to electron transitions in phenolic arenes, aniline derivatives, polyenes, and polycyclic aromatic hydrocarbons with two or more rings.

Table 3. Correlations between TOC (x, μgC) and UV (y, mAU) data at 250 nm, measured for a standard solution (SRFA) and for winter aerosol samples collected at Chamonix (Water Soluble HULIS and Total HULIS).

		DEAE		C_{18}+SAX	
Wavelength	Analyte	Regression	R^2	Regression	R^2
250 nm	SRFA (n=10)	46.6x+26.2	0.99	79.8x+13.5	0.96
	$HULIS_{WS}$ (n=15)	54.6x+11.5	0.94	80.0x+19.8	0.88
	$HULIS_T$ (n=14)	60.1x−18.8	0.96	85.0x+21.5	0.90

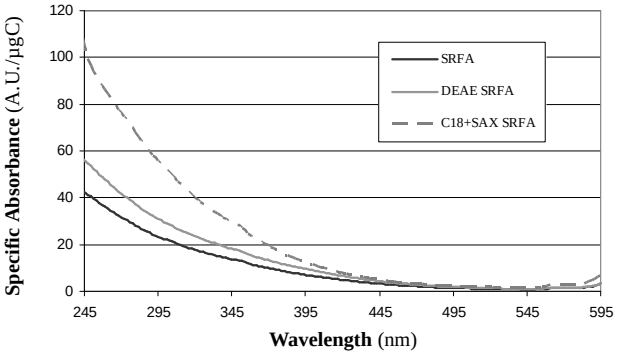


Fig. 2. Impact of the DEAE and C_{18}+SAX extraction protocols on the UV spectrum of a SRFA standard solution. Specific absorbance is in arbitrary unit (AU) of absorbance per μg carbon extracted.

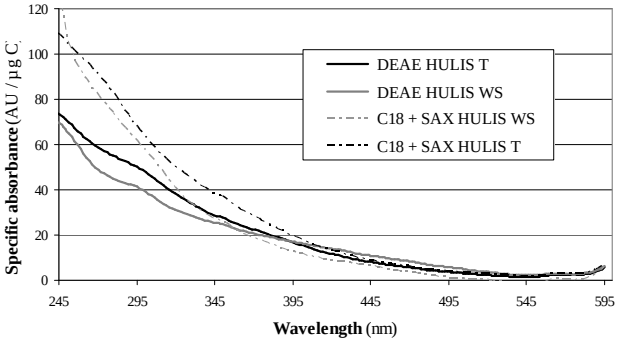


Fig. 3. Comparison of typical Water Soluble and Total HULIS spectra resulting from DEAE and C18+SAX extraction procedures for an actual atmospheric sample. Specific absorbance is in arbitrary unit (AU) of absorbance per μg carbon extracted.

These compounds are supposed to be common structural subunits in humic matter (Traina et al., 1990).

We can compare UV spectrum of a SRFA water standard solution before and after extraction with both protocols (cf. Fig. 2). For comparison, each absorbance spectrum was plotted by normalizing the UV-Vis absorbance to the mass of carbon in the extracted HULIS. It is obvious that the DEAE protocol, respecting both the structure of the absorption spectrum and the absorption efficiency, do not change the nature of the standard. Conversely, the C_{18}+SAX extraction protocol strongly changes the shape of the spectrum with a much higher specific absorbance at 250 nm and a pronounced shoulder between 300 and 350 nm. It can be concluded that this last protocol favors the extraction of high UV-absorbing compounds (i.e. aromatic and conjugated systems).

Figure 3 presents UV-Vis spectra of both $HULIS_T$ and $HULIS_{WS}$ extracts from one actual sample of our atmospheric series. The general shapes of the extracts obtained with the DEAE protocol are rather similar to that of SFRA, as shown in Fig. 2, with only slightly larger specific absorbance in the shorter wavelengths region (<400 nm).The differences in the spectra of $HULIS_T$ and $HULIS_{WS}$ are not very large, and limited to the 250–340 nm region where a larger absorbance indicates a slightly increased concentration of aromatic and high molecular weight polymeric compounds in the former extract. Conversely, the differences are much larger with both WS and T extracts isolated with the C_{18}+SAX protocol, the specific absorbance of the latter extracts being much larger over a very large range of wavelengths (250–450 nm) again associated with aromatic and high molecular weight polymeric compounds. Overall, these results again indicate that the C_{18}+SAX method tends to favor the specific extraction of short UV-absorbing compounds compared to the DEAE method.

3.4.2 Specific absorbance

In the field of humic substance research, absorbance values at 280 nm and 254 nm are commonly used for the calculation of molar absorptivities. For reasons previously explained (see Sect. 3.4.1), the wavelength of 280 nm was chosen by Chin et al. (1994) and by Peuravuori and Pihlaja (1997) for such studies on humic substances. Schafer et al. (2002) prefer to use 254 nm because most of the aromatic structures present strong absorption near 250 nm. These spectroscopic parameters permit evaluation of the abundance of UV absorbing chromophores. From our spectra, we measured average molar absorptivities for the different isolated HULIS fractions at 280 nm and 254 nm (Table 4).

For each extraction method, the consistency of the specific absorbance at both studied wavelength, for any of the 3 extracts shows that the extractions do extract a homogeneous mixture of compounds. Also, the specific absorbance

Table 4. Average specific absorbance at 254 nm and 280 nm for standard solutions (SRFA, n=10) and wintertime aerosol ($HULIS_{WS}$, n=15 and $HULIS_T$, n=14) extracted by DEAE and C18+SAX procedures. Specific absorbance of SRFA without extraction, at the same wavelengths, is presented to show the fractionation due to the extraction procedure.

	DEAE		C_{18}+SAX	
Analyte	254 nm	280 nm	254 nm	280 nm
SRFA	52.1±3.0	34.5±1.4	87.7±7.0	65.12±4.5
$HULIS_{WS}$	58.9±6.5	40.6±4.3	94.9±14.8	66.2±10.8
$HULIS_T$	59.5±5.9	43.5±3.4	97.2±14.0	77.3±10.5
SRFA w/o extraction	39.8±1.0	27.4±1.0	39.8±1.0	27.4±1.0

of SRFA is largely increasing after extraction, in larger proportion for the C_{18}+SAX method. Therefore, the extractions are selectively leading to compounds with larger absorbance and/or lower carbon content, and this selectivity is more pronounced for the C_{18}+SAX method. Finally, the difference is small between the specific absorbance of $HULIS_T$ and $HULIS_{WS}$ while the former are supposed to present larger molecular weight. Therefore, this mass increase is probably associated with a larger absorbance, leading to a stable specific absorbance.

3.4.3 Aromaticity indicator

The ratios between the respective absorbance at two wavelengths can give useful information and is commonly used in the field of aquatic research to perform comparisons between samples. The ratio between the absorbance at 250 and 365 nm (noted E_2/E_3) decreases when the aromaticity and/or molecular size of aquatic humic solutes increase (Peuravuori and Pihlaja, 1997). The determination of E_2/E_3 ratio for HULIS has also been approached by Duarte et al. (2007) and Krivácsy et al. (2008). However, it is not possible to proceed to comparisons with our results due to differences in pH conditions of the extracts leading to changes in specific absorbance. The ratios determined in our study are presented in Fig. 4.

SRFA present a higher ratio than HA compounds. In agreement with their chemical definition this result shows that HA present more aromatic and/or higher molecular mass compounds than SRFA. The same parallel can be made with $HULIS_T$ and $HULIS_{WS}$. $HULIS_T$ present smaller ratio than $HULIS_{WS}$ due to higher molecular mass substances and/or more aromatic system. The structural compositions of the standard mixtures extracted with both protocols slightly differ from the one of the original compound. Comparing the wavelength ratio for SRFA and its extracts show that both extraction methods these do not discriminate the same kind of compounds. With a higher ratio after extraction, the C_{18}+SAX protocol discrimates towards smaller or less aromatic molecules. As we have seen (Sect. 3.4.2) that this extract tends to be enriched in aromatic systems, it most probably leads to irreversible adsorption of the larger molecular weight compounds of the standard mixture. The compounds extracted are probably high absorbing UV compounds (high absorbing value at 250 nm) (see Sect. 3.4.1) but with small molecular weight (weak absorbing value at 360 nm). Conversely, the lower ratio after the DEAE extraction implies that the compounds that are lost are less aromatic or have lower molecular weight than the average HULIS.

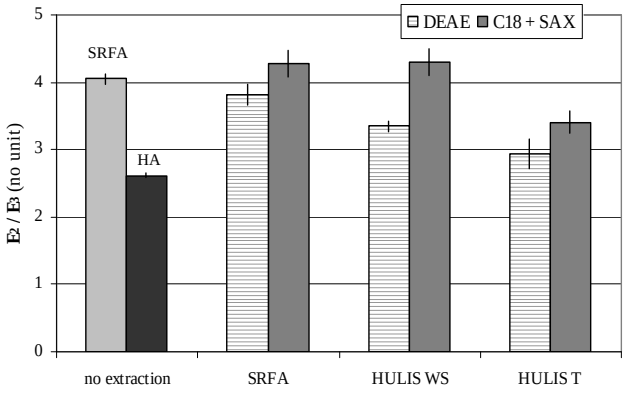


Fig. 4. Absorptivity ratios between 250 nm and 365 nm. Comparison of wavelength ratio for humic standard SRFA and its extract by both methods with HULIS extracts. Pure HA is included because it is used as a calibration standard by Limbeck et al. (2005). Uncertainties include standard deviation on the sample set or standard solutions analyzed.

The average ratios E_2/E_3 for the atmospheric samples extracted with both methods show important differences with that of SRFA, with larger ratios for the latter. However, it is expected that HULIS, with smaller average molecular weight and lower aromatic moiety content (Graber and Rudich, 2006) compared to fulvic acids, should presents higher ratios E_2/E_3. The lower values observed in our case could tentatively be explained by the large impact of biomass burning, with emissions of aromatic compound (structures derived from lignin compounds) or by a slower degradation of aromatics in winter (Samburova et al., 2007).

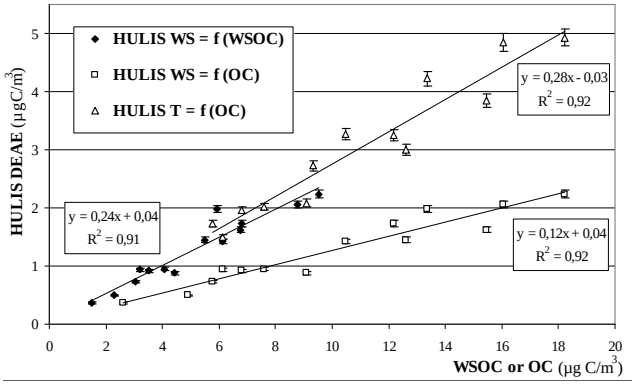


Fig. 5. Correlations between concentrations (μgC m^{-3}) of WSOC, OC, versus Water Soluble and Total HULIS extracted with the DEAE protocol. Uncertainties include relative standard deviation of extraction efficiency determined with SRFA standard.

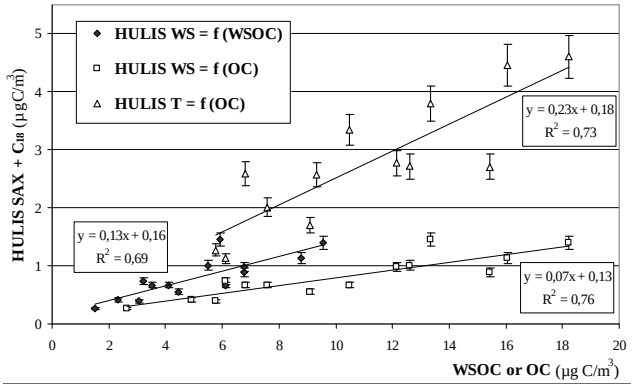


Fig. 6. Correlations between concentrations (μgC m^{-3}) of WSOC, OC, versus Water Soluble and Total and HULIS extracted with the C_{18}+SAX protocol. Uncertainties include relative standard deviation of extraction efficiency determined with SRFA standard.

3.5 Discussion of atmospheric concentrations

Concurrent measurements of OC, WSOC, and HULIS concentrations during the field campaign allow several observations on the links between these different properties. First of all, there is a very strong connection between OC and WSOC (WSOC=0.49*OC+0.18; R^2=0.94; concentrations in μgC m^{-3}). This excellent correlation is again an indication of the stability of the nature of particulate organic matter (POM) during the overall sampling campaign, including stability between day and night periods. This is further confirmed by the very small intercept most probably related to a dominant source for OC (i.e. biomass combustion) at this period of the year. This is further in line with the high proportion of WSOC found for a winter period. Similar observations were already reported for the same site (Jaffrezo et al., 2005).

Figure 5 presents the correlations between the concentrations of OC, WSOC, and $HULIS_T$ and $HULIS_{WS}$ obtained with the DEAE protocol. Figure 6 presents the same results for HULIS fractions obtained with the C_{18}+SAX protocol. Figure 5 indicates excellent correlation coefficients between the concentrations of both types of HULIS extracts and OC, and between $HULIS_{WS}$ and WSOC. The intercepts are negligible in all cases. This shows again that the concentrations of all these constituents varied in a coherent manner during the overall campaign, including day and night periods. Most probably, this can be attributed to a stable and dominant source of POM in the valley. The contribution of $HULIS_{WS}$ to WSOC measured in our study are comparable to data obtained in similar environments, with ratios reported between 24–44% for polluted rural background (Decesari et al., 2001), and ratios of 25±6% for tropical biomass burning aerosol (Mayol-Bracero et al., 2002). Finally, Fig. 5 indicates a contribution of $HULIS_{WS}$ to $HULIS_T$ of about 45%, underlining the importance in terms of mass and composition of the alkali soluble fraction in these conditions. Hoffer et al. (2006) measured the relative contribution of $HULIS_{WS}$ (in biomass burning aerosol) to light absorption and found it to be around 7% integrated over the entire solar spectrum, and up to 50% at 300 nm. $HULIS_T$, which present similar optical properties (see Sect. 3.2), can be expected to have an equally active role in radiative transfer and photochemistry.

Figure 6 shows that the C_{18}+SAX protocol leads to a larger dispersion of the results, with correlation coefficients between the same parameters much lower than those obtained above with the DEAE method. They are however still significant, and intercepts are still negligible. The variability in the results can probably be attributed in part to the lower reproducibility of the method (see Sect. 3.1), but also to some extent to chemical variability in the fraction extracted, that translates in a variable extraction efficiency. In our tests (see Sect. 3.1.) we measured extraction efficiency varies from ∼50% for SRFA (value used for correction) to ∼25% for HA. As mentioned earlier (Sect. 3.3), the fractions of OC ascribed to both types of HULIS using this extraction protocol is lower than that deduced with the DEAE method. It should be mentioned that the ratios HULIS/WSOC and HULIS/OC are rather low if the yields are corrected with SRFA, while they significantly increase when HA is used for the correction. In this last case, a contribution of 16.3±3.8% is obtained for $HULIS_{WS}$/ OC, comparable to the results obtained by Limbeck et al. (2005) for sampling in the cold season in urban background, with an average contribution of $HULIS_{WS}$ to the organic fraction of 13.7%. Such questions do not really exist for the DEAE procedure for which a very good recovery (97%) of SRFA is observed.

4 Conclusions

HULIS are a major contributor to the organic carbon fraction in atmospheric aerosol. It would be necessary to define a standardized analytical method that could be easily and routinely used for the determination of the concentrations of HULIS in the field of aerosol sciences. The objective of the present work was to compare the characteristics of two of the main methods in use, the DEAE and C_{18}+SAX methods. In this work, these two protocols have been applied to determine two HULIS fractions, the water extractable fraction and the total extractable fraction in alkali media, both for standard compounds (SRFA and HA), and for actual aerosol collected in winter.

A significant advantage of the DEAE procedure is that the isolation of HULIS from atmospheric samples is possible without any preacidification. This method may be directly applied to the aqueous and alkali extract aerosol. This isolation procedure is simple (in one step), reliable, and selective and the high extraction yield provides a detection limit of 2 μgC, as determined with SRFA. The high recovery of this method can provide extensive information on the HULIS structure. The drawback of this method is the high ionic strength used during the final elution that does not facilitate the HULIS quantification. Also, the physical and chemical characterization of HULIS compounds may be difficult due to interferences with this inorganic eluent.

For a given sample, the quantity and structural composition of the HULIS obtained by the C_{18}+SAX method strongly differ from that obtained with the DEAE method. Particularly, this method presents half the extraction yield of DEAE for both standards compounds (SRFA and HA), leading to a larger detection limit of 8 μgC for SRFA. However, like for the DEAE method, the efficacy of the two separation steps is not affected by the presence of potentially interfering organic matrix. In turn, the UV measurements have shown that this method is strongly selective toward UV absorbing compounds and appears to be discriminatory for the HULIS fraction itself.

As a result, of the two methods tested, DEAE extraction should be preferred owing to more consistent extractions and sturdier results. However, further such comparisons may be required, between those two methods on a wider variety of aerosol samples coming from different emission sources, and with other widely used extraction methods before getting to any definitive recommendation on HULIS determination methods in the atmospheric aerosol.

5 Notation

ASOC: Alkali Soluble Organic Carbon
EC: Elementary Carbon
DEAE: DiEthylAminoEthyl
$HULIS_T$: Total HUmic LIke Substances
$HULIS_{WS}$: Water Soluble HUmic LIke Substances
OC: Organic Carbon
POM: Particulate Organic Matter
SAX: Strong Anion eXchanger
SRFA: Suwanee River Fulvic Acids
WSOC: Water Soluble Organic Carbon

Acknowledgements. The authors are grateful to H. Puxbaum at Technical University of Vienna for his kind explanations on setting up the C18-SAX extraction scheme. Thanks also to the reviewers for their attentive comments on our manuscript. This work was financed by CNRS-INSU under the program LEFE-CHAT on Secondary Organic Aerosol.
Edited by: G. Roberts

The publication of this article is financed by CNRS-INSU.

References

Andracchio, A., Cavicchi, C., Tonelli, D., and Zappoli, S.: A new approach for the fractionation of water-soluble organic carbon in atmospheric aerosols and cloud drops, Atmos. Environ., 36, 5097–5107, 2002.

Andreae, M. O. and Gelencsér, A.: Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols, Atmos. Chem. Phys., 6, 3131–3148, 2006, http://www.atmos-chem-phys.net/6/3131/2006/.

Aymoz, G., Jaffrezo, J. L., Chapuis, D., Cozic, J., and Maenhaut, W.: Seasonal variation of PM_{10} main constituents in two valleys of the French Alps. I: EC/OC fractions, Atmos. Chem. Phys., 7, 661–675, 2007, http://www.atmos-chem-phys.net/7/661/2007/.

Badger, C. L., George, I., Griffiths, P. T., Braban, C. F., Cox, R. A., and Abbatt, J. P. D.: Phase transitions and hygroscopic growth of aerosol particles containing humic acid and mixtures of humic acid and ammonium sulphate, Atmos. Chem. Phys., 6, 755–768, 2006, http://www.atmos-chem-phys.net/6/755/2006/.

Birch, M. E. and Cary, R. A.: Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, Aerosol Sci. Tech., 25, 221–241, 1996.

Brooks, S. D., DeMott, P. J., and Kreidenweis, S. M.: Water uptake by particles containing humic materials and mixtures of humic

materials with ammonium sulphate, Atmos. Environ., 38, 1859–1868, 2004.

Cavalli, F., Facchini, M. C., Decesari, S., Mircea, M., Emblico, L., Fuzzi, S., Ceburnis, D., Yoon, Y. J., O'Dowd, C. D., Putaud, J. P., and Dell'Acqua, A.: Advances in characterization of size-resolved organic matter in marine aerosol over the North Atlantic, J. Geophys. Res., 109, D24215, doi:10.1029/2004JD005137, 2004.

Cavalli, F., and Putaud, J. P.: Toward a standardized thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol, Environ. Sci. Technol., submitted, 2009.

Chan, M. N. and Chan, C. K.: Hygroscopic properties of two model humic-like substances and their mixtures with inorganics of atmospheric importance, Environ. Sci. Technol., 37, 5109–5115, 2003.

Chang, H., Herckes, P., and Collett Jr., J. L.: On the use of anion exchange chromatography for the characterization of water soluble organic carbon, Geophys. Res. Lett., 32, L01810, doi:10.1029/2004GL021322, 2005.

Chen, Y., Senesi, N., and Schnitzer, M.: Information provided on humic substances by E4/E6 ratios, Soil Sci. Soc. Am. J., 41, 352–358, 1977.

Chin, Y. P., Aiken, G., and O'Loughlin, E.: Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances, Environ. Sci. Technol., 28, 1853–1858, 1994.

Decesari, S., Facchini, M. C., Fuzzi, S., and Tagliavini, E.: Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach, J. Geophys. Res., 105(D1), 1481–1489, 2000.

Decesari, S., Facchini, M. C., Matta, E., Lettini, F., Mircea, M., Fuzzi, S., Tagliavini, E., and Putaud, J. P.: Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy, Atmos. Environ., 35, 3691–3699, 2001.

Decesari, S., Moretti, F., Fuzzi, S., Facchini, M. C., and Tagliavini, E.: Comment on "On the use of anion exchange chromatography for the characterization of water soluble organic carbon" by Chang, H., Herckes, P., and Collet Jr, J. L., J. Geophys. Res. Lett., 32, 24, L24814, doi:10.1029/2005GL023826, 2005.

Decesari, S., Fuzzi, S., Facchini, M. C., Mircea, M., Emblico, L., Cavalli, F., Maenhaut, W., Chi, X., Schkolnik, G., Falkovich, A., Rudich, Y., Claeys, M., Pashynska, V., Vas, G., Kourtchev, I., Vermeylen, R., Hoffer, A., Andreae, M. O., Tagliavini, E., Moretti, F., and Artaxo, P.: Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds, Atmos. Chem. Phys., 6, 375–402, 2006, http://www.atmos-chem-phys.net/6/375/2006/.

Dinar, E., Taraniuk, I., Graber, E. R., Katsman, S., Moise, T., Anttila, T., Mentel, T. F., and Rudich, Y.: Cloud Condensation Nuclei properties of model and atmospheric HULIS, Atmos. Chem. Phys., 6, 2465–2482, 2006, http://www.atmos-chem-phys.net/6/2465/2006/.

Dinar, E., Riziq, A. A., Spindler, C., Erlick, C., Kiss, G., and Rudich, Y.: The complex refractive index of atmospheric and model humic-like substances (HULIS) retrieved by a cavity ring down aerosol spectrometer (CRD-AS), Faraday Discuss., 137, 279–295, 2008.

Domeizel, M., Khalil, A., and Prudent, P.: UV spectroscopy: a tool for monitoring humification and for proposing an index of the maturity of compost, Bioresource Technol., 94(2), 177–184, 2004.

Duarte, R. M. B. O., Pio, C. A., and Duarte, A. C.: Synchronous scan and excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosols, J. Atmos. Chem., 48(2), 157–171, 2004.

Duarte, R. M. B. O. and Duarte, A. C.: Application of non-ionic solid sorbents (XAD resins) for the isolation and fractionation of water-soluble organic compounds from atmospheric aerosols, J. Atmos. Chem., 51, 79–93, 2005.

Duarte, R. M. B. O., Santos, E. B. H., Pio, C. A., and Duarte A. C.: Comparison of structural features of water-soluble organic matter from atmospheric aerosols with those of aquatic humic substances, Atmos. Environ., 41, 8100–8113, 2007.

Facchini, M. C., Fuzzi, S., Zappoli, S., Andracchio, A., Gelencsér, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., Meszaros, E., Hansson, H. C., Alsberg, T., and Zebuhr, Y.: Partitioning of the organic aerosol component between fog droplets and interstitial air, J. Geophys. Res., 104(D21), 26821–26832, 1999.

Feczko, T., Puxbaum, H., Kasper-Giebl, A., Handler, M., Limbeck, A., Gelencsér, A., Pio, C., Preunkert, S., and Legrand M.: Determination of water and alkaline extractable atmospheric humic-like substances with the TU Vienna HULIS analyzer in samples from six background sites in Europe, J. Geophys. Res., 112, D23S10, doi:10.1029/2006JD008331, 2007.

Fuzzi, S., Decesari, S., Facchini, M. C., Matta, E., Mircea, M., and Tagliavini, E.: A simplified model of the water soluble organic component of atmospheric aerosols, Geophys. Res. Lett., 28, 4079–4082, 2001.

Fuzzi, S., Andreae, M. O., Huebert, B. J., Kulmala, M., Bond, T. C., Boy, M., Doherty, S. J., Guenther, A., Kanakidou, M., Kawamura, K., Kerminen, V.-M., Lohmann, U., Russell, L. M., and Pöschl, U.: Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change, Atmos. Chem. Phys., 6, 2017–2038, 2006, http://www.atmos-chem-phys.net/6/2017/2006/.

Graber, E. R. and Rudich, Y.: Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review, Atmos. Chem. Phys., 6, 729–753, 2006, http://www.atmos-chem-phys.net/6/729/2006/.

Gysel, M., Weingartner, E., Nyeki, S., Paulsen, D., Baltensperger, U., Galambos, I., and Kiss, G.: Hygroscopic properties of water-soluble matter and humic-like organics in atmospheric fine aerosol, Atmos. Chem. Phys., 4, 35–50, 2004, http://www.atmos-chem-phys.net/4/35/2004/.

Hatch, C. D., Gierlus, K. M., Schuttlefield, J. D., and Grassian, V. H.: Water adsorption and cloud condensation nuclei activity of calcite and calcite coated with model humic and fulvic acids, Atmos. Environ., 42, 5672– 5684, 2008.

Hautala, K., Peuravori, J., and Pihlaja, K.: Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses, Water Res., 34, 246–258, 2000.

Havers, N., Burba, P., Lambert, J., and Klockow, D.: Spectroscopic characterization of humic-like substances in airborne particulate matter, J. Atmos. Chem., 29, 45–54, 1998.

Hoffer, A., Gelencsér, A., Guyon, P., Kiss, G., Schmid, O., Frank,

G. P., Artaxo, P., and Andreae, M. O.: Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols, Atmos. Chem. Phys., 6, 3563–3570, 2006, http://www.atmos-chem-phys.net/6/3563/2006/.

Hopkins, R. J., Tivanski, A. V., Marten, B. D., and Gilles, M. K.: Chemical bonding and structure of black carbon reference materials and individual carbonaceous atmospheric aerosols, J. Aerosol Sci., 38(6), 573–591, 2007.

Jaffrezo, J.-L., Aymoz, G., Delaval, C., and Cozic, J.: Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps, Atmos. Chem. Phys., 5, 2809–2821, 2005, http://www.atmos-chem-phys.net/5/2809/2005/.

Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., and Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: a review, Atmos. Chem. Phys., 5, 1053–1123, 2005, http://www.atmos-chem-phys.net/5/1053/2005/.

Kiss, G., Varga, B., Galambos, I., and Ganszky, I.: Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol, J. Geophys. Res.-Atmos., 107, D218339, doi:10.1029/2001JD000603, 2002.

Kiss, G., Tombacz, E., and Hansson, H. C.: Surface tension effects of humic-like substances in the aqueous extract of tropospheric fine aerosol, J. Atmos. Chem., 50, 279–294, doi:10.1007/s1087400550795, 2005.

Krivácsy, Z., Kiss, G., and Varga, B.: Study of humic-like substances in fog and interstitial aerosol by size-exclusion chromatography and capillary electrophoresis, Atmos. Environ., 34, 4273–4281, 2000.

Krivácsy, Z., Gelencsér, A., Kiss, G., Meszaros, E., Molnar, A., Hoffer, A., Meszaros, T., Sarvari, Z., Temesi, D., Varga, B., Baltensperger, U., Nyeki, S., and Weingartner, E.: Study on the chemical character of water soluble organic compounds in fine atmospheric aerosol at the Jungfraujoch, J. Atmos. Chem., 39, 235–259, 2001.

Krivácsy, Z., Kiss, G., Ceburnis, D., Jennings, G., Maenhaut, W., Salma, I., and Shooter, D.: Study of water-soluble atmospheric humic matter in urban and marine environments, Atmos. Res., 87, 1–12, 2008.

Limbeck, A., Handler, M., Neuberger, B., Klatzer, B., and Puxbaum, H.: Carbon-specific analysis of humic-like substances in atmospheric aerosol and precipitation samples, Anal. Chem., 77(22), 7288–7293, 2005.

Lukács, H., Gelencsér, A., Hammer, S., Puxbaum, H., Pio, C., Legrand, M., Kasper-Giebl, A., Handler, M., Limbeck, A., Simpson, D., and Preunkert, S.: Seasonal trends and possible sources of brown carbon based on 2-year aerosol measurements at six sites in Europe, J. Geophys. Res., 112, D23S18, doi:10.1029/2006JD008151, 2007.

Mancinelli, V., Rinaldi, M., Finessi, E., Emblico, L., Mircea, M., Fuzzi, S., Facchini, M. C., and Decesari, S.: An anion-exchange high-performance chromatography method coupled to total organic carbon determination for the analysis of water-soluble organic aerosols, J. Chromatogr. A, 1149, 385–389, 2007.

Marchand, N., Besombes, J. L., Chevron, N., Masclet, P., Aymoz, G., and Jaffrezo, J. L.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns, Atmos. Chem. Phys., 4, 1167–1181, 2004, http://www.atmos-chem-phys.net/4/1167/2004/.

Mauderly, J. L. and Chow, J. C.: Health Effects of Organic Aerosols, Inhal. Toxicol., 20, 257–288, doi:10.1080/08958370701866008, 2008.

Mayol-Bracero, O. L., Guyon, P., Graham, B., Roberts, G., Andreae, M. O., Decesari, S., Facchini, M. C., Fuzzi, S., and Artaxo, P.: Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia – 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction, J. Geophys. Res., 107, D208091, doi:10.1029/2001JD000522, 2002.

Mircea, M., Facchini, M. C., Decesari, S., Cavalli, F., Emblico, L., Fuzzi, S., Vestin, A., Rissler, J., Swietlicki, E., Frank, G., Andreae, M. O., Maenhaut, W., Rudich, Y., and Artaxo, P.: Importance of the organic aerosol fraction for modeling aerosol hygroscopic growth and activation: a case study in the Amazon Basin, Atmos. Chem. Phys., 5, 3111–3126, 2005, http://www.atmos-chem-phys.net/5/3111/2005/.

Janos, P.: Separation methods in the chemistry of humic substances, J. Chromatogr. A, 983, 1–18, 2003.

Peuravuori, J. and Pihlaja, K.: Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances, Anal. Chim. Acta, 337, 133–149, 1997.

Peuravuori, J., Monteiro, A., Eglitec, L., and Pihlajaa, K.: Comparative study for separation of aquatic humic-type organic constituents by DAX-8, PVP and DEAE sorbing solids and tangential ultrafiltration: elemental composition, size-exclusion chromatography, UV-vis and FT-IR, Talanta, 65(2), 408–422, 2005.

Pio, C. A., Legrand, M., Oliveira, T., Afonso, J., Santos, C., Caseiro, A., Fialho, P., Barata, F., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Preunkert, S., and Schock, M.: Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe, J. Geophys. Res., 112, D23S02, doi:10.1029/2006JD008038, 2007.

Putaud, J. P., Raes, F., Van Dingenen, R., Bruggemann, E., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Huglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Muller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Torseth, K., and Wiedensohler, A.: European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, Atmos. Environ., 38(16), 2579–2595, 2004.

Puxbaum, H., Rendl, J., Allabashi, R., Otter, L., and Scholes, M.: Mass balance of the atmospheric aerosol in a South African subtropical savanna (Nylsvley, May 1997), J. Geophys. Res.-Atmos., 105, 20697–20706, 2000.

Salma, I., Ocskay, R., and Láng, G. G.: Properties of atmospheric humic-like substances - water system, Atmos. Chem. Phys., 8, 2243–2254, 2008, http://www.atmos-chem-phys.net/8/2243/2008/.

Samburova, V., Zenobi, R., and Kalberer, M.: Characterization of high molecular weight compounds in urban atmospheric particles, Atmos. Chem. Phys., 5, 2163–2170, 2005, http://www.atmos-chem-phys.net/5/2163/2005/.

Samburova, V., Didenko, T., Kunenkov, E., Emmenegger, C., Zenobi, R., and Kalberer, M.: Functional group analysis of high-molecular weight compounds in the water-soluble fraction of or-

ganic aerosols, Atmos. Environ., 41, 4703–4710, 2007.

Schafer, A. I., Mauch, R., Waite, T. D., and Fane, A. G.: Charge effects in the fractionation of natural organics using ultrafiltration, Environ. Sci. Technol., 36, 2572–2580, 2002.

Sullivan, A. P. and Weber, R. J.: Chemical characterization of the ambient organic aerosol soluble in water: 1, Isolation of hydrophobic and hydrophilic fractions with a XAD-8 resin, J. Geophys. Res., 111, D05314, doi:10.1029/2005JD006485, 2006a.

Sullivan, A. P. and Weber, R. J.: Chemical characterization of the ambient organic aerosol soluble in water: 2, Isolation of acid, neutral, and basic fractions by modified size-exclusion chromatography, J. Geophys. Res., 111, D05315, doi:10.1029/2005JD006486, 2006b.

Tagliavini, E., Moretti, F., Decesari, S., Facchini, M. C., Fuzzi, S., and Maenhaut, W.: Functional group analysis by H NMR/chemical derivatization for the characterization of organic aerosol from the SMOCC field campaign, Atmos. Chem. Phys., 6, 1003–1019, 2006, http://www.atmos-chem-phys.net/6/1003/2006/.

Traina, S. J., Novak, J., and Smeck, N. E.: An Ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content of humic acids, J. Environ. Qual., 19(1), 151–153, 1990.

Varga, B., Kiss, G., Ganszky, I., Gelencsér, A., and Krivácsy, Z.: Isolation of water-soluble organic matter from atmospheric aerosol, Talanta, 55, 561–572, 2001.

Zappoli, S., Andracchio, A., Fuzzi, S., Facchini, M. C., Gelencsér, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., Molnar, A., Meszaros, E., Hansson, H. C., Rosman, K., and Zebuhr, Y.: Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility, Atmos. Environ., 33, 2733–2743, 1999.