



**SAGE**  
Sciences de  
l'Atmosphère  
et Génie de  
l'Environnement



N° d'ordre : 42514

## THESE

Présentée en vue  
d'obtenir le grade de

## DOCTEUR

en

Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

par

**Laura-Hélène RIVELLINI**

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE

---

# Propriétés physico-chimiques, optiques et identification des sources des aérosols en Afrique de l'Ouest

---

Soutenue le 12 décembre 2017 à 14h devant le jury d'examen

FORMENTI Paola	Directrice de recherche CNRS, LISA, Univ. Paris Diderot	RAPPORTRICE
SCIARE Jean	Professeur, Cyprus Institute	RAPPORTEUR
FRENEY Evelyn	Chargée de recherche CNRS, LaMP, Univ. Blaise Pascal	EXAMINATRICE
TANRE Didier	Directeur de Recherche CNRS, LOA, Univ. Lille	EXAMINATEUR
CHIAPELLO Isabelle	Chargée de Recherche HDR CNRS, LOA, Univ. Lille	CODIRECTRICE
RIFFAULT Véronique	Professeure, SAGE, IMT Lille Douai	DIRECTRICE

Laboratoires d'accueil : Laboratoire d'Optique Atmosphérique UMR 8518 et  
Département des Sciences de l'Atmosphère et du Génie de l'Environnement

Ecole Doctorale SMRE 104 (Lille I, Lille II, Artois, ULCO, UVHC, Centrale Lille, Chimie Lille, IMT Lille Douai)



## Remerciements

Cette étude, réalisée en collaboration entre le Laboratoire d'Optique Atmosphérique (LOA) de L'Université de Lille et le département SAGE de l'IMT Lille Douai, s'inscrit dans le cadre du Labex Cappa. Je tiens à remercier les coordinateurs du projet, Didier Tanré puis Philippe Goloub, assistés de Pascale Desgroux, ainsi que les enseignants du master *Atmospheric Environment* pour m'avoir donné envie de poursuivre en thèse.

Je tiens également à remercier les directeurs du LOA, Frédéric Parol, et du département SAGE, Patrice Coddeville, pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire. Ensuite, je ne pense pas que ces trois années auraient été aussi enrichissantes à la fois sur le plan scientifique et humain, ni pavées de bons souvenirs, sans tous les membres de ces deux laboratoires.

Je remercie très sincèrement les membres du jury, Paola Formenti, Jean Sciare, Evelyn Freney et Didier Tanré pour avoir accepté d'examiner ce travail, pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture et à la critique du manuscrit et pour les questions et discussions qui ont été soulevées lors de la soutenance.

Je ne pourrai suffisamment remercier Isabelle Chiapello et Véronique Riffault, pour la qualité de leur encadrement, le partage de leurs connaissances, leur rigueur et surtout pour leur patience à mon égard à l'approche des deadlines. Merci à toutes les deux de m'avoir accordé votre confiance en me confiant ce sujet de thèse. Celui-ci m'a offert l'occasion unique de naviguer entre la chimie et l'optique des particules ainsi que de participer à des campagnes de terrain jusqu'au Sénégal.

Je tiens d'ailleurs à remercier l'équipe impliquée dans les campagnes SHADOW, en commençant par remercier à nouveau Philippe Goloub pour la coordination du projet. Je remercie également Suzanne Crumeyrolle, Patrick Augustin, Elsa Dieudonné, Igor Veselovskii, Rodrigue Loisil, Luc Blarel, Thierry Podvin, Florin Unga, Qiaoyun Hu, Yevgeni Derimian, Marie Choël, Didier Tanré, Hervé Delbarre et Anne Burlet-Parendel pour avoir partagé avec moi ces aventures, ainsi que l'ensemble du personnel de l'IRD de M'Bour, et notamment Thierno, Aboubacry et Fatou, pour leur hospitalité.

J'adresse des remerciements tout particulier à Emmanuel Tison pour avoir partagé son expérience et pour son aide précieuse sur le terrain, de Douai au LOA puis à M'Bour, en passant par Lens et Marchiennes. J'en profite pour saluer les performances des Mineurs de Fonds, André Wroblewski, Frédéric Thévenet, Vincent Gaudion, Thierry Leonardis et Stéphane Sauvage. Merci pour tous ces kilomètres parcourus dans la bonne humeur.

Tout au long de ce travail j'ai eu l'immense plaisir de rencontrer et côtoyer des doctorants et post-doctorants de tous horizons, je tiens à tous les remercier pour leur convivialité et pour la richesse des échanges qui en ont résulté.

Je ne peux finir ces remerciements sans mentionner ma famille et mes proches. Rien de tout cela n'aurait été possible sans l'éducation et le soutien sans faille de mes parents que je ne remercierai jamais assez. Je remercie infiniment Laetitia, Elodie, Armony, Océane, Anaïs, Faustine, Diogo, Sofia, Roger, Pablo, Evi, Tatiana, Florin, Ioana et Lucia pour leur amitié et pour tous les moments que nous avons partagés.

## Résumé

Ce travail de thèse a consisté à étudier la nature chimique, les origines, ainsi que les propriétés optiques des aérosols en Afrique de l'Ouest. Nous avons en particulier recherché les liens entre la composition chimique des particules fines en surface et les propriétés optiques des aérosols. Notre étude s'est appuyée sur les mesures effectuées au cours de la campagne de terrain SHADOW sur le site de M'Bour (Sénégal) durant deux périodes d'observations intensives : mars à juin 2015 (POI-1) et novembre 2015 à janvier 2016 (POI-2).

Un dispositif instrumental permettant une caractérisation chimique en ligne et à haute résolution temporelle des aérosols submicroniques (TEOM-FDMS, ACSM, aethalomètre) a été mis en place, en parallèle d'instruments de mesure des propriétés optiques des aérosols en surface (aethalomètre, néphélomètre) et sur la colonne atmosphérique par télédétection (photomètre, Lidar).

Les données météorologiques couplées à différents outils statistiques ont permis de classer les espèces ayant une contribution locale et/ou régionale, et d'identifier les zones sources à l'origine des fortes concentrations. La modélisation sources-récepteur (PMF) a permis une analyse approfondie de la fraction organique des  $PM_{10}$ , mettant en évidence une photochimie très active et l'influence d'activités anthropiques spécifiques (incinération de déchets, fumage de poisson).

Nous avons pu caractériser, selon la saison, les types d'aérosols contribuant majoritairement à l'extinction des particules fines mesurée en surface à M'Bour, ainsi que mettre en évidence les liens/différences entre mesures de télédétection et propriétés chimiques/optiques des particules fines au cours des deux POI.

## Mots clefs

Aérosols,  $PM_{10}$ , composition chimique, PMF, ACSM, aethalomètre, télédétection, M'Bour

## **Abstract**

The aim of this thesis consists in studying the chemical nature, the origins as well as the optical properties of aerosols in West Africa. We focused on establishing the links between the chemical composition of fine particles at surface and aerosols optical properties. Our study is based on measurements acquired during the SHADOW field campaign, implemented on the M'Bour (Senegal) site during two intensive observation periods: March to June 2015 (IOP-1) and November 2015 to January 2016 (IOP-2).

For this purpose, an instrumentation allowing online chemical characterization of surface  $PM_{10}$  (ACSM, TEOM-FDMS, aethalometer), at high time resolution, was implemented in parallel with instruments measuring aerosols optical properties at surface (aethalometer, nephelometer) and along the atmospheric column by remote sensing (Lidar, photometer).

The coupling of meteorological data with statistical tools allowed determining the local and/or regional contribution of the different species, and identifying the source areas responsible for the high concentrations observed on site. The source receptor model (PM) allowed to further investigate the submicronic organic fraction, highlighting a fast photochemistry and the influence of specific anthropogenic activities (waste burning, fish smoking).

We were also able to characterize, per season, the type of aerosols contributing to the fine particle extinction measured at surface, as well as to show links/differences between remote sensing and surface chemical/optical properties of fine particles during the two IOP.

## **Key words**

Aerosols,  $PM_{10}$ , chemical composition, PMF, ACSM, aethalometer, remote sensing, MBour

# Table des matières

Liste des acronymes .....	1
Chapitre 1. Introduction .....	1
1.1 Contexte général .....	1
1.2 Les aérosols .....	2
1.2.1 Sources et types d'aérosols .....	3
1.2.2 Composition chimique.....	6
1.2.3 Propriétés microphysiques .....	9
1.2.4 Propriétés optiques .....	10
1.2.5 Variabilité spatio-temporelle .....	13
1.3 Impacts des aérosols .....	16
1.3.1 Sanitaires et environnementaux.....	16
1.3.2 Climatique .....	17
1.4 Les types d'observations .....	18
1.5 Les aérosols en Afrique de l'Ouest.....	20
1.6 Objectifs et stratégies de la thèse.....	27
Chapitre 2. Instrumentation et méthode .....	29
2.1 Les campagnes SHADOW.....	29
2.2 Instruments.....	31
2.2.1 Mesures in situ en surface .....	31
2.2.1.1 Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) .....	31
2.2.1.2 Aethalomètre AE33 .....	35
2.2.1.3 Microbalances TEOM .....	36
2.2.1.4 Néphélomètre .....	37
2.2.2 Mesures de télédétection.....	38
2.2.2.1 Lidar .....	38
2.2.2.2 Photomètre Cimel .....	39
2.2.2.3 Filtrage des mesures intégrées verticalement .....	40
2.2.3 Instrumentation météorologique .....	41
2.3 Pré-analyse et traitement des jeux de données .....	41
2.3.1 Disponibilité et coïncidence des données .....	41

2.3.2	Outils de détermination des sources .....	42
2.3.2.1	Classification des masses d'air en surface .....	42
2.3.2.2	Rétro-trajectoires et origines géographiques.....	47
2.3.2.3	Factorisation en matrice positive (PMF) .....	48
2.3.2.4	Déconvolution des composés absorbants.....	52
Chapitre 3. Première période d'Observation Intensive (POI-1) .....		61
3.1	Composition chimique et identification des sources de PM <sub>1</sub> .....	61
3.1.1	Composition chimique des PM <sub>1</sub> et variabilité temporelle .....	61
3.1.1.1	Concentrations massiques des NR-PM <sub>1</sub> , PM <sub>1</sub> et PM <sub>10</sub> .....	61
3.1.1.2	Concentrations en composés absorbants dans les PM <sub>1</sub> .....	63
3.1.1.3	Composition chimique moyenne des PM <sub>1</sub> .....	67
3.1.1.4	Variabilités de la composition chimique des PM <sub>1</sub> .....	74
3.1.1.5	Conclusion sur la composition chimique en surface.....	78
3.1.2	Identification des sources.....	79
3.1.2.1	Origines des masses d'air et des vents de surface .....	79
3.1.2.2	Origine des OM .....	81
3.1.2.3	Origines géographiques des espèces mesurées en surface .....	87
3.1.2.4	Conclusion sur les origines géographiques des espèces mesurées en surface .....	90
3.2	Propriétés optiques des aérosols.....	91
3.2.1	In situ .....	91
3.2.2	Téledétection .....	94
3.2.2.1	Lidar .....	94
3.2.2.2	Mesures photométriques.....	96
3.2.3	Conclusions et interprétation des mesures de propriétés optiques .....	100
Chapitre 4. Seconde Période d'Observation Intensive (POI-2).....		103
4.1	Composition chimique et identification des sources de PM <sub>1</sub> .....	103
4.1.1	Composition chimique des PM <sub>1</sub> et variabilité temporelle.....	103
4.1.1.1	Concentrations massiques des NR-PM <sub>1</sub> , PM <sub>1</sub> et PM <sub>10</sub> .....	103
4.1.1.2	Concentrations en composés absorbants dans les PM <sub>1</sub> .....	105
4.1.1.3	Composition chimique moyenne des PM <sub>1</sub> .....	109
4.1.1.4	Variabilité de la composition chimique des PM <sub>1</sub> .....	112

4.1.1.5	Conclusion sur la composition chimique en surface.....	116
4.1.2	Identification des sources.....	117
4.1.2.1	Origines des masses d'air et des vents de surface .....	117
4.1.2.2	Origines des OM.....	119
4.1.2.3	Origines géographiques des espèces mesurées en surface .....	125
4.2	Propriétés optiques des aérosols.....	127
4.2.1	In situ .....	127
4.2.2	Téledétection .....	132
4.2.2.1	Lidar.....	132
4.2.2.2	Photomètre.....	134
4.2.3	Conclusions et interprétation des mesures de propriétés optiques .....	137
4.3	Comparaison entre POI-1 et POI-2.....	138
4.3.1	Concentration massique.....	138
4.3.2	Composition chimique.....	140
4.3.3	Identification des sources.....	145
4.3.4	Propriétés optiques .....	148
4.3.4.1	In situ .....	148
4.3.4.2	Téledétection .....	151
Chapitre 5. Interprétation des propriétés optiques des aérosols mesurées in situ et par téledétection .....		157
5.1	Liens entre propriétés optiques et composition chimique in situ .....	157
5.1.1	Absorption .....	158
5.1.2	Diffusion.....	160
5.1.3	Extinction .....	163
5.1.3.1	L'algorithme IMPROVE .....	164
5.1.3.2	Contribution des espèces à l'extinction .....	169
5.2	Liens entre mesures in situ et par téledétection .....	171
5.2.1	Mesures Lidar à 300 m d'altitude .....	172
5.2.1.1	Propriétés optiques.....	172
5.2.1.2	Fractions de PM et composition chimique .....	176
5.2.2	Mesures photométriques intégrées verticalement .....	178
5.2.2.1	Filtres sur la répartition verticale.....	179

5.2.2.2	Propriétés optiques.....	180
5.2.2.3	Concentration massique et composition chimique .....	185
Chapitre 6. Conclusion générale et perspectives.....		187
Annexe 0 : Valorisation scientifique .....		195
Annexe 1 : Chapitre 2 .....		197
Annexe 2 : Chapitre 3 et chapitre 4.....		200
Annexe 3 : Chapitre 5 .....		205
Références .....		207
Liste des Figures .....		234
Liste des Tableaux .....		238



## Liste des acronymes

- AAE : *Absorption Ångström Exponent* (exposant d'Ångström d'absorption)
- ACSM : *Aerosol Chemical Speciation Monitor*
- AERONET : *AERosols RObotic NETwork*
- AMMA : *Analyse Multidisciplinaire de la Mousson Africaine*
- AMS : *Aerosol Mass Spectrometer*
- AOP : *Aérosol Organique Primaire*
- AOS : *Aérosol Organique Secondaire*
- AOT : *Aerosol Optical Thickness* (épaisseur optique en aérosol)
- BB : *Biomass Burning* (combustion de biomasse)
- BBOA : *Biomass Burning Organic Aerosols*
- BC : *Black Carbon* (carbone suie)
- BrC : *Brown Carbon* (carbone brun)
- CCN : *Cloud Condensation Nuclei* (noyaux de condensation des nuages)
- CDP : *Cloud Droplet Probe*
- CE : *Collection Efficiency* (efficacité de collecte)
- Chl : chlorure
- CPC : *Condensation Particle Counter* (compteur de noyaux de condensation)
- COA : *Cooking-like Organic Aerosols*
- COL : COLonne
- COV : *Composés Organiques Volatils*
- $d_a$  : diamètre aérodynamique
- DACCWA : *Dynamics-aerosol-chemistry-cloud interactions in West Africa*
- DABEX : *Dust and Biomass-burning experiment*
- DMS : diméthylsulfure
- DODO : *Dust Outflow and Deposition to the Ocean*
- DS : *Direct Sun*
- EAE : *Extinction Ångström Exponent* (exposant d'Ångström d'extinction)
- EC : *Elemental Carbon* (carbone élémentaire)
- GIEC : *Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat*
- GES : *Gaz à Effet de Serre*
- GSFC : *Goddard Space Flight Center*
- HOA : *Hydrocarbon-like Organic Aerosols*
- ID : *Inversion de Dubovik*
- IRD : *Institut de Recherche pour le Développement*
- IS : *In Situ*
- LAC : *Light Absorbing Compounds*
- LCOA : *Local Combustion Organic Aerosols*
- LO-OOA : *Less-Oxidized Oxygenated Organic Aerosols*

- MA : Masse d'Air
- MAE : *Mass Absorption Efficiency* (efficacité d'absorption massique)
- MEE : *Mass Extinction Efficiency* (efficacité d'extinction massique)
- MSE : *Mass Scattering Efficiency* (efficacité de diffusion massique)
- MO-OOA : *More-Oxidized Oxygenated Organic Aerosols*
- OA : *Organic Aerosols*
- OMS (WHO) : Organisation Mondiale de la Santé (*World Health Organization*)
- OPC : *Optical Particle Counter*
- NR/R : *Non-Refractory/Refractory* (non-réfractaire/réfractaire)
- NWR : *Non-parametric Wind Regression*
- OM : *Organic Matter* (matière organique)
- PCASP : *Passive Cavity Aerosol Spectrometer Probe*
- PMF : *Positive Matrix Factorization*
- PM<sub>x</sub> : *Particulate Matter* (matière particulaire de diamètre inférieur à x µm)
- POI : Période d'Observation Intensive
- POLCA : POLLution des Capitales Africaines
- PSAP : *Particle Soot Absorption Photometer*
- PSCF : *Potential Source Contribution Function*
- RF : *Response Factor* (facteur de réponse)
- RH : *Relative Humidity* (humidité relative)
- RIE : *Relative Ionization Efficiency* (efficacité d'ionisation relative)
- RLM : Régression Linéaire Multiple
- SAE : *Scattering Ångström Exponent* (exposant d'Ångström de diffusion)
- SAMUM : *Saharan Mineral Dust Experiment*
- SEM/TEM : *Scattered/Transmission Electron microscopy*
- SHADE : *Saharan Dust Experiment*
- SHADOW : *Saharan Dust over West Africa*
- SOP : *Special Observation Period* (période d'observations spéciale)
- SS : *Sea Salt* (sels marins)
- SSA : *Single Scattering Albedo* (albédo de simple diffusion)
- TEOM : *Tapered Element Oscillating Microbalance*
- TSP : *Total Suspended Particles* (ensemble des particules en suspension)
- Unacc. : *Unaccounted* (matière particulaire indéterminée)
- USA : *UltraSonic Anemometer* (anémomètre ultrasonique)
- UTC : *Coordinated Universal Time*
- UV : UltraViolet
- V<sub>c/f</sub> : *Volume of Coarse/Fine particles* (volume de particules grossières/fines)
- WVMR : *Water Vapor Mixing Ratio* (rapport de mélange en vapeur d'eau)
- XRF : *X-Ray Fluorescence analysis* (analyse par fluorescence X)



# Chapitre 1. Introduction

## 1.1 Contexte général

L'impact des activités humaines sur le climat, lié en particulier aux émissions de gaz à effet de serre, et mis en évidence au cours des dernières décennies par la hausse de la température moyenne de la Terre, est aujourd'hui un enjeu scientifique et sociétal majeur. Afin de mieux comprendre les variations climatiques observées aujourd'hui et de prévoir celles qui se produiront dans les années à venir, il est important d'acquérir une vision complète des composés atmosphériques et paramètres qui influencent les variations du climat.

Depuis le début du XIXe siècle, une hausse globale des températures à la surface de la Terre a été observée. La Figure 1.1 illustre cette tendance, avec une augmentation d'environ 0,6°C des températures moyennes de surface observées entre 1956 et 2005, par rapport à la moyenne de 1901 à 2000.

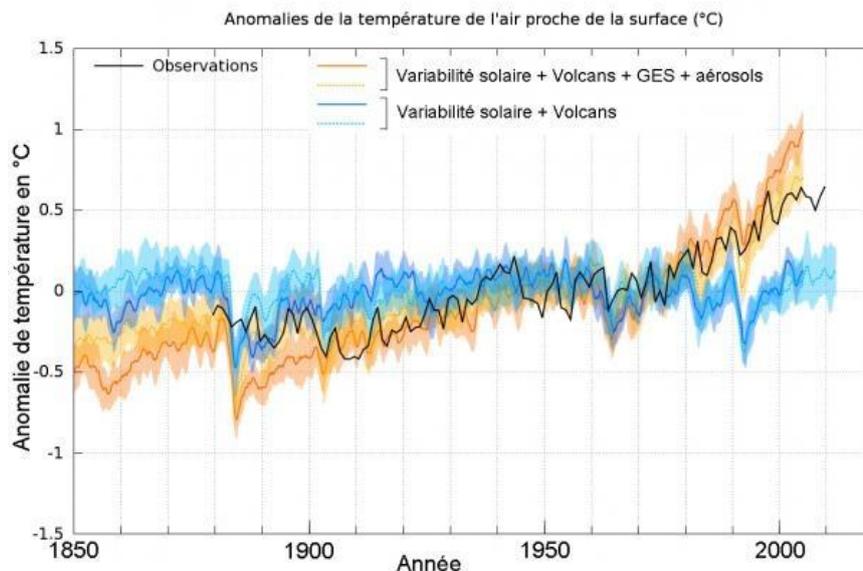


Figure 1.1. Évolution de 1850 à 2005 de la température annuelle moyenne à la surface de la Terre par rapport à la température moyenne de la période 1901-2000 prise comme référence, mesurée (courbe noire) et calculée par les modèles du CNRM-CERFACS (traits pointillés) et de l'IPSL (traits pleins). Les courbes bleues ne tiennent compte que des forçages naturels tandis que les courbes orange tiennent compte des forçages naturels et des forçages anthropiques. Source : <http://www.insu.cnrs.fr/environnement/climat-changement-climatique/les-resultats-les-temperatures>.

Dans leur rapport de 2013, les experts du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat) ont annoncé comme « extrêmement probable » le rôle dominant des activités humaines sur le réchauffement climatique mesuré depuis le milieu du XX<sup>e</sup> siècle. Ces experts ont majoritairement attribué ces changements climatiques au forçage radiatif causé par les émissions anthropiques de Gaz à Effet de Serre (GES) et autres constituants

non gazeux, notamment les aérosols, dont les concentrations dans l'atmosphère n'ont cessé de croître depuis la révolution industrielle. Par exemple, les concentrations atmosphériques de GES tels que le dioxyde de carbone ou le méthane sont passés respectivement de 270 ppm et 700 ppb en période préindustrielle à 350 ppm et 1800 ppb en 2010 (IPCC, 2013). L'impact de ces composés sur le climat est illustré Figure 1.1. Cette figure montre que les modélisations prenant en compte les forçages naturels (énergie solaire et volcans) et anthropiques, incluant les GES et aérosols, résultent en une meilleure estimation des températures mesurées en comparaison aux modélisations effectuées à partir des forçages naturels seuls.

La connaissance de la composition chimique de l'atmosphère est un facteur primordial dans la compréhension du réchauffement climatique actuel. La composition chimique de l'atmosphère terrestre subit de nombreux changements, et se trouve aujourd'hui directement influencée par les rejets anthropiques qui provoquent ainsi des perturbations importantes, notamment de ses propriétés radiatives. Alors que les forçages radiatifs des principaux GES sont relativement bien quantifiés, les impacts radiatifs des aérosols induits par leurs propriétés physiques et chimiques, ainsi que leurs rôles sur les propriétés des nuages, demeurent mal quantifiés (IPCC, 2013).

En parallèle de cet impact global sur le climat, les aérosols, à l'échelle locale, vont également avoir un impact sanitaire sur les populations qui sont directement exposées à leurs émissions. Dans un communiqué de 2014, l'organisation mondiale de la santé (*World Health Organization*) a ainsi attribué à la pollution atmosphérique environ 7 millions de décès prématurés par an (WHO, 2014).

Dans le but de contribuer à l'amélioration des estimations de ces impacts, nous nous intéresserons dans la suite de ce travail aux propriétés optiques, et à leur dépendance aux propriétés microphysiques et chimiques, des aérosols atmosphériques.

## 1.2 Les aérosols

Les aérosols représentent la part des composés atmosphériques non-gazeux. Ils sont ainsi définis comme des particules sous forme solide, liquide ou un mélange de ces deux états, en suspension dans l'atmosphère. Dans le but de différencier les aérosols des particules nuageuses, les hydrométéores – qui qualifient l'ensemble des formes condensées de l'eau dans l'atmosphère telles que les gouttelettes d'eau, la neige ou les cristaux de glace – sont exclus de cette définition.

La multiplicité des sources d'aérosols permet d'expliquer leur diversité aussi bien du point de vue morphologique, de leur composition chimique et de leur taille, que de leurs propriétés optiques. Ces particules, dont la taille peut varier de quelques nanomètres à 100  $\mu\text{m}$ , peuvent être classées selon leur diamètre aérodynamique ( $d_a$ ). On distingue ainsi les  $\text{PM}_{10}$  ( $d_a < 10 \mu\text{m}$ ), les  $\text{PM}_{2.5}$  ( $d_a < 2,5 \mu\text{m}$ ) et les  $\text{PM}_1$  ( $d_a < 1 \mu\text{m}$ ). Ces particules, présentes en permanence dans l'atmosphère, ont des propriétés et des niveaux de concentrations très

variables dans le temps et l'espace, ce qui complique l'estimation précise de leurs impacts radiatifs.

Les aérosols se différencient également par les mécanismes à l'origine de leur formation. On distingue ainsi les aérosols primaires, qui proviennent d'une émission directe dans l'atmosphère au travers soit de processus mécaniques (action du vent sur une surface) soit par des processus de combustion partielle (matières fossiles, biomasse, éruptions volcaniques), des aérosols qualifiés de secondaires. Ces derniers résultent de la conversion en particules de précurseurs gazeux présents dans l'atmosphère, les particules étant alors formées par des phénomènes de nucléation, condensation ou coagulation.

Une fois en suspension dans l'atmosphère et selon leur durée de vie, les aérosols vont être transportés sur des distances plus ou moins longues jusqu'à leur élimination dans la basse atmosphère, qui se produit par dépôt sec (sédimentation) ou humide (précipitations). Le temps de résidence des particules dépend principalement de leurs tailles et des conditions météorologiques, résultant pour les particules les plus grandes en une durée de vie très courte (de l'ordre de quelques heures). Les particules les plus fines peuvent persister dans l'atmosphère sur des durées allant typiquement d'une semaine à une dizaine de jours, lorsqu'elles sont transportées à proximité de la surface, voire jusqu'à plusieurs mois lorsque transportées en altitude.

La diversité des sources d'émissions de particules, qui seront détaillées dans la section suivante, et les transformations que les aérosols subissent durant leur transport vont grandement influencer leurs compositions chimiques et leurs tailles, et par conséquent modifier leurs propriétés optiques et ultimement radiatives.

### 1.2.1 Sources et types d'aérosols

Les aérosols peuvent être classés selon deux grandes familles de sources : les sources naturelles et anthropiques. Chacune de ces sources émet des quantités variables d'aérosols (et/ou de précurseurs gazeux), dont les estimations annuelles globales sont reportées dans le Tableau 1.1.

A l'échelle globale, la masse totale de particules d'origine naturelle mise en suspension est nettement supérieure à celle des particules anthropiques, comme le montre les émissions globales répertoriées dans le Tableau 1.1. D'après Delmas et al. (2005), les sources naturelles représenteraient 70 à 90% des émissions totales en masse des aérosols.

Les paragraphes suivants vont d'abord décrire les principales sources naturelles puis anthropiques d'aérosols, en considérant successivement leurs émissions primaires et les émissions en précurseurs d'aérosols.

**La source marine** représente la source naturelle la plus importante d'aérosols, en émettant entre 1 000 et 6 000 Tg d'embruns marins par an (Tableau 1.1). Ces aérosols marins, de

types primaires, sont produits par l'action mécanique du vent sur la surface des océans (Woodcock et al., 1953). L'émission de ces aérosols dépend ainsi principalement des vitesses de vent, qui au-delà d'un certain seuil permettent l'arrachement et la mise en suspension dans l'atmosphère de particules d'eau salée. Le diamètre de ces embruns marins peut varier d'une centaine de nanomètres à une dizaine de micromètres. Les embruns marins peuvent contenir une part de matériel biologique et des sels inorganiques, plus généralement appelés sels marins (SS pour *sea salt*). En terme de flux massique, la majeure partie des émissions de ces sels marins se fait dans la fraction supermicronique ( $d_a > 1\mu\text{m}$ ) (O'Dowd et al., 1997), les émissions en  $\text{PM}_1$  ne représentant que 24 Tg par an selon Vignati et al. (2010).

**Les sources terrigènes**, qui correspondent majoritairement aux régions désertiques, sont à l'origine des émissions primaires de poussières minérales (MD pour *mineral dust*), dont les diamètres sont compris entre une centaine de nanomètres et une dizaine de micromètres. Tout comme pour les embruns marins, le processus de soulèvement des poussières est mécanique et nécessite le dépassement d'une vitesse minimale des vents en surface (Marticorena and Bergametti, 1995). Cette vitesse seuil dépend également de la rugosité du sol et de son humidité. Les quantités de MD émises par an sont elles aussi relativement élevées, entre 1 000 et 3 000 Tg, dont l'une des sources les plus importantes est le désert saharien avec des émissions estimées entre 585 et 759 Tg par an entre 1996 et 2001 (Laurent et al., 2008). Ces sources émettent en majorité des MD supermicroniques ( $d_a > 1\mu\text{m}$ ).

**Les sources volcaniques** possèdent des émissions nettement plus variables. Elles vont dépendre de la fréquence des éruptions volcaniques émettrices directes dans l'atmosphère de cendres volcaniques, qui se composent principalement de roches pulvérisées et de minéraux. Ces aérosols volcaniques primaires, de diamètre généralement supérieur au micron, vont avoir une courte durée de vie dans l'atmosphère, sauf si la vitesse d'éjection leur permet d'atteindre la stratosphère. En revanche ces éruptions s'accompagnent de dégagements gazeux riches en composés soufrés tels que  $\text{SO}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$  dont les émissions annuelles sont comprises entre 6 et 20 Tg de soufre par an (Tableau 1.1). L'oxydation dans l'atmosphère de ces gaz précurseurs conduit à la formation d'aérosols sulfatés submicroniques, qui selon l'altitude à laquelle ils sont émis vont avoir des durées de vie de quelques semaines (troposphère) à plusieurs mois voire années (stratosphère).

La **biosphère** émet un certain nombre d'aérosols primaires, dont les spores émis à hauteur de 30 Tg/an et les pollens, qui correspondent à des aérosols relativement grossiers, avec des tailles comprises entre 1 et  $100\mu\text{m}$ . Les bactéries et virus sont également considérés comme des particules biogéniques, leur diamètre pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs microns pour les plus grosses bactéries, ces dernières correspondant à des émissions de 40 à 1 800 Gg/an. Les émissions des embruns marins au niveau des océans peuvent également entraîner une mise en suspension de matériel organique, lié aux activités biologiques marines, résultant en des émissions d'aérosols organiques submicroniques

primaires (Leck and Bigg, 2008). Ces émissions participent à des émissions annuelles totales en aérosols biogéniques primaires de l'ordre de 1 000 Tg. Ces sources terrestres et océaniques sont également à l'origine d'émissions de gaz précurseurs : en effet la végétation (plantes et algues) émet dans l'atmosphère des quantités importantes de composés organiques volatils (COV) ainsi que des quantités plus modérées d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>). On notera qu'en plus de ces composés certaines activités planctoniques émettent du diméthylsulfure (DMS). Les terpènes sont des COV principalement émis par les plantes avec des émissions annuelles pouvant aller de 40 à 400 Tg. Dans une étude de 2014, les émissions globales en COV biogéniques ont été estimées à 760 Tg/an (Sindelarova et al., 2014). L'oxydation de ces précurseurs résulte en la formation d'aérosols secondaires submicroniques de nature organique, soufrée et azotée.

**Les feux de biomasse**, qui conduisent à la combustion de matière organique végétale, sont responsables, tout comme pour les sources biogéniques, de l'injection dans l'atmosphère de précurseurs gazeux tels que les COV, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>. La combustion partielle de cette matière organique génère, en plus, des aérosols primaires dont les composés organiques carbonés, principalement constitués d'atomes d'oxygène et d'hydrogène, et le carbone suie (BC pour *black carbon*), majoritairement composé d'atomes de carbone. Ces sources naturelles d'aérosols issus de la combustion de biomasse (ou BB pour *biomass burning*), comme les feux de forêt, émettent au total entre 20 et 35 Tg d'aérosols par an.

Bien que les émissions anthropiques ne représentent que ≈10% en masse des émissions totales d'aérosols, les concentrations en nombre de particules produites sont nettement supérieures à celles observées pour les aérosols naturels (Boucher, 2015).

**Les feux de biomasse** d'origine anthropique, tels que la culture sur brûlis ou le chauffage au bois, représentent à l'échelle globale des émissions de 50 à 90 Tg/an. En termes d'émissions d'aérosols primaires, la source de BB anthropique apparaît comme supérieure à la source naturelle. De plus ces aérosols primaires possèdent des diamètres principalement submicroniques (Rau, 1989) ainsi qu'une fraction supermicronique (Park and Lee, 2003).

**La combustion de combustibles fossiles**, tels que le charbon ou le pétrole, est notamment employée par les industries dans la production énergétique et par le transport automobile. Elle représente la principale source de pollution rencontrée dans les pays développés ou en développement. Cette source émet directement dans l'atmosphère des quantités importantes de BC et de carbone organique, avec des émissions annuelles respectives de 6-10 et 20-30 Tg/an. Ces processus produisent également des quantités non négligeables de SO<sub>2</sub> (70-90 Tg/an) et NO<sub>x</sub> (30-40 Tg/an), qui seront par la suite convertis en sulfates et nitrates submicroniques. La majorité des aérosols primaires ou secondaires émis par ces sources sont de taille submicronique. Certaines industries ainsi que le transport automobile vont également être des sources de MD par émission directe ou resuspension,

respectivement. A l'échelle globale, ce type d'émissions reste cependant largement minoritaire en comparaison des sources désertiques.

**Les activités agricoles**, et notamment l'agriculture et l'élevage intensifs, contribuent également aux émissions de gaz précurseurs tels que les COV et NO<sub>x</sub>; à l'échelle globale ces activités représentent surtout les principales sources d'émissions en NH<sub>3</sub> causées par les déjections animales issus de l'élevage intensif et par les épandages d'engrais (Asman et al., 1998; Warner et al., 2017)

Tableau 1.1. Flux approximatifs d'émissions des principaux types d'aérosols primaires et des précurseurs d'aérosols secondaires en Tg = 10<sup>12</sup> g (millions de tonnes) et Gg = 10<sup>9</sup> g (milliers de tonnes) par an. C : carbone, S : soufre, N : azote. Source : Boucher (2015).

Types d'aérosols	Flux d'émissions (par an)
<b>Naturels</b>	
<u>Primaires</u>	
Embruns marins	1 000 - 6 000 Tg
Poussières désertiques	1 000 - 3 000 Tg
Aérosols de feux de biomasse	20 - 35 Tg
Aérosols biogéniques terrestres	De l'ordre de 1 000 Tg
dont bactéries	40 - 1 800 Gg
dont spores	30 Tg
<u>Précurseurs</u>	
Diméthylsulfure (DMS)	20 - 40 Tg S
SO <sub>2</sub> volcaniques	6 - 20 Tg S
Terpènes	40 - 400 Tg
<b>Anthropiques</b>	
<u>Primaires</u>	
Poussières industrielles	40 - 130 Tg
Aérosols de feux de biomasse	50 - 90 Tg
Carbone suie (issu des carburants fossiles)	6 - 10 Tg
Carbone organique (issu des carburants fossiles)	20 - 30 Tg
<u>Précurseurs</u>	
Composés Organiques Volatils (COV)	100 - 560 Tg C
SO <sub>2</sub>	70 - 90 Tg S
NH <sub>3</sub>	20 - 50 Tg N
NO <sub>x</sub>	30 - 40 Tg N

### 1.2.2 Composition chimique

La diversité des sources naturelles et anthropiques d'aérosols résulte logiquement en une variété toute aussi importante de la composition chimique des particules émises dans l'atmosphère. Malgré les limitations liées au caractère in situ des mesures nécessaires à la caractérisation chimique des aérosols, les instruments et techniques d'analyses disponibles aujourd'hui permettent une caractérisation plus complète des principaux composants particuliers (Laj et al., 2009).

Un exemple de ce type de caractérisation est donné Figure 1.2, qui montre les compositions chimiques moyennes annuelles obtenues à partir de mesures différées effectuées sur 39 sites européens, pour les aérosols associés aux particules grossières (PM<sub>2,5-10</sub>) et pour ceux

associés aux particules mesurées dans les  $PM_{2,5}$  (Putaud et al., 2010). La complexité d'une caractérisation chimique totale est mise en évidence par la part significative en matériel indéterminé (Unacc. pour *unaccounted*), que l'on retrouve dans les deux fractions  $PM_{2,5-10}$  et  $PM_{2,5}$  pour la plupart des sites. Ces compositions chimiques montrent une variabilité importante selon les types de sites (urbains, péri-urbains, ruraux, fond régional, etc.), et en fonction de leur localisation. Ces résultats montrent également des différences de composition chimique selon les fractions en tailles de particules considérées. On observe qu'en Europe, les  $PM_{2,5}$  sont dominés par les sulfates non marins (nss- $SO_4$ ), les composés organiques (OM), avec également une fraction importante due au carbone élémentaire (EC). Les nitrates sont des espèces dont les contributions apparaissent à peu près équivalentes dans les  $PM_{2,5}$  et dans les  $PM_{2,5-10}$ , alors que les MD et SS influencent majoritairement la fraction grossière et sont plus élevés selon leur localisation (proximité du Sahara ou des littoraux, respectivement).

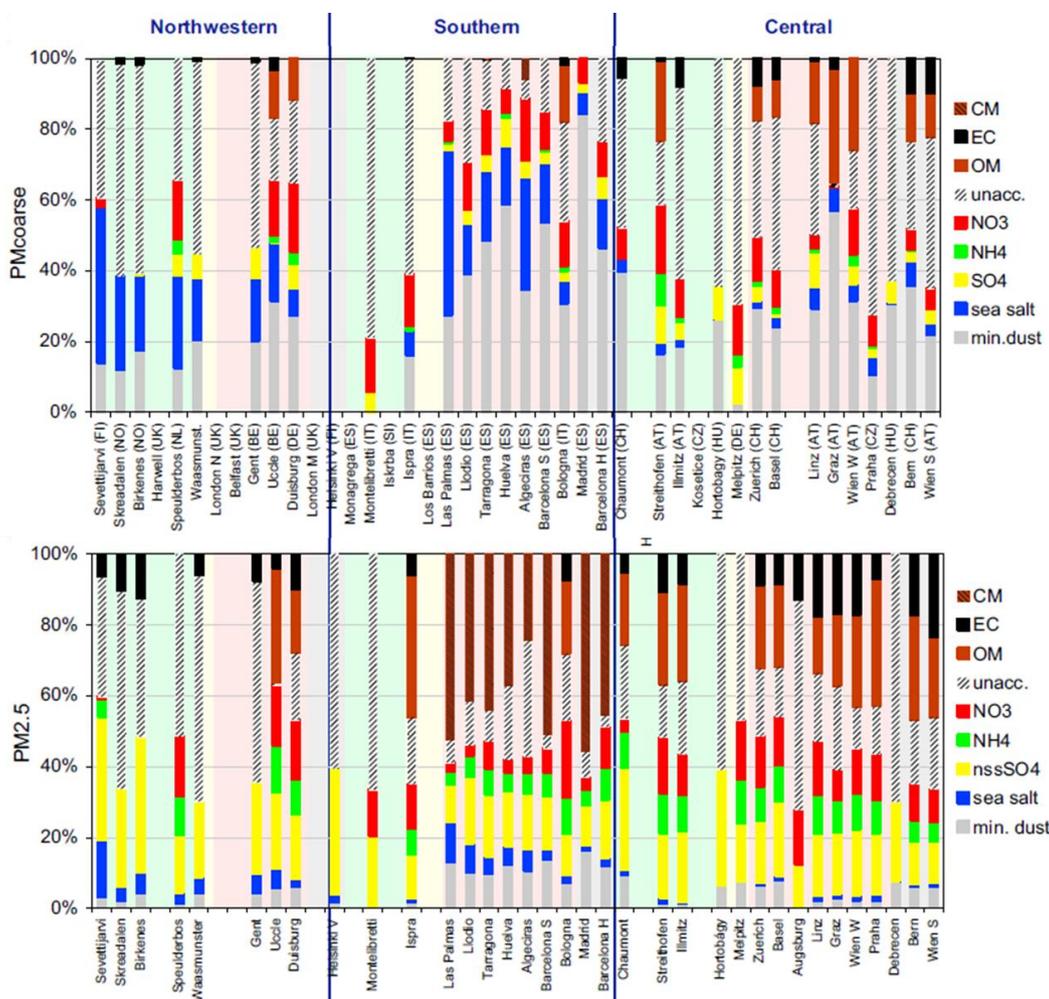


Figure 1.2. Composition chimique annuelle de la fraction grossière des PM (coarse,  $PM_{2,5-10}$ ) et  $PM_{2,5}$  de 39 sites européens de différentes typologies (Putaud et al., 2010). Les sites sont classés selon leur position géographique (de gauche à droite : Europe du nord-ouest, du sud et centrale). Le fond coloré indique si le site est de typologie « fond rural » - vert, « urbain » -jaune ou « péri-urbain » - rose.

Au cours des dernières années, les avancées instrumentales réalisées en terme de spectrométrie de masse dédiée à l'étude des aérosols (AMS pour *Aerosol Mass Spectrometry*) ont permis des caractérisations en ligne et à haute résolution temporelle de la composition chimique et de la distribution en taille des aérosols submicroniques non-réfractaires, ou NR-PM<sub>1</sub> (pour *non-refractory-PM<sub>1</sub>*), qui correspondent aux espèces vaporisables à des températures inférieures à 600°C. Cette technique de mesure exclut donc les poussières minérales, sels marins, et carbone élémentaire, mais permet en revanche de quantifier les concentrations (dans les PM<sub>1</sub>) en ammonium, sulfates, nitrates, chlorures non marins et matière organique. Bien que la plupart des AMS ne permettent pas de mesurer les PM<sub>1</sub> réfractaires (ou R-PM<sub>1</sub>), notons que certaines versions des AMS rendent possible la caractérisation plus spécifique des BC, SS ou MD (Cross et al., 2009; Onasch et al., 2012). L'ACSM (*Aerosol Chemical Speciation Monitor*, Ng et al., 2011a), récemment développé pour la caractérisation chimique en routine et à long terme des NR-PM<sub>1</sub>, est basé sur le même principe que l'AMS, sans toutefois donner accès à la distribution en taille. Cet instrument, déployé dans notre étude pour la caractérisation chimique des aérosols, sera décrit plus en détail dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

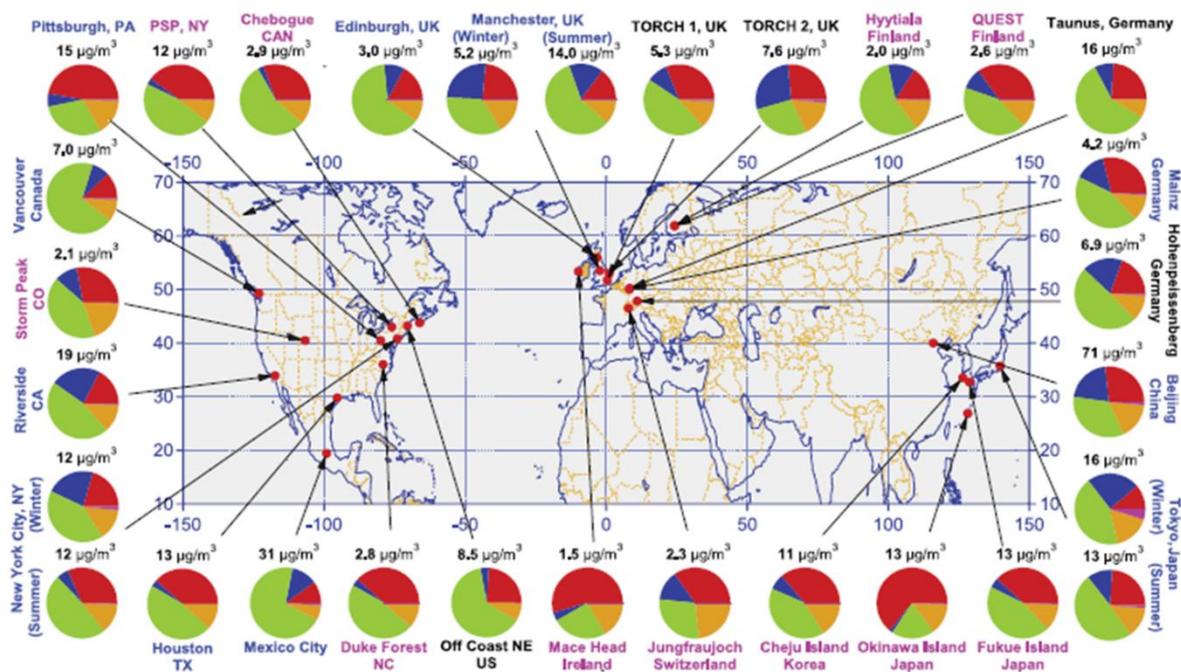


Figure 1.3. Concentrations et compositions chimiques des aérosols submicroniques mesurés par spectrométrie de masse (organique : vert ; sulfate : rouge ; nitrate : bleu ; ammonium : orange ; et chlorure : violet) sur des sites urbains (nom en bleu), péri-urbains (noir) et ruraux (violet) (Zhang et al., 2007b)

Au cours des dernières années, le déploiement de spectromètres de masse dédiés aux aérosols lors de campagnes de terrain menées sur différents continents a permis de mettre en évidence des tendances géographiques et saisonnières de la composition chimique des NR-PM<sub>1</sub>. Ainsi, Zhang et al. (2007) ont répertorié les compositions chimiques et concentrations moyennes en NR-PM<sub>1</sub> mesurées sur 37 sites où des campagnes AMS ont été

prises en place. Ces résultats, présentés Figure 1.3, montrent que, malgré une certaine variabilité de la composition chimique, les NR-PM<sub>1</sub> sont globalement dominés par les espèces organiques et les sulfates, avec des fractions respectives de 45 et 32% en moyenne sur l'ensemble des 37 sites. On observe également que les sites urbains, situés à proximité des sources d'émissions liées aux activités humaines, montrent des contributions plus élevées en nitrates. Ces niveaux plus élevés de nitrates, qui peuvent représenter jusqu'à 28% des NR-PM<sub>1</sub> (au Royaume-Uni, voir site de Manchester Figure 1.3), sont principalement rencontrés durant la période hivernale, lorsque les températures sont suffisamment faibles pour permettre la formation (par condensation) de nitrate d'ammonium.

### 1.2.3 Propriétés microphysiques

A l'hétérogénéité de la composition chimique des aérosols induite par la diversité de leurs sources, s'ajoute la variabilité de morphologie et de taille des aérosols observés dans l'atmosphère. La taille et la forme des aérosols dépendent principalement des sources et des processus mécaniques ou chimiques ayant conduit à leur formation. La notion de distribution granulométrique a été introduite afin de caractériser l'ensemble d'une population d'aérosols en distribuant statistiquement les concentrations des particules en fonction de leurs diamètres.

Les distributions granulométriques des populations de particules généralement rencontrées dans l'atmosphère ainsi que les processus à l'origine de leurs formations et de leurs dépôts sont présentés Figure 1.4a (distribution en volume). Les diamètres correspondant aux PM<sub>1</sub>, PM<sub>2,5</sub> et PM<sub>10</sub> ainsi que ceux des particules ultrafines, fines et grossières ont également été reportés à titre de comparaison. Cette figure montre en particulier que l'ensemble des particules en suspension (ou TSP pour *Total Suspended Particles*) se répartit autour de trois modes.

Le mode ultrafin, qui correspond aux particules de diamètres inférieurs à 0,1 µm (noté UF Figure 1.4), est en majeure partie composé d'aérosols secondaires. Ce mode ultrafin se décompose en deux modes distincts, le mode de nucléation, qui correspond aux processus de nucléation des gaz précurseurs résultant en la formation de particules dont le diamètre est généralement compris entre 0,001 et 0,01 µm, et le mode d'Aitken pour les particules de diamètre compris entre 0,01 et 0,1 µm.

Les particules fines, qui correspondent à l'ensemble des aérosols de diamètre inférieur à 2,5 µm, vont comprendre l'ensemble des particules du mode ultrafin, ainsi que celles issues de la condensation des gaz sur ces particules ultrafines ou à leur coagulation. Ces phénomènes conduisent à la formation de particules de diamètres supérieurs à 0,1 µm qui vont de ce fait appartenir au mode d'accumulation. La limite haute du mode d'accumulation est généralement considérée à 1 µm (Oberdörster et al., 2005; Whitby et al., 1978) bien que certaines études lui préfèrent la valeur de 2 µm (Jacobson, 2005; Nazaroff, 2004).

Les aérosols dont le diamètre est supérieur appartiennent au mode grossier, principalement constitué de particules primaires d'origine naturelle telles que les MD, les pollens ou les sels marins.

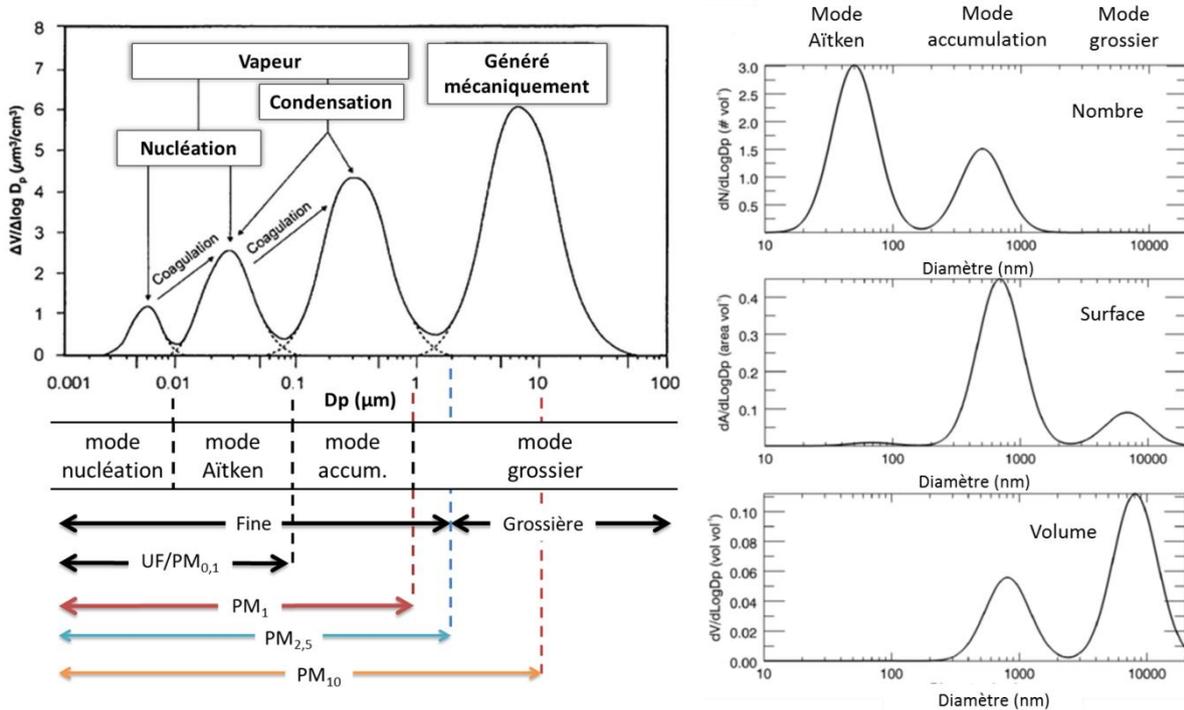


Figure 1.4. (a) Schéma des principaux processus régissant les populations d'aérosols et terminologie employée pour chaque population selon une distribution en taille volumique, adapté de Oberdörster et al. (2005) avec UF pour ultrafine. (b) Distributions théoriques en nombre, surface et volume généralement rencontrées pour des aérosols de sites ruraux, adapté de Seinfeld and Pandis (2006).

La représentation de la distribution granulométrique la plus répandue des aérosols est celle décrite par la loi de distribution statistique log-normale de Jaenicke (1993) (cf Tableau 2.4). Les concentrations en particules peuvent être exprimées en nombre, surface, volume ou masse de particules par unité de volume d'air. La Figure 1.4b est une représentation typique de la distribution en taille d'aérosols rencontrés dans les zones rurales (choisie en fonction de la nature « rurale influencée » de notre site d'observation à M'Bour), c'est-à-dire caractérisée par une domination des aérosols d'origine naturelle et une influence plus faible de sources anthropiques. Cette domination des aérosols naturels résulte en une domination de la distribution en taille volumique par les aérosols du mode grossier. La contribution des aérosols anthropiques est au contraire plus importante sur la distribution en taille en nombres de particules, caractérisée par une augmentation du mode fin (modes Aïtken et accumulation).

### 1.2.4 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des aérosols sont directement liées à la taille et à la composition chimique des particules. L'atténuation du rayonnement lumineux par les aérosols dépend

principalement de la composition chimique des particules et de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) du rayonnement incident. L'influence de la composition chimique d'une particule sur le rayonnement est représentée par son indice de réfraction :

$$n(\lambda) = \text{Re}(\lambda) - i\text{Im}(\lambda) \quad (\text{Eq. 1.1})$$

où la partie réelle (Re) renseigne sur les propriétés de diffusion de la lumière par la particule, tandis que la partie imaginaire (Im) est reliée aux propriétés d'absorption, dont les valeurs sont comprises entre 0,1 et 1,0 pour des composés absorbants tels que le carbone suie (Bond and Bergstrom, 2006).

L'indice de réfraction intervient ensuite dans le calcul de l'efficacité d'extinction de particules individuelles, notée  $Q_{\text{ext}}(\lambda)$  (Eq. 1.2). La quantification de ce phénomène passe par la définition des sections efficaces de diffusion ( $S_{\text{scat}}$ ) et d'absorption ( $S_{\text{abs}}$ ), dont l'unité est le  $\text{m}^2$ , qui expriment le degré d'interaction d'une particule avec le rayonnement. Ces grandeurs représentent la surface effective d'interaction entre le rayonnement lumineux et la particule, soit la probabilité qu'a une particule d'absorber ou diffuser la lumière. Le rapport entre ces sections efficaces et les sections géométriques des particules ( $S_g$ ) – égales à  $\pi r^2$  dans le cas de particules sphériques de rayon  $r$  – donne accès aux efficacités d'absorption ( $Q_{\text{abs}}$ ) et de diffusion ( $Q_{\text{scat}}$ ) qui sont, de ce fait, des grandeurs sans unité. La somme de ces deux termes donne l'efficacité d'extinction.

$$Q_{\text{ext}}(\lambda) = Q_{\text{scat}}(\lambda) + Q_{\text{abs}}(\lambda) = \frac{S_{\text{scat}}(\lambda)}{S_g} + \frac{S_{\text{abs}}(\lambda)}{S_g} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

A une altitude donnée, l'intégration de ces efficacités en fonction de la distribution en taille d'un ensemble de particules, décrite ici par la fonction  $n(r)$ , et à une longueur d'onde ( $\lambda$ ) donnée, permet d'obtenir les coefficients de diffusion ( $\sigma_{\text{scat}}$ ), d'absorption ( $\sigma_{\text{abs}}$ ) et d'extinctions (Ext) à la longueur d'onde correspondante (Eq. 1.3). Le coefficient d'extinction, dont l'unité est l'inverse de la distance (généralement exprimée en  $\text{Mm}^{-1}$  ou  $\text{km}^{-1}$ ), rend ainsi compte de la quantité de rayonnement absorbé ou diffusé par les aérosols.

$$\text{Ext}(\lambda) = \sigma_{\text{scat}}(\lambda) + \sigma_{\text{abs}}(\lambda) = \int_0^{\infty} (Q_{\text{scat}}(r, \lambda) + Q_{\text{abs}}(r, \lambda)) \pi r^2 n(r) dr \quad (\text{Eq. 1.3})$$

La grandeur qui mesure la capacité des aérosols à atténuer le rayonnement solaire sur l'ensemble de la colonne atmosphérique, appelée épaisseur optique en aérosol (ou AOT pour *Aerosol Optical Thickness*), correspond à l'intégration du coefficient d'extinction entre la surface ( $z_0$ ) et le sommet de l'atmosphère ( $z_{\text{max}}$ , cf. Eq. 1.4). L'AOT est dépendante de la longueur d'onde et c'est une grandeur sans unité.

$$\text{AOT}(\lambda) = \int_{z_0}^{z_{\text{max}}} \text{Ext}(z, \lambda) dz \quad (\text{Eq. 1.4})$$

La dépendance spectrale des coefficients d'absorption, de diffusion, d'extinction et de l'épaisseur optique en aérosol est renseignée par leurs coefficients d'Ångström respectifs (notés AE pour *Ångström Exponent* ou  $\alpha$ ). L'équation 1.5 décrit le calcul de l'AE à partir de

mesures d'AOT effectuées à deux longueurs d'ondes ( $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ ). Les valeurs d'AE renseignent sur la taille des particules (King et al., 1978). En effet, pour une valeur d'AE proche de 0, les particules présentes sur la colonne sont principalement distribuées dans le mode grossier. A l'inverse une valeur d'AE supérieure à 1,5 ou 2 décrit une domination de la colonne atmosphérique par des aérosols du mode fin (Dubovik et al., 2002; Schuster et al., 2006).

$$AE = - \frac{\ln(AOT(\lambda_1)/AOT(\lambda_2))}{\ln(\lambda_1/\lambda_2)} \quad (\text{Eq. 1.5})$$

La contribution de la diffusion à l'extinction est donnée par l'albédo de diffusion simple, ou SSA pour *Single Scattering Albedo* (Eq. 1.6). Cette grandeur (sans unité) est calculée à partir du rapport entre le coefficient de diffusion et le coefficient d'extinction. Dans le cas de particules purement diffusantes, la valeur du SSA sera donc égale à 1. Les valeurs de SSA diminuent en présence de particules plus absorbantes. Les valeurs de SSA étant dépendantes de la composition chimique des aérosols, ce paramètre peut servir d'indicateur du type d'aérosols en présence, en particulier s'il est combiné à l'AE.

$$SSA(\lambda) = \frac{\sigma_{\text{scat}}(\lambda)}{\text{Ext}(\lambda)} = \frac{\sigma_{\text{scat}}(\lambda)}{\sigma_{\text{scat}}(\lambda) + \sigma_{\text{abs}}(\lambda)} \quad (\text{Eq. 1.6})$$

Dans l'étude de Dubovik et al. (2002), huit années de mesures radiométriques intégrées verticalement depuis le sol et effectuées sur les différents sites du réseau mondial AERONET (Holben et al., 1998, 2001), ont permis de déterminer les propriétés optiques des principaux types d'aérosols troposphériques. La Figure 1.5 présente les profils spectraux moyens des SSA (440 et 1020 nm) et les distributions en taille associées d'aérosols de types urbain/industriel, de feux de biomasse, de poussières désertiques et océaniques.

Les aérosols urbains/industriels, à l'exception du GSFC (*Goddard Space Flight Center*), et ceux des feux de biomasse possèdent globalement des SSA plus faibles que ceux des aérosols désertiques et océaniques, mettant en évidence les propriétés plus absorbantes de ces particules. Des différences de dépendance spectrale sont également observées avec des dépendances positives pour les aérosols désertiques et négatives pour les autres types d'aérosols ; et des dépendances très marquées pour les aérosols de feux de biomasse. La restitution des distributions en taille volumiques pour ces différents aérosols montrent une nette domination du mode grossier pour les aérosols désertiques et océaniques, avec des AE associés inférieurs à 1,4. Les valeurs d'AE plus élevées associées aux aérosols émis par les activités urbaines et par les feux de biomasse mettent en évidence la présence d'aérosols plus fins, ce que soulignent les distributions volumiques des aérosols urbains/industriels, davantage répartis sur les modes fin et grossier.

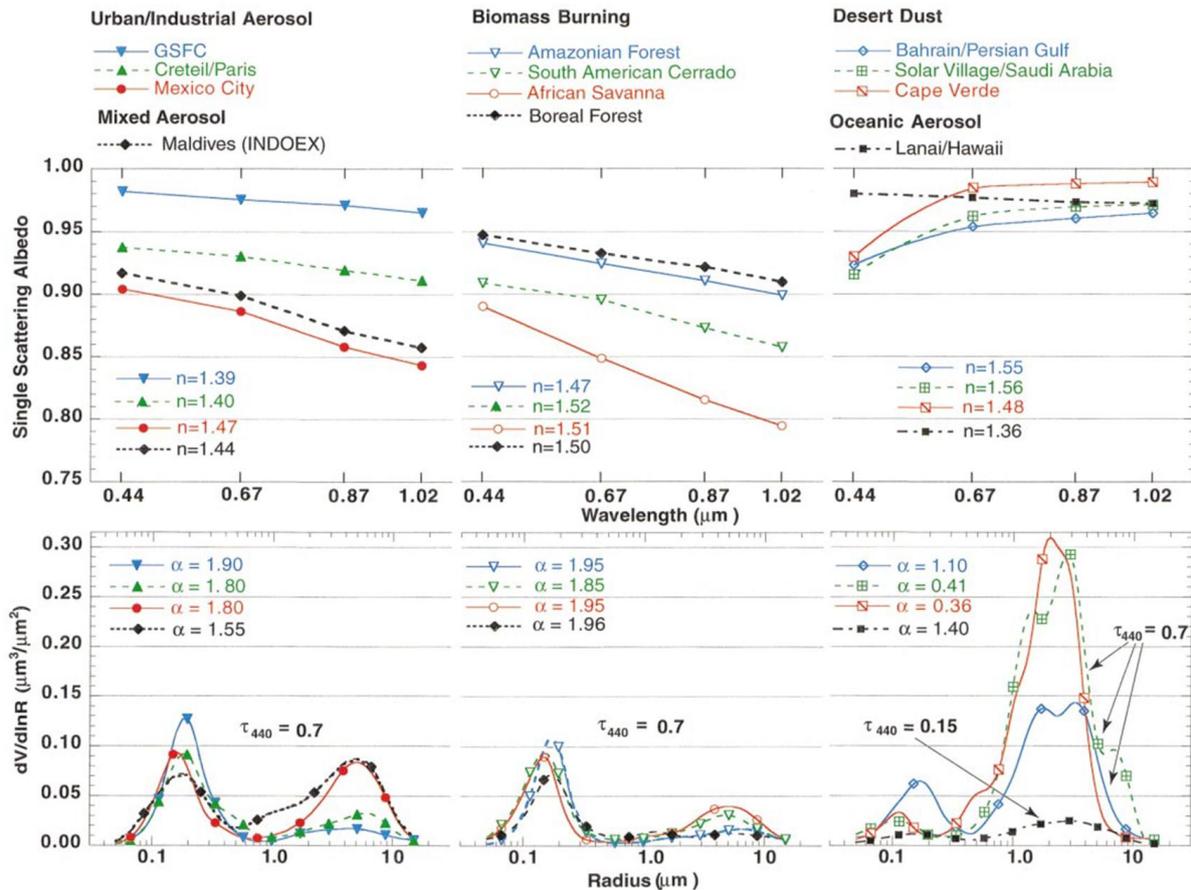


Figure 1.5. Moyennes des propriétés optiques et distributions en taille volumique des différents types d'aérosols troposphériques restituées par le réseau mondial AERONET, Les aérosols urbain/industriel, aérosols de feux de biomasse, et les poussières minérales sont représentés pour un AOT ( $\tau_{440}$ ) de 0,7, les aérosols océaniques pour un AOT de 0,15, avec l'exposant d'Ångström estimé à partir des AOT à 440 et 870 nm. Source : Dubovik et al. (2002).

### 1.2.5 Variabilité spatio-temporelle

Une fois émis dans l'atmosphère, les aérosols vont être transportés sur des distances plus ou moins longues qui vont dépendre des conditions météorologiques (vitesse de vent, précipitation), régulant leur temps de résidence dans l'atmosphère. Ce temps de résidence, également appelé durée de vie, va être étroitement lié aux sources d'émissions, à la composition chimique, à la taille des particules et aux processus d'élimination auxquels elles seront soumises. Il existe deux grands types de dépôt, le dépôt sec (par sédimentation) et le dépôt humide (influence des nuages et précipitations). Les particules les plus fines, moins soumises à la pesanteur, ont donc tendance à être transportées sur de plus grandes distances par rapport aux particules grossières qui se déposent plus rapidement, leur diamètre accélérant leur sédimentation. Le dépôt des particules fines se produit principalement par lessivage (dépôt humide). Les particules hygroscopiques les plus fines participent à la formation des gouttelettes d'eau liquide dans les nuages en servant de noyau de condensation et vont ainsi directement sédimenter lors des précipitations. Ces

précipitations entraînent également un lessivage des aérosols situés en dessous du nuage par coagulation.

Les conditions météorologiques en influençant le transport des masses d'air au travers des variations de températures, d'humidité et des directions et vitesses de vent, participent aux variabilités de la distribution verticale et horizontale des aérosols. La variabilité horizontale des aérosols est illustrée Figure 1.6a avec les moyennes mensuelles globales d'AOT satellitaires fournies par MODIS à 550 nm pour les mois de novembre, décembre 2015 et janvier 2016. Les niveaux d'AOT observés mettent en évidence la variabilité des contenus en aérosols sur la colonne atmosphérique, avec des valeurs importantes ( $AOT > 0,4$ ) au niveau de l'Afrique Centrale et de l'Ouest, de l'Asie du Sud et de l'Est ainsi qu'en Amérique du Sud. L'impact des sources sur les contenus en aérosols est souligné ici avec les émissions importantes de la forêt amazonienne en Amérique du Sud, les émissions sahariennes et les feux de savanes en Afrique, et des émissions cumulées du désert de Gobi et des activités anthropiques en Asie.

Les différentes sources d'émissions, le transport ainsi que la distribution verticale des aérosols dans l'atmosphère sont autant de facteurs influençant la distribution spatiale des aérosols. La comparaison entre les contenus en MD sur la colonne (AOT) et les concentrations modélisées en surface moyennées entre novembre 2015 et janvier 2016, fait ressortir la variabilité de la distribution verticale des aérosols. On observe ainsi des concentrations élevées en surface (Figure 1.6d) localisées principalement à proximité des sources d'émissions sahariennes, tandis que les mesures sur la colonne (Figure 1.6c) mettent en avant un transport en altitude des MD avec des extinctions élevées sur des zones dispersées sur une majeure partie de l'Afrique de l'Ouest et sub-sahélienne.

Les variations dans le temps des sources émettrices en particules et des conditions météorologiques induisent une variabilité temporelle des aérosols qui s'observe à différentes échelles de temps, horaire (cycle diurne), journalière, saisonnière, et interannuelle.

La variabilité saisonnière des aérosols fins est par exemple illustrée Figure 1.3, avec l'augmentation des concentrations en nitrates en hiver causée par la baisse des températures ainsi que l'augmentation, en été, des concentrations en aérosols organiques secondaires liée à une hausse de la photochimie ainsi qu'aux émissions biogéniques. Des variations journalières et mensuelles des contenus totaux en aérosols sont également observables à partir des données satellitaires, comme l'illustre les AOT mensuelles fournies par MODIS reportées Figure 1.6a. On observe ainsi, pour les régions de l'Afrique saharienne et centrale (et la région amazonienne), des intensités modérées d'AOT en novembre (maximum autour de 0,6), et des intensités nettement plus élevées en décembre, avec des valeurs supérieures à 0,8.

Les concentrations des aérosols varient également sur des échelles temporelles très courtes. Un exemple de ces variations à court terme est celui des cycles journaliers des concentrations en aérosols secondaires issus de réactions photochimiques qui augmentent généralement durant les heures d'ensoleillement avec un maximum observé lorsque le soleil est à son zénith (Prévôt et al., 2000; Takegawa et al., 2006). De même, selon le type de site les concentrations en aérosols anthropiques de combustion tendent à augmenter le matin, le midi et le soir, soit lors des périodes d'activités humaines intenses associé au trafic automobile ou aux activités de cuisson domestique.

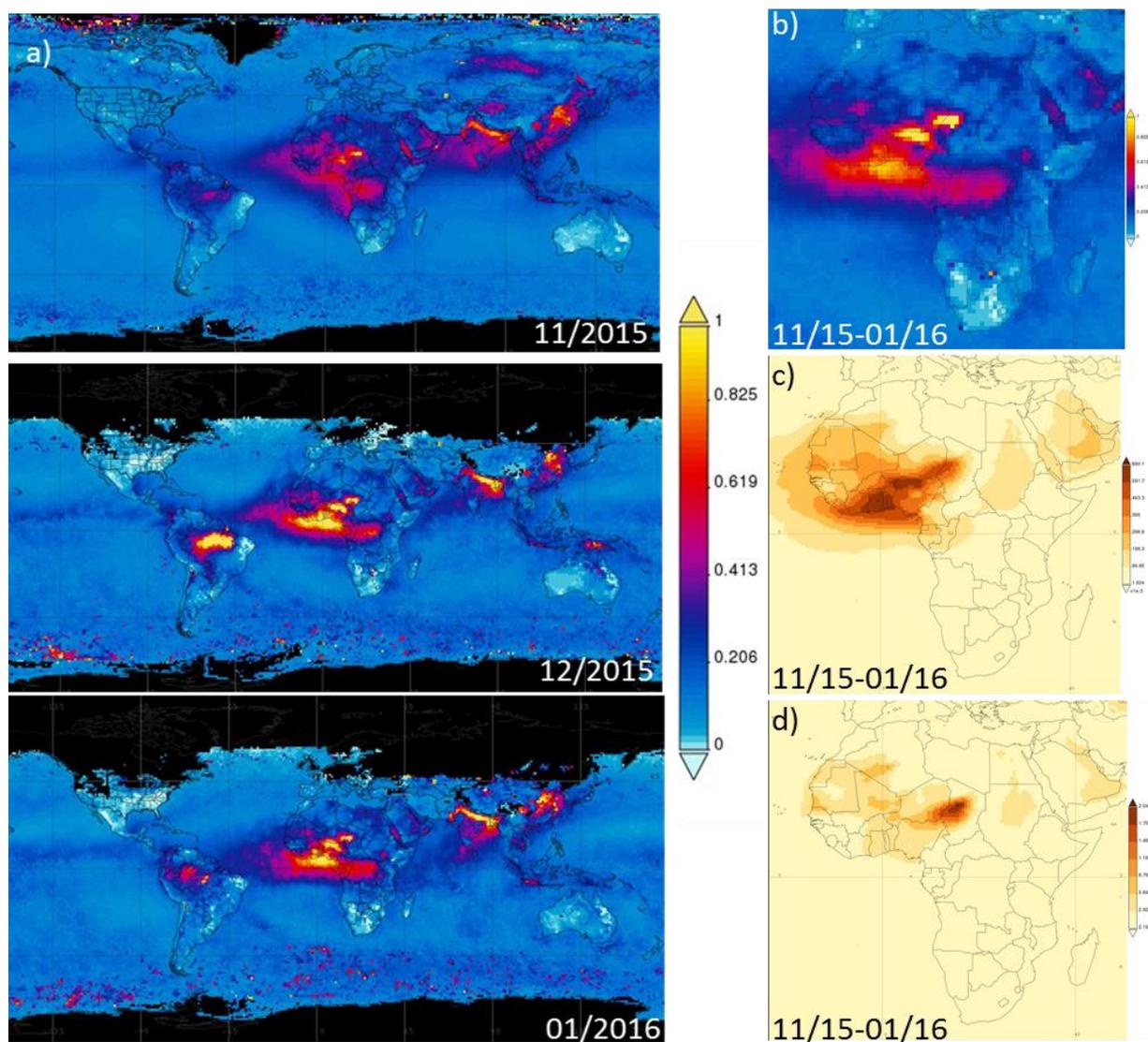


Figure 1.6 (a) Moyennes globales mensuelles des AOT à 550 nm fournies par les mesures satellitaires du radiomètre MODIS pour les mois de novembre 2015, décembre 2015, et janvier 2016. Moyenne sur l'Afrique de nov. 2015 à jan. 2016 (b) de l'AOT à 550 nm (MODIS), (c) de l'AOT des MD modélisée à 550 nm (modèle MERRA-2) et (d) des concentrations de MD ( $\text{kg m}^{-3}$ ) modélisées en surface (modèle MERRA-2). Source : <https://giovanni.sci.gsfc.nasa.gov/>

Cette variabilité spatio-temporelle des concentrations en aérosols, couplée à des changements de leurs propriétés chimiques, microphysiques et optiques au cours de leur

transport et vieillissement, vont conduire à des impacts complexes sur l'environnement, le climat et sur la santé humaine. Ces effets seront le sujet de la section suivante.

### 1.3 Impacts des aérosols

En plus de leurs effets climatiques et sanitaires, les aérosols vont avoir différents impacts environnementaux durant leur transport dans l'atmosphère (chimie multiphasique) ou leur dépôt (pluies acides, impacts sur la végétation ou apports de certains éléments à l'océan). Il est à noter que les très forts contenus en aérosols émis dans certaines conditions (tempêtes de poussières désertiques, éruptions volcaniques) génèrent également des fortes perturbations des activités humaines (trafic routier et aérien).

#### 1.3.1 Sanitaires et environnementaux

L'influence des activités humaines sur la composition chimique et la taille des aérosols ainsi que le rôle joué par les aérosols sur la formation des nuages et sur les précipitations, tend à modifier la nature chimique des pluies en les rendant plus acides. Ces pluies enrichies en  $\text{NO}_x$  et  $\text{SO}_x$  affectent directement la végétation en entraînant une dégradation des feuilles et de la chlorophylle, et altérant les activités photosynthétiques essentielles à la survie des plantes. Le ruissèlement de ces pluies tend à augmenter le pH des eaux souterraines, rivières et lacs, ainsi qu'à réduire les niveaux en sels minéraux des sols, nécessaires au bon développement des végétaux (de Vries et al., 2014). Un autre exemple du rôle joué par les aérosols dans les échanges chimiques entre les sphères composant le climat est celui du dépôt de poussières désertiques dans les océans qui favorise les blooms planctoniques via l'apport de nutriments engendré par la dilution du fer dans les eaux de surface (Schulz et al., 2012).

Comme nous l'avons mentionné en introduction, dans un rapport de l'OMS de 2012, à l'échelle planétaire, la mort prématurée d'environ 7 millions de personnes chaque année a été attribuée à la pollution de l'air (WHO, 2014). Les recherches démontrant les impacts des aérosols sur la dégradation de la qualité de l'air et leurs effets néfastes sur la santé se sont multipliées ces dernières années, avec notamment un certain nombre d'études épidémiologiques et toxicologiques (Araujo, 2010; Brown et al., 2013; Kim et al., 2015). Aujourd'hui beaucoup d'études tentent de mieux caractériser la toxicologie des particules, ces dernières ayant été reconnues en 2013 par l'OMS pour leur effet cancérigène (WHO, 2013).

En effet, de par leur taille microscopique, les particules atmosphériques sont capables de pénétrer dans l'organisme au travers des voies respiratoires. Les études épidémiologiques ont montré que l'exposition à de fortes concentrations en PM, à court ou long terme, entraînait une hausse des maladies cardiovasculaires et des inflammations pulmonaires en particulier chez les personnes à risque (Brook et al., 2004). Ainsi, même si l'inhalation des

particules du mode grossier se limite aux voies supérieures du système respiratoire, ces particules peuvent participer à la transmission de maladies en servant de vecteurs pour certains virus et bactéries, ou en fragilisant les voies respiratoires. Ainsi, dans l'étude de Martiny et Chiapello (2013), un lien a été mis en évidence entre les épidémies de méningites et le contenu en poussières minérales dans deux pays de l'ouest africain (Mali et Niger). Les particules de plus petit diamètre ont tendance à pénétrer plus profondément dans l'appareil respiratoire (Esworthy, 2013). C'est le cas des particules submicroniques, émises notamment par les activités humaines, qui après avoir atteint les bronches et les alvéoles pulmonaires vont pouvoir transférer dans le sang des substances dont les effets toxiques sur la santé vont être directement liés à la composition chimique des particules. Les directives de l'OMS relatives à la qualité de l'air extérieur recommandent des seuils journaliers de 25 et 50  $\mu\text{g m}^{-3}$ , respectivement, pour les  $\text{PM}_{2,5}$  et  $\text{PM}_{10}$ , valeurs au-dessus desquelles l'exposition aux particules devient nuisible pour la santé (WHO, 2006).

### 1.3.2 Climatique

L'interaction des aérosols avec le rayonnement solaire (courte longueur d'onde : ultra violet et visible) et terrestre (grande longueur d'onde : infra rouge) ainsi que leurs influences sur les propriétés des nuages provoquent un déséquilibre au niveau des échanges énergétiques ayant lieu dans l'atmosphère, qualifié de forçage radiatif. Les différents processus au travers desquels les aérosols interagissent avec le rayonnement sont décrits par leurs effets radiatifs, présentés Figure 1.7. La quantification de ces effets se fait par le calcul des forçages radiatifs des aérosols, qui vont correspondre soit à un refroidissement (forçage négatif) soit à un réchauffement (forçage positif) de l'atmosphère.

Le premier effet est **l'effet radiatif direct** : il est dû aux propriétés d'absorption et de diffusion des aérosols et à leurs interactions avec les rayonnements solaire et tellurique (Yu et al., 2006). En effet, selon la nature plus ou moins absorbante de l'aérosol, ce dernier aura tendance à diminuer le rayonnement incident, entraînant une réduction des températures de surface et dans un même temps un réchauffement de la couche d'aérosol (Figure 1.7a). Au sommet de l'atmosphère les variations de température dépendront également de l'albédo de surface (Mallet et al., 2009) avec, pour des aérosols ayant les mêmes propriétés d'absorption, un refroidissement (respectivement réchauffement) au-dessus de surfaces peu (respectivement très) réfléchissantes. Un aérosol non-absorbant va lui aussi induire une réduction des flux incidents mais cette fois par un phénomène de rétrodiffusion en réduisant le flux solaire en surface. Seules les particules possédant un diamètre supérieur à 1  $\mu\text{m}$  vont pouvoir interagir avec les rayonnements infrarouges, augmentant ainsi les températures au niveau de la surface.

Les changements induits par les aérosols viennent en plus perturber les profils verticaux de températures, l'humidité relative et la stabilité de la colonne atmosphérique, modifiant ainsi les conditions de formation des nuages (Hansen et al., 1997). Cet effet correspond à **l'effet semi-direct** (Figure 1.7a).

**L'effet indirect** (Figure 1.7b) se manifeste à travers la capacité des aérosols à agir en tant que noyaux de condensation des nuages (CCN pour *Cloud Condensation Nuclei*) (Haywood and Boucher, 2000; Lohmann and Feichter, 2005). Les CCN étant à l'origine de la formation des gouttelettes d'eau dans les nuages, plus leur nombre est important plus celui des gouttelettes l'est et plus la taille des gouttelettes tend à diminuer. Ces propriétés vont accroître la réflectivité du nuage, favorisant une baisse des températures par rétrodiffusion du rayonnement solaire; cela représente le premier effet indirect. La réduction en taille des gouttelettes, en diminuant l'intensité des précipitations, augmente la durée de vie du nuage et donc sa réflectivité, donnant à nouveau lieu à un forçage radiatif négatif, ce qui constitue le deuxième effet indirect.

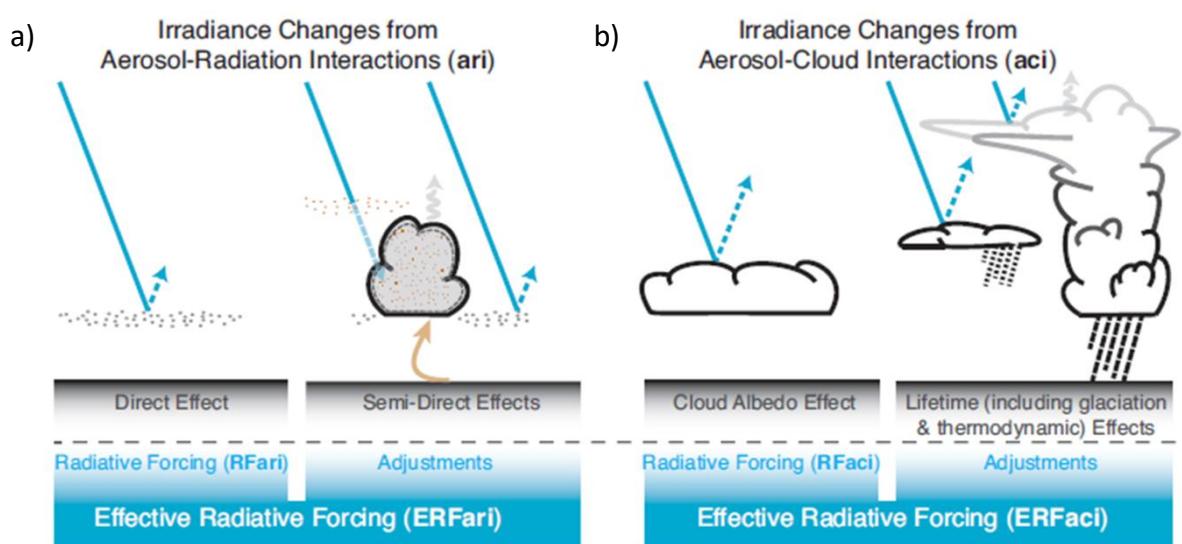


Figure 1.7 Représentation des différents effets radiatifs (a) direct et (b) indirect, des aérosols, source : (IPCC, 2013).

Dans le rapport du GIEC de 2013, la somme de ces effets directs, semi-direct et indirects a ainsi permis d'estimer le forçage radiatif des aérosols d'origine anthropique à  $-0,9$  [ $-1,9$  à  $-0,1$ ]  $W m^{-2}$  (IPCC, 2013). La diversité des aérosols présents dans l'atmosphère et la grande variabilité de leurs propriétés physico-chimiques et optiques, sont à l'origine des fortes incertitudes associées à cette estimation.

## 1.4 Les types d'observations

Différentes stratégies d'observations peuvent être adoptées selon que l'on cherche à étudier plus spécifiquement les propriétés physiques et/ou chimiques des aérosols, ou leurs impacts sanitaires, environnementaux ou climatiques. Ainsi, l'étude des impacts de la pollution atmosphérique particulaire sur la santé se fait principalement au travers de la surveillance de la qualité de l'air, et donc plutôt à partir de mesures in situ au niveau de la surface (<http://www.atmo-france.org>). Les stations de surveillance de la qualité de l'air sont généralement réparties sur des sites de type urbains, péri-urbains et ruraux (Putaud et al.,

2010). Les paramètres mesurés en continu sur ces stations restent généralement limités aux concentrations des  $PM_{10}$  et  $PM_{2,5}$  en rapport avec les législations en vigueur (Guerreiro et al., 2014).

En complément de ces mesures de routine, il est important de mettre en œuvre des mesures in situ et en ligne des propriétés physiques, optiques, et chimiques des particules en surface, mais aussi en altitude via des mesures aéroportées. Malgré le développement récent de spectromètres de masse plus adaptés aux mesures en routine (ACSM, Ng et al. 2011), les observations fines et à long terme de la composition chimique et de la taille des particules par spectrométrie de masse demeurent difficiles à mettre en place dans certains environnements (besoins de calibration et de maintenance limitant leur automatisation et leur durée de déploiement) (Laj et al., 2009).

Les méthodes de télédétection depuis le sol, aéroportées, ou par satellite constituent un autre type d'observations, qui s'est considérablement développé au cours des dernières années pour documenter les propriétés des aérosols. Ce type de mesures renseigne sur certaines propriétés des aérosols intégrées verticalement sur toute la colonne atmosphérique (télédétection passive de type photomètre au sol) ou fournit des profils verticaux de ces propriétés (télédétection active de type Lidar). Les avancées récentes réalisées sur les produits aérosols fournis par la télédétection spatiale ont permis de documenter les propriétés optiques, ainsi que les impacts radiatifs des aérosols à des échelles régionales ou globale, permettant de spatialiser les mesures fournies par les stations au sol.

Parmi les mesures de télédétection au sol les plus utilisées pour documenter les aérosols, on peut citer celles fournies par le réseau photométrique mondial AERONET (*Aerosols RObotic NETwork*, Holben et al., 1998), constitué de plus de 300 sites d'observations ainsi que celles du réseau Européen d'observations Lidar EARLINET (*European Aerosols Research Lidar Network*) constitué de 27 sites, mis en place plus récemment (Pappalardo et al., 2014). Pour ce qui concerne les observations spatiales, la constellation de satellites A-train (<https://atrain.nasa.gov/>) constitué de 5 satellites franco-américains, a été mise en opération dans les années 2000. Ces satellites ont été équipés des dernières techniques d'observations dédiées à l'étude de l'atmosphère (L'Ecuyer and Jiang, 2010; Tanré et al., 2011). L'instrumentation déployée sur les différents satellites a fourni des observations sans précédent des propriétés des aérosols, ainsi que des interactions aérosols-rayonnement, et des interactions aérosols-nuages (Stephens et al., 2002). Le radiomètre MODIS (Tanré et al., 1997) embarqué sur les satellites AQUA et TERRA (télédétection passive) ou encore le Lidar CALIOP (Winker et al., 2004) embarqué sur le satellite CALIPSO (Poole, 2002) constituent des exemples de capteurs spatiaux très utilisés ces dernières années pour l'étude de la variabilité horizontale, verticale, et temporelle des aérosols.

Une des difficultés actuelles reste d'établir le lien entre ces différents types de mesures des propriétés des aérosols, in situ (depuis le sol ou aéroportée) et de télédétection (depuis le

sol, aéroportée ou par satellite). Il est à noter que les mesures de télédétection s'effectuent en général sur des périodes longues (pluriannuelles), permettant de documenter la variabilité des aérosols à des échelles de temps saisonnières et annuelles. En revanche, les mesures in situ sont le plus souvent déployées lors de campagnes de terrain de plus courtes durées (de quelques semaines à quelques mois tout au plus), mais permettant des caractérisations plus précises et complètes des propriétés physico-chimiques des aérosols atmosphériques, et à plus haute résolution temporelle (jusqu'à quelques minutes) (Laj et al., 2009). Le couplage entre ces deux grands types de mesures reste aujourd'hui relativement complexe, nécessairement limité dans le temps aux périodes d'observations communes lors de campagnes de terrain, et du fait des spécificités des paramètres aérosols fournis par chaque type d'instrument, rendant les comparaisons plus difficiles.

Dans la section suivante seront abordées les différentes campagnes qui ont cherché à caractériser les aérosols dans la région de l'Afrique de l'Ouest et les instruments qui ont été employés afin de répondre aux différents objectifs fixés pour chaque campagne.

## 1.5 Les aérosols en Afrique de l'Ouest

A l'échelle mondiale, les sources d'émissions de particules naturelles les plus importantes après les océans sont les étendues désertiques (Tableau 1.1), comme le désert de Gobi ou le Sahara. Ce dernier est à l'origine de l'émission de 60 à 200 millions de tonnes de poussières désertiques par an (Andreae et al., 2004). Les aérosols provenant des feux de biomasse ont eux aussi une part non négligeable dans les flux d'émission globale en aérosols, et avec 49% (van der Werf et al., 2006) l'Afrique possède la contribution la plus importante. Il est à noter que l'Afrique de l'Ouest se trouve ainsi à proximité de trois grandes sources émettrices d'aérosols : le Sahara avec les poussières minérales, le Sahel avec les aérosols issus de feux de biomasse, et les sels marins provenant de l'Océan Atlantique (au niveau des côtes). Ceci explique les contenus en aérosols détectés par les observations sol et satellitaires dans cette région, parmi les plus élevés et les plus persistants de la planète.

En dépit des quantités élevées d'aérosols présentes sur le continent africain, et de la démographie importante et croissante de certaines grandes villes (United Nations, 2017), les impacts sanitaires et radiatifs liés à la pollution atmosphérique particulaire y sont longtemps restés relativement peu renseignés en comparaison à d'autres régions du globe. Depuis quelques années cependant, un certain nombre de campagnes de mesures totalement ou en partie dédiées à l'étude des aérosols ont été déployées dans cette région et sont reportés dans le Tableau 1.2. On notera que le programme de mesures le plus complet effectué dans la région de l'ouest africain reste le programme d'Analyse Multidisciplinaire de la Mousson Africaine (AMMA), dont l'objectif général était de mieux comprendre les processus influençant la mousson d'Afrique de l'Ouest et ses impacts sur l'environnement et sur le climat (Redelsperger et al., 2006). Ce projet, qui comprenait un volet consacré aux aérosols, s'est déroulé en plusieurs étapes avec une période d'observation à long terme de 2002 à

2010, une période d'observations renforcées de 2005 à 2007, et des Périodes d'Observations Spéciales (SOP) en 2006 (Lebel et al., 2010).

En majorité, toutes ces campagnes se sont focalisées sur les propriétés physico-chimiques, optiques et radiatives des poussières minérales en Afrique de l'Ouest. C'était notamment l'objectif de la campagne SHADE (*Saharan Dust Experiment*) qui a consisté en des mesures de propriétés optiques in situ et de télédétection depuis le sol et aéroportées entre les îles du Cap Vert et M'Bour (Sénégal), en plus de mesures optiques satellitaires (Tanré et al., 2003). Ces mesures ont notamment permis la validation de modèles de transfert radiatif, mettant en évidence un net effet de refroidissement de l'atmosphère ( $-0,4 \text{ W m}^{-2}$ ) par les poussières minérales. Ces observations ont été complétées par une caractérisation chimique de la composition des MD présentes en altitude (Formenti et al., 2003). Les campagnes DODO (*Dust Outflow and Deposition to the Ocean*, McConnell et al., 2008) et la première campagne SAMUM, pour *Saharan Mineral Dust Experiment* (Müller et al., 2009, 2012; Petzold et al., 2009), qui se sont déroulées en parallèle du projet AMMA, se sont aussi focalisées sur la caractérisation des propriétés optiques et microphysiques des MD, avec des mesures in situ aéroportées et en surface. Les propriétés optiques des MD, et plus particulièrement leurs SSA et leurs distributions en taille, ont également constitué le sujet d'étude principal de la campagne Fennec qui s'est déroulé en 2011 dans la région du Mali et de la Mauritanie (Ryder et al., 2013). Les résultats de ces campagnes s'accordent sur une nette domination de la distribution en taille massique des MD par les particules du mode grossier, tandis que le mode fin pouvait dominer la distribution en nombre, avec une distribution granulométrique de rayons allant de 0,04 à 15  $\mu\text{m}$ .

La SOP-0 d'AMMA, effectuée durant la saison sèche de 2006, et enrichie des mesures aéroportées du projet DABEX (*Dust And Biomass-burning EXperiment*) a visé à déterminer à la fois les propriétés physiques et optiques des BB et des MD à partir de mesures in situ et de télédétection à hautes résolutions temporelles depuis la surface et en altitude (Osborne et al., 2008). Durant cette période intensive, les sites AERONET de Banizoumbou (Niger), Tamanrasset (Algérie), Niamey (Niger), Djougou (Bénin) et M'Bour (Sénégal) ont vu leurs plateformes être enrichies d'un nombre important d'instruments afin de rendre possible des caractérisations aussi bien optiques, physiques que radiatives des aérosols (Haywood et al., 2008). Les instruments qui ont été implémentés sur le site de M'Bour sont présentés dans le Tableau 1.2. Une description plus complète des instruments mis en place sur l'ensemble des sites d'AMMA est en plus présentée par Haywood et al. (2008). Ces observations ont en particulier mis en évidence un transport des BB qui s'effectue généralement entre 1 et 5 km d'altitude (Johnson et al., 2008; Osborne et al., 2008), et des valeurs de SSA intégrés verticalement et mesurés in situ soulignant un mélange de MD et de BB entre 0,9 et 2,3 km d'altitude (Derimian et al., 2008; Osborne et al., 2008). Un mélange d'aérosols de même type, MD et BB, en altitude a également été observé aux îles du Cap Vert durant la deuxième campagne SAMUM, en janvier et février 2008 (Toledano et al., 2011).

Durant SAMUM-2 et AMMA, les recherches se sont également tournées vers l'étude de la composition chimique de mélanges plus complexes sur la verticale des MD avec des aérosols urbains et marins et de l'impact de ces mélanges sur les propriétés optiques et radiatives des particules. Au cours de SAMUM-2, l'impact des mélanges entre MD d'origine naturelle et aérosols urbains émis à Dakar sur les propriétés optiques et microphysiques a été étudié sur la colonne au moyen de mesures Lidar aéroportées. L'analyse des profils Lidar de Petzold et al. (2011), lors d'un évènement intense de MD, a mis en évidence l'augmentation de l'extinction liée à l'apport de BC et d'aérosols secondaires en provenance des activités anthropiques de la ville de Dakar. En revanche, malgré l'impact de ces particules sur les propriétés d'absorption (coefficient d'absorption, SSA), les propriétés optiques sur la colonne restent dominées par les MD, ce qui tend à souligner le caractère plus local de la pollution anthropique.

La caractérisation de ces mélanges d'aérosols en Afrique de l'Ouest a également été permise grâce à des analyses différées d'échantillons collectés depuis le sol et durant les vols avions dans les fractions  $PM_{10}$  et  $PM_{2,5}$ . En particulier à M'Bour, Deboudt et al. (2010) ont observé majoritairement (dans 76% des cas) des mélanges externes en poussières minérales (78%), espèces carbonées (9%) et sels marins (12%), dominant la fraction totale en particules analysées en surface. Les mélanges internes, bien que minoritaires, ont été observés avec en moyenne 23% des particules totales pour un mélange binaire, et moins de 1,1% pour un mélange tertiaire selon Deboudt et al. (2010). Ces mélanges se produisent principalement entre MD et espèces carbonées (BB et BC d'origine anthropique), et moins fréquemment entre MD et sels marins, et ce au travers de différents processus (coagulation, absorption de surface...). Chou et al. (2008), grâce aux mesures aéroportées effectuées durant DABEX, ont mis en évidence qu'au-dessus du Niger la composition en aérosol dans la colonne atmosphérique était constituée d'un mélange externe comprenant des poussières minérales présentes aussi bien dans la partie fine ( $PM_{1}$ , à 85%) que grossière ( $> PM_{1}$ , avec 100%), et des aérosols issus de processus de combustion (15%) uniquement dans la partie fine.

Des caractérisations de la composition chimique réalisées en surface à M'Bour durant la même période par Flament et al. (2011) ont établi une composition similaire du mode grossier (2-10  $\mu m$ ) avec une contribution en masse supérieure à 80% pour les aérosols désertiques, une fraction pouvant aller de 6,6 à 22,8% pour les ions solubles dans l'eau (principalement représentés par les  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $PO_4^{3-}$ ), de 0,9 à 5% pour le carbone élémentaire, et de 0,4 à 13% pour les particules organiques. En revanche le mode fin présentait une domination des composés organiques et une composante en MD plus variable. Des vols effectués autour de Niamey et Dakar durant la SOP-0 AMMA, ont montré qu'au cours d'évènements dominés par des feux de biomasse les aérosols submicroniques étaient majoritairement composés de matière organique (jusqu'à 85%), puis par le BC (entre 10 et 16%) (Capes et al., 2009). Les oxydes de Fer composant les MD étant responsables de leur propriétés absorbantes dans l'UV, des caractérisations plus spécifiques

de la composition des MD et notamment de leur contenu en Fer ont également été mises en œuvre (Deboudt et al., 2012; Formenti et al., 2008; Paris et al., 2010).

Un autre objectif d'AMMA était de définir les liens entre les problèmes environnementaux et sanitaires et les conditions climatiques rencontrées dans cette région, comme cela a été le cas durant DODO avec l'étude du dépôt des MD, et plus particulièrement de leur contenu en Fer, sur les océans (Paris et al., 2010). L'étude de Martiny and Chiapello (2013) couplant mesures photométriques et données épidémiologiques obtenues durant AMMA a fait ressortir l'influence des contenus importants en MD sur l'apparition et l'intensité des cas de méningites. De plus, les mesures de  $PM_{10}$  déployées sur les différents sites du Niger, Mali et Sénégal au cours d'AMMA ont permis la mise en évidence par Marticorena et al. (2010) de l'impact sanitaire potentiel des forts contenus journaliers en  $PM_{10}$  sur les populations d'Afrique de l'Ouest. Plus récemment, le programme consacré à la POLLution des Capitales Africaines (POLCA) s'est appuyé sur des mesures menées à Dakar (Sénégal), Bamako (Mali) et Yaoundé (Cameroun) entre 2007 et 2010 pour étudier l'impact des polluants (gaz et particules) urbains sur la santé (Doumbia et al., 2012). La caractérisation chimique des aérosols urbains dans les modes grossier, fin et ultrafin, leurs sources ainsi que leur rôle sur la qualité de l'air ont ainsi été investigués (Val et al., 2013).

Le site de M'Bour, au Sénégal, est rattaché au réseau mondial AERONET (Holben et al., 1998) depuis décembre 1996 (Léon et al., 2009) et est dédié à l'étude par télédétection des aérosols. Ce site est, avec celui de Villeneuve d'Ascq, l'un des deux principaux sites pilotés par le LOA. Il a été équipé d'une nouvelle instrumentation au cours de la campagne AMMA SOP-0 en 2006 (voir Tableau 1.2), avec certains instruments comme le TEOM et le Lidar CIMEL toujours en fonctionnement aujourd'hui. A partir des jeux de données Lidar et photométrique obtenus durant AMMA, Léon et al. (2009) a établi une première analyse de la variabilité des mesures optiques d'aérosols issues de la télédétection à M'Bour. L'accumulation de plus de sept années de mesures et l'analyse des jeux de données obtenus depuis ont permis l'obtention de climatologies robustes et détaillées, reportées dans les études de Mortier et al. (2016) sur les propriétés optiques et microphysiques des aérosols intégrées sur la colonne et de leur distribution verticale, et de Kaly et al. (2015) sur les concentrations de  $PM_{10}$  mesurées en surface à M'Bour.

Les mesures de télédétection au sol, notamment celles effectuées en continu à M'Bour, ont permis une caractérisation des propriétés optiques et microphysiques des aérosols intégrées/distribuées sur la colonne sur des périodes de temps pluriannuelles. En revanche, les techniques d'analyses sur filtres effectuées jusqu'à maintenant pour la caractérisation fine des  $PM_{10}$  et  $PM_{2,5}$  en Afrique de l'Ouest ont été limitées, soit par des résolutions temporelles de plusieurs heures (limite des analyses différées), soit à une caractérisation chimique sur des périodes de temps relativement courtes (jours à semaines, ou quelques vols pour les mesures aéroportés).

En conclusion, les campagnes effectuées jusqu'à aujourd'hui en Afrique de l'Ouest se sont surtout focalisées sur les propriétés optiques et la composition minérales des poussières sahariennes. Certaines se sont également intéressées au mélange de ces poussières avec des espèces telles que les aérosols de feux de biomasse, les sels marins ou des aérosols anthropiques et à leur impact sur les propriétés optiques. Les études menées sur la composition chimique des aérosols dans la région ont été principalement réalisées à partir de mesures sur filtres limitant leur caractérisation chimique à des résolutions temporelles de plusieurs heures et sur des périodes de temps restreintes. On notera également que la majeure partie des mesures in situ effectuées dans cette région ont été aéroportées. Ainsi contrairement à d'autres régions du monde où l'emploi d'AMS ou d'ACSM a permis une première caractérisation chimique des  $PM_{10}$  (Figure 1.3), à l'heure actuelle, aucune étude de la composition chimique en temps réel et à haute résolution temporelle de la fraction submicronique des aérosols en surface n'a été menée en Afrique de l'Ouest. On notera d'ailleurs qu'une seule étude de la composition chimique en ligne des  $PM_{10}$  a été reportée sur le continent africain durant laquelle un ACSM a été déployé durant une année sur un site de fond régional d'Afrique du Sud, à Welgegund (Tiitta et al., 2014). Or les impacts des particules fines sur la santé des populations ainsi que leurs effets climatiques (rôle de noyaux de condensation) que nous avons mentionnés précédemment, soulignent l'importance de la caractérisation chimique et optique de la fraction submicronique des aérosols dans cette région du monde. On peut toutefois souligner la mise en place récemment (été 2016) de mesures AMS en surface au Bénin, et aéroportées (Bénin, Ghana et Nigéria) réalisées en parallèle de mesures optiques dans le cadre du projet européen DACCIWA (Tableau 1.2).

Tableau 1.2. Instruments et paramètres mesurés durant les campagnes dédiées à l'étude des aérosols en Afrique de l'Ouest.

Campagne	Période/Lieu	Instrumentation [Sol – S et/ou Aéroportée – A]	Paramètres mesurés		Fraction ou d <sub>a</sub>	Résolution temporelle
SHADE (Tanré et al., 2003)	Sept. 2000 Cap Vert	<u>Téledétection</u> Photomètres CIMEL [S] POLDER version aéroportée [A] Radiomètres <u>In situ</u> Néphélomètre – 3λ (450,550, 700 nm) [A] Compteur de noyaux de condensation (CPC) [A] PCASP ( <i>Passive Cavity Aerosol Spectrometer Probe</i> ) [A]  Filtres [A]	AOT, SSA AOT, AE Flux radiatifs  Coef. diffusion Concentration des particules Distribution en taille  Composition chimique analyses différées <sup>a</sup>		TSP TSP  PM <sub>1</sub> PM <sub>1</sub> 0,1 – 3 μm  PM <sub>1</sub>	15 min 1 min  < 1 min < 1 min < 1 min  >20 min
AMMA (Léon et al., 2009)	2006 à aujourd'hui Sénégal (M'Bour)	<u>Téledétection</u> Photomètre Cimel* [S] Lidar Cimel <sup>x</sup> (532 nm) [S] Pyranomètre (200-3600 nm) [S] Pyrhéliomètre (200-4000nm) [S] Pyrgéomètre (4,5-4,2 μm) [S]	AOT, SSA, dist. taille Profil vertical coef. extinction Mesures de flux radiatifs dans différents domaines spectraux		TSP	1 à 15 min
AMMA SOP-0 (Haywood et al., 2008)	01-02/2006 Sénégal (M'Bour) Bénin Niger Nigéria Mali	<u>In situ</u> PSAP <sup>±</sup> [S] Aethalomètre 7λ [S] Néphélomètre (1λ) [S] Compteur de particules laser [S] TEOM <sup>x</sup> (PM <sub>10</sub> ) [S] CPC [S]	Coef. absorption Coef. absorption et concentration en BC Coef. diffusion Distribution en nombre Concentration massique Concentration en nombre des particules		TSP TSP TSP 0,3 – 5 μm 0,3 – 5 μm PM <sub>10</sub>	< 1 min < 1 min < 1 min ~1 min 5 min ~1 min
AMMA SOP-0 (Deboudt et al., 2010)	01-02/2006 Sénégal (M'Bour)	Impacteur en cascade (4 étages) [S]	Echantillonnage par taille pour analyses différées de composition et forme des particules individuelles <sup>a</sup>		0,3 – 5 μm	1/jour + événement
DABEX et (Haywood et al., 2008) DODO-1 DODO-2 (McConnell et al., 2008)	01/2006 Nigéria Bénin Niger 02/2006 08/2006 Sénégal (Dakar)	<u>In situ</u> PSAP (567 nm) [A] Néphélomètre – 3λ (450,550, 700 nm) [A] PCASP[A] GRIMM[A] CDP ( <i>cloud droplet probe</i> ) [A]  AMS (en ligne) [A], Filtres [A]	Coef. absorption Coef. diffusion  Dist. taille Dist. taille Dist. Taille  Composition chimique analysée en ligne Composition chimique par analyses différées <sup>a</sup>	→ SSA, coef. extinction	PM <sub>2</sub> PM <sub>2</sub> 0,05 – 1,5 μm 0,15 – 20 μm 2,5-20 μm  0,04 – 0,7 μm 0,4 – 10 μm	< 1 min < 1 min  < 1 min < 1 min  5 min > 20 min

SAMUM-1	2006 Maroc	<u>Téledétection</u> Lidar [A]	Profils verticaux	TSP	1 min
SAMUM-2 (Ansmann et al., 2011)	2008 Cap Vert	<u>In situ</u> PSAP 3λ (467, 530, 660 nm) [A] PCASP[A] GRIMM-OPC[A] CPC [A]  Filtres [A]	Coef. absorption Dist. taille Dist. taille Concentration des particules  Composition chimique par analyses différées <sup>a</sup>	PM <sub>2,5</sub> 0,1-3 μm > 0,25 μm PM <sub>2,5</sub>  PM <sub>2,5</sub> -PM <sub>10</sub>	1 min     >1 heure
POLCA (Doumbia, 2012)	Jan-Fév 2009 Déc. 2009 Sénégal (Dakar) Mali (Bamako)	<u>In situ</u> Néphélomètre 1λ (520 nm) [S] Aethalomètre 7λ (370-950 nm) [S]  <u>Collecteur PM</u> [S] Echantillon STAPLEX [S] <u>Impacteur DEKATI/ELPI (13 étages)</u> [S]	Coef. diffusion Coef. absorption  Composition chimique par taille par analyses différées (Hydrocarbures aromatiques polycycliques, espèces carbonées, ioniques, hydrosolubles ...) <sup>a</sup>	TSP TSP  PM <sub>10</sub> /PM <sub>2,5</sub> PM <sub>1</sub> /PM <sub>0,1</sub>	<1 min <1 min  48h
Fennec (Ryder et al., 2013)	2011 à 2012 Mali Mauritanie Algérie	<u>Téledétection</u> Photomètres Cimel Lidar 532 nm [S+A] <u>In situ</u> PSAP (567 nm) [A] Néphélomètre – 3λ (450,550, 700 nm) [A] PCASP [A] GRIMM [A] CDP [A]	AOT, SSA Profil vertical coef. ext  Coef. absorption Coef. diffusion Dist. Taille Dist. Taille Dist. Taille	TSP TSP  / / 0,1 – 3 μm 3 – 112 μm 0,3- 41 μm	15 min < 1 min  < 1 min < 1 min < 1 min < 1 min < 1 min
DACCIWA	Été 2016	<a href="https://www.dacciwa.eu/about-dacciwa/what-is-dacciwa">https://www.dacciwa.eu/about-dacciwa/what-is-dacciwa</a>			

\*installé sur le site depuis fin 1996 et en opération continue depuis mai 2003

<sup>a</sup>PLASMA: Photomètre Léger Aéroporté pour la Surveillance des Masses d’Air

<sup>‡</sup>PSAP : *Particle Soot Absorption Photometer*

<sup>x</sup>TEOM : *Tapered Element Oscillating Microbalance* ; le TEOM PM<sub>10</sub> est opéré par le LISA (Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques) et le Lidar opéré par le LOA, ajouté sur le site de M’Bour durant AMMA en 2006, sont toujours en fonction.

<sup>a</sup>analyse différée par SEM/TEM et fluorescence au rayon-X avec dépendance spectrale (WD-XRF)

## 1.6 Objectifs et stratégies de la thèse

Le premier objectif général de cette thèse est de fournir une quantification robuste des aérosols du mode fin en surface en Afrique de l'ouest, en s'appuyant sur les mesures des campagnes SHADOW (*SaHAran Dust Over West Africa in Spring*) déployées sur le site de M'Bour (Sénégal) en 2015 et 2016. Cette approche inclut l'analyse de la variabilité à moyen terme (sur plusieurs mois) et à haute résolution temporelle (30 minutes) de la composition chimique des aérosols mesurés ainsi que l'identification des sources responsables des concentrations observées sur le site. L'originalité de notre approche repose sur le déploiement d'une instrumentation permettant une caractérisation chimique continue, en ligne et à haute résolution temporelle des aérosols submicroniques (au moyen d'un ACSM) sur une période de plusieurs mois, et cela pour la première fois dans la région de l'Afrique de l'Ouest.

Cette caractérisation chimique des particules fines, effectuée en parallèle de mesures des propriétés optiques des aérosols sur le site de M'Bour, va permettre la réalisation du second objectif de cette thèse : il s'agit d'établir le lien entre la composition chimique des aérosols mesurée in situ au sol et leurs propriétés optiques non seulement au sol, mais aussi intégrées et distribuées verticalement sur la colonne fournies par les mesures de télédétection.

Pour cela nous utiliserons en synergie les données aérosols de télédétection du photomètre et du Lidar qui opèrent en continu sur le site de M'Bour et les mesures in situ des propriétés chimiques et optiques des aérosols des campagnes SHADOW. Cette analyse combinée vise à contribuer à améliorer l'interprétation des propriétés optiques d'aérosols restituées par télédétection depuis le sol, et offre également la perspective d'aider à la validation de produits aérosols d'inversion actuellement en développement, particulièrement ceux visant à identifier la nature chimique des aérosols à partir de mesures photométriques (van Beelen et al., 2014; Li et al., 2013; Xie et al., 2017).

Pour répondre à ces deux problématiques, cette thèse se base sur les mesures acquises durant les deux campagnes SHADOW, qui ont été déployées sur le site de M'Bour : la POI-1 SHADOW s'est déroulée de mars à juin 2015, en fin de saison sèche et au cours de la période de transition vers la saison humide, alors que la POI-2 SHADOW a été menée entièrement en saison sèche de novembre 2015 à janvier 2016. Il est à noter également que les connaissances acquises à partir des mesures de télédétection effectuées depuis plusieurs années sur le site de M'Bour, notamment sur les propriétés optiques des particules présentes au niveau de la colonne atmosphérique (Derimian et al., 2008; Léon et al., 2009; Mortier et al., 2016), constituent un atout supplémentaire pour mener à bien notre étude.

Dans ce premier chapitre nous avons donc présenté les notions principales qui définissent les aérosols, leurs propriétés et leurs caractéristiques, ainsi que leurs impacts. Nous avons également essayé de répertorier les différentes campagnes de terrain et les dispositifs

instrumentaux, qui ont été déployés au cours de ces dernières années pour documenter les propriétés des aérosols rencontrés en Afrique de l'Ouest. Nous présenterons dans le Chapitre 2 l'instrumentation mise en place pour la caractérisation chimique et optique des aérosols en surface durant les deux campagnes SHADOW, et les méthodes employées et/ou développées pour interpréter ces mesures et répondre aux objectifs de la thèse.

La suite du manuscrit sera consacrée aux résultats, qui s'articuleront autour de trois chapitres. Les chapitres 3 et 4 présentent une analyse détaillée de la composition chimique et des sources d'aérosols submicroniques en surface au cours des deux périodes d'observations intensives (POI) de la campagne SHADOW, ainsi qu'une description des propriétés optiques mesurées in situ et par le photomètre et Lidar Cimel. Le chapitre 4 présente également une comparaison entre des propriétés chimiques, optiques et les sources des aérosols déterminées au cours de ces deux POI. Le chapitre 5 sera dédié à l'étude des liens entre la composition chimique des  $PM_{10}$  en surface et les propriétés optiques des aérosols mesurées en surface et sur la colonne par télédétection (photomètre et Lidar).

## Chapitre 2. Instrumentation et méthode

Le but de ce chapitre est de présenter l'instrumentation déployée durant la campagne SHADOW afin de permettre l'étude du lien entre composition chimique et propriétés optiques des aérosols. Le jeu de données combinant les mesures in situ en surface et les mesures de télédétection depuis le sol, ainsi que les méthodes employées pour la détermination des sources d'aérosols et la caractérisation des composés absorbant le rayonnement UV-visible y sont également décrits.

### 2.1 Les campagnes SHADOW

La campagne SHADOW a été déployée à partir de mi-mars 2015 sur le toit de l'Institut de Recherche et Développement (IRD) de M'Bour (14°25'N, 16°58'W, Figure 2.1), ville côtière du Sénégal, qui comporte 181 825 habitants et plus de 600 000 habitants dans sa région. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, la station de mesures de M'Bour est rattachée au réseau mondial AERONET dédié à l'étude des aérosols par télédétection, depuis décembre 1996 (Léon et al., 2009) et fait partie des deux principaux sites pilotés par le LOA. Le site a de plus été équipé d'une nouvelle instrumentation au cours des campagnes de mesure AMMA en 2006 (voir Tableau 2.1), notamment de certains instruments comme un TEOM (*Tapered Element Oscillating Microbalance*), toujours en fonctionnement actuellement pour la mesure des concentrations massiques en PM<sub>10</sub> dans le cadre de la surveillance du *Sahelian Dust Transect* (les deux autres sites étant Banizoumbou au Niger et Cinzana au Mali ; Kaly et al., 2015).

La campagne SHADOW a été menée sous la direction de P. Goloub (LOA), le projet étant financé par le Labex CaPPA (*Chemical and Physical Properties of the Atmosphere*). Le projet SHADOW a ainsi permis de réunir les instruments de 6 laboratoires de recherche (LISA, LOA, SAGE, LPCA, LASIR, ICARE) et a été planifié sur 2 périodes intensives de mesure, la première allant de mars à juin 2015 (POI-1) et la seconde de novembre 2015 à janvier 2016 (POI-2), avec une mise en veille des instruments au cours de la mousson (juillet-octobre 2015).

Durant la saison sèche il a été établi par un certain nombre d'étude (Deboudt et al., 2010; Derimian et al., 2008; Léon et al., 2009; Mortier et al., 2016) que le site de M'Bour, situé à 80 km au sud de Dakar (Figure 2.1a), est très influencé par les épisodes de poussières minérales d'origine désertique (MD, *Mineral Dust*) et par les aérosols de feux de biomasse (BB, *Biomass Burning*). Les instruments de télédétection mis en place sur ce site depuis plusieurs années ont ainsi permis de mieux comprendre les interactions entre ces deux types d'aérosols, en particulier les propriétés physiques et optiques d'un tel mélange ainsi que leurs impacts radiatifs (Derimian et al., 2008; Haywood et al., 2008). A M'Bour, la contribution des sels marins (SS, *Sea Salt*) est également à prendre en considération du fait de la proximité directe du site avec l'Océan Atlantique.

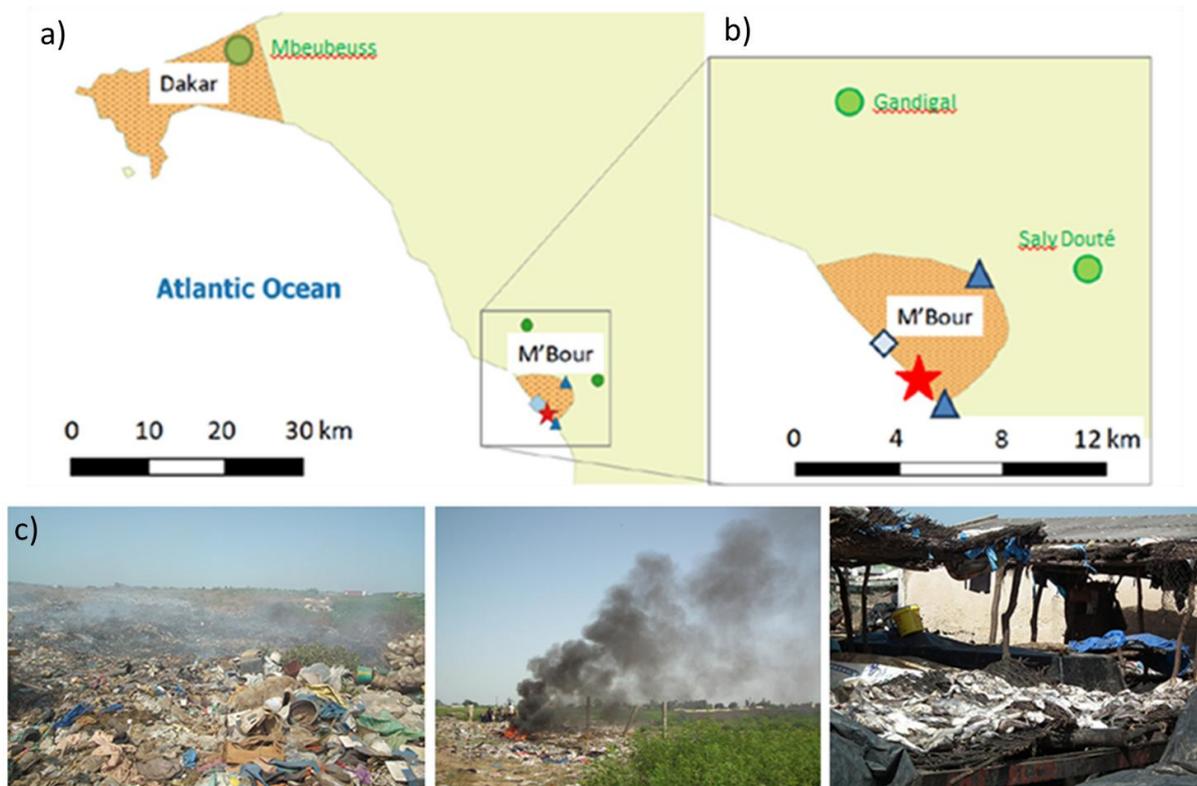


Figure 2.1. (a) Localisation et délimitations (en orange) des villes de Dakar et M'Bour, (b) avec les différentes sources de combustions locales rencontrées autour de l'IRD (étoile rouge) : décharges à ciel ouvert (cercle vert), sites de fumage de poisson (triangle bleu), et port de M'Bour (diamant bleu clair). (c) Photographies (de droite à gauche) d'une combustion lente de déchets de la décharge à ciel ouvert de Gandigal, combustion intense dans la décharge à ciel ouvert de Saly Douté et stand de fumage de poisson (étape de séchage) en banlieue de M'Bour.

Tableau 2.1. Instruments et paramètres aérosols mesurés sur le site de M'Bour au cours des campagnes SHADOW.

Type de propriétés	Instruments	Paramètres	Résolution temporelle
<b>In situ en surface</b>			
<b>Chimiques</b>	ACSM	NR-PM <sub>1</sub> (OM, SO <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> , Chl)	30 min
	Aethalomètre	BC, Fe et BrC	1 min
	TEOM-FDMS/TEOM*	PM <sub>1</sub> , indéterminés (fermeture massique), PM <sub>10</sub>	1 heure
<b>Optiques</b>	AE33 (7λ)	Coefficient d'absorption des PM <sub>1</sub>	1 min
	AE22 (1λ)	Coefficient d'absorption des PM <sub>10</sub>	
	Néphélomètre (3λ)	Coefficient de diffusion des PM <sub>10</sub> (POI-1) et PM <sub>1</sub> (POI-2) Coefficient d'extinction des PM <sub>1</sub> (POI-2)	
<b>Distribution verticale</b>			
<b>Optiques</b>	Lidars :	Profil d'extinction des aérosols	5 min
	LiLAS (9λ)		
	Cimel (532 nm)**		
<b>Intégrée sur la colonne atmosphérique</b>			
<b>Optiques</b>	Photomètre solaire***	Epaisseur optique (AOT)	15 min
		AOT d'absorption et AOT du mode fin	1 heure

\* le TEOM PM<sub>10</sub> est opéré par le LISA (Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques) depuis 2006

\*\* en opération depuis 2006

\*\*\* installé sur le site depuis fin 1996 et en opération continue depuis mai 2003

## 2.2 Instruments

### 2.2.1 Mesures in situ en surface

Dans cette partie sont détaillés les principes de fonctionnement des principaux instruments employés dans la caractérisation chimique et optique des aérosols en surface. Au cours des campagnes SHADOW, nous avons notamment mis en place sur le site de M'Bour un ACSM, un aethalomètre AE33 et un TEOM-FDMS (pour Filter dynamics measurement System). Les mesures in situ des propriétés optiques des aérosols ont été effectuées au moyen de deux aethalomètres et d'un néphélomètre tandis que les mesures de télédétection distribuées et intégrées verticalement sur la colonne ont été effectuées avec des Lidars et Photomètre.

#### 2.2.1.1 Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM)

L'ACSM, présenté en Figure 2.2 et commercialisé par la société Aerodyne Research Inc., permet la caractérisation chimique en temps réel et toutes les 30 minutes, des aérosols submicroniques non-réfractaires (NR-PM<sub>1</sub>) tel que les composés organiques (OM ou OA pour *Organic Matter* ou *Organic Aerosol*, respectivement), les sulfates (SO<sub>4</sub>), nitrates (NO<sub>3</sub>), chlorures (Chl) et ammonium (NH<sub>4</sub>) (Ng et al., 2011b). Les poussières minérales, le carbone suie (BC pour *Black Carbon*) et les sels marins (SS) doivent être soumis à des températures supérieures à 600°C pour pouvoir être vaporisés, et ne peuvent donc pas être détectés par l'appareil. Le principe de l'ACSM est basé sur celui de l'AMS (*Aerosol Mass Spectrometer*), excepté qu'il ne permet pas de mesurer la distribution en taille des particules. Le modèle utilisé ici est un Q-ACSM car le détecteur est un analyseur quadripolaire, ce qui entraîne également une diminution au niveau de la résolution en masse (typiquement une unité) ainsi qu'une sensibilité plus faible. Les limites de détection déterminées par Ng et al. (2011a) sont, en µg m<sup>-3</sup>, de 0,28 pour NH<sub>4</sub>, 0,15 pour OM, 0,02 pour SO<sub>4</sub>, 0,01 pour NO<sub>3</sub> et 0,01 pour Chl. L'instrument étant utilisable en routine, son emploi est favorisé lors de campagnes de terrain à long terme. L'analyse étant basée sur de la spectrométrie de masse, les noms des espèces NR mentionnées précédemment se réfèrent à la somme des fragments m/z d'une espèce définie dans un tableau de fragmentation (Allan et al., 2004; Canagaratna et al., 2007). De ce fait, les sommes des fragments H<sub>0≤x≤2</sub>S<sub>0≤y≤1</sub>O<sub>0≤z≤4</sub> correspondent aux sulfates, NH<sub>0≤x≤2</sub> aux ammoniums, NO<sub>0≤x≤2</sub> et HNO<sub>3</sub> aux nitrates, H<sub>0≤x≤1</sub>Cl aux chlorures et le reste des fragments est attribué aux OM.

L'échantillonnage de l'air ambiant s'effectue au travers d'une ligne de prélèvement orientée à la verticale de l'instrument avec un flux de 3L min<sup>-1</sup>. Cette ligne est équipée en amont d'une tête de prélèvement PM<sub>2,5</sub> (URG Cyclone 2000-30EH, Chapel Hill, NC, USA) passant ensuite par un sécheur de type Nafion (PD-200T-12 MPS, Perma Pure) afin de réduire l'humidité relative (RH) de l'échantillon. La perte en particules dans la ligne de prélèvement a été estimée à moins de 2% entre 50 nm et 1 µm (la gamme de tailles échantillonnée par le système de lentille aérodynamique de l'ACSM) grâce au *Particle Loss Calculator* développé par Von der Weiden et al. (2009). La méthode de mesure consiste ensuite en un passage du

flux d'air au travers d'une vanne à 3 voies permettant la mesure en soustrayant à un mode « échantillonnage » incluant gaz et particules un mode « air filtré », sans particules. Après passage dans la lentille aérodynamique, les particules sont concentrées en un faisceau puis introduites vers des chambres maintenues sous vide par 3 turbopompes. Elles sont ensuite vaporisées lors de leur impact sur une surface en forme de cône inversé, chauffée à 600°C, puis les molécules volatilisées sont ionisées par impact électronique (70 eV). Ces ions vont être détectés par un spectromètre de masse quadripolaire (RGA pour *Residual Gas Analyzer*) permettant la caractérisation des différentes espèces par obtention de spectres de masse/charge. Les spectres de masse de gaz « air filtré » sont ensuite soustraits aux spectres non filtrés afin d'obtenir un spectre de masse spécifique aux aérosols.

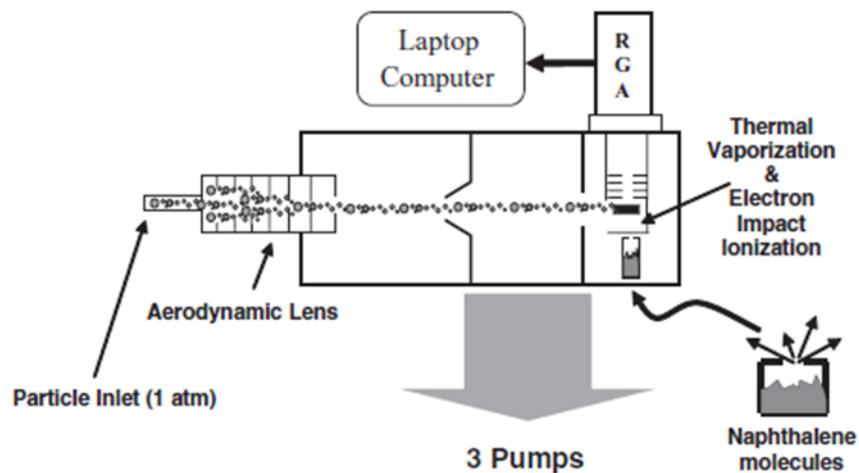


Figure 2.2. Schéma de fonctionnement de l'ACSM extrait de Ng et al. (2011b).

Comme nous l'avons mentionnée précédemment, chaque fragment  $m/z$  des spectres de masses est alors attribué à une ou plusieurs espèces en fonction d'une table de fragmentation développé par Allan et al. (2004) et amélioré par Canagaratna et al. (2007). L'attribution de ces spectres permet d'obtenir les concentrations massiques ( $C_s$ ) de chaque espèce au moyen de l'équation suivante :

$$C_s = \frac{CE}{T_{m/z}} \times \frac{10^{12}}{RIE_s} \times \frac{Q_{cal} G_{cal}}{RF_{NO_3}} \frac{1}{Q \times G} \sum_i IC_{s,i} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

où le CE (pour *Collection Efficiency*) correspond à l'efficacité de collecte ;  $T_{m/z}$  la correction de l'efficacité de transmission des ions du quadripôle (mesurée par suivi des pics du naphthalène, émis en continu sous la zone de vaporisation) ; RIE les efficacités d'ionisation relative à chaque espèce  $s$  comparées à  $NO_3$  ;  $RF_{NO_3}$  le facteur de réponse des nitrates ;  $Q$  et  $G$  le débit volumique ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) et le gain du multiplicateur durant la mesure et leurs équivalents ( $Q_{cal}$  et  $G_{cal}$ ) obtenus lors de la calibration du  $RF_{NO_3}$  ; et  $IC_{s,i}$  l'intensité du signal de chaque fragment  $i$  de l'espèce  $s$ .

Les calibrations du RF s'effectuent par l'établissement d'une droite d'étalonnage de l'intensité du signal  $NO_3$  mesurée par l'ACSM en réponse à l'injection d'une concentration

connue de  $\text{NO}_3$ . La génération d'aérosols de nitrate d'ammonium monodispersé se fait par vaporisation d'une solution aqueuse de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Sigma-Aldrich, >99.0%) à  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Ces aérosols générés au moyen d'un atomiseur sont ensuite séchés (desséchant constitué de gel de silice) puis filtrés au moyen d'un système by-pass servant à réguler manuellement la concentration en aérosol, avant d'être envoyés dans un classificateur électrostatique (modèle 3080, TSI). Ce classificateur est composé d'une colonne DMA (pour *differential mobility analyzer*) qui va permettre de sélectionner les particules d'un diamètre de 300 nm au moyen de leur charge électrique. Ces aérosols monodispersés sont ensuite envoyés en parallèle vers un compteur de particules (CPC modèle 3788, TSI) et l'ACSM. La connaissance de la taille des particules (300 nm) et la concentration en nombre de particules ( $N_{\text{CPC}}$ ) donné par le CPC permet d'accéder à la concentration en  $\text{NO}_3$  (en  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), calculée au moyen de l'équation 2.2 :

$$[\text{NO}_3] = N_{\text{CPC}} \times S \times V_{\text{part}} \times \rho \times \frac{M(\text{NO}_3)}{M(\text{NH}_4\text{NO}_3)} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

avec  $S$  le facteur de forme pris égale à 0,8,  $V_{\text{part}}$  le volume d'une particule (en  $\text{cm}^3$ ) en considérant les particules sphériques,  $\rho$  la densité du nitrate d'ammonium ( $1,72 \text{ g cm}^{-3}$ ) et  $M(\text{NO}_3)$  et  $M(\text{NH}_4\text{NO}_3)$  les masses molaires respectives du nitrate et du nitrate d'ammonium. Le RF est alors obtenu par régression linéaire entre l'intensité du signal de  $\text{NO}_3$  (en ampères), qui correspond à la somme des signaux  $\text{NO}^+$  ( $m/z$  30) et  $\text{NO}_2^+$  ( $m/z$  46) mesurés par l'ACSM, et la concentration en nombre obtenue via le CPC (Eq. 2.2). Le RIE du  $\text{NH}_4$  est obtenu en parallèle, en remplaçant dans l'équation 2.2 le  $\text{NO}_3$  par  $\text{NH}_4$  et en divisant la pente obtenue par régression linéaire entre l'intensité du signal de  $\text{NH}_4$  (somme des  $m/z$  15, 16 et 17) et les  $[\text{NH}_4]_{\text{CPC}}$  par la valeur du  $\text{RF}_{\text{NO}_3}$ . Les valeurs de RIE du  $\text{SO}_4$  et  $\text{Chl}$  par rapport au nitrate sont obtenus de façon similaire à celle du  $\text{NH}_4$ .

Pour des raisons pratiques, les calibrations du RF et des RIE de l'appareil n'ont pu être réalisées sur le site même de M'Bour. Cependant un certain nombre de calibrations ont été opérées avant l'envoi de l'appareil ainsi qu'à son retour afin de corriger tout biais qui risquerait d'affecter les données. Les concentrations mesurées par l'ACSM ont été déterminées en appliquant les valeurs de RF et RIE de chaque espèce reportées dans le Tableau 2.2. Ces valeurs correspondent à la moyenne sur l'ensemble des calibrations effectuées jusqu'en janvier 2015 pour la POI-1 et jusqu'en mai 2016 pour la POI-2. Les RIE des OM et  $\text{NO}_3$  sont estimés à 1,4 et 1,1, ces valeurs étant celles généralement utilisées pour les AMS (Canagaratna et al., 2007). Nos valeurs de  $\text{RF}_{\text{NO}_3}$  de 3,61 et  $3,63 \times 10^{-11}$  utilisées pour les deux POI sont relativement proches de la moyenne de  $(3,55 \pm 0,97) \times 10^{-11}$  obtenue lors de l'intercomparaison de 13 Q-ACSM qui a eu lieu à Paris en 2015 (Crenn et al., 2015). On notera toutefois que les incertitudes associées aux concentrations massiques mesurées par spectrométrie de masse sont estimées à 20-35% de la masse totale d'après Bahreini et al. (2009). Durant l'intercomparaison, Crenn et al. (2015) ont également déterminé l'incertitude étendue de reproductibilité des concentrations mesurées par les Q-ACSM à 9, 15, 19, 28 et 36% pour respectivement les  $\text{NR-PM}_{1,}$   $\text{NO}_3$ , OM,  $\text{SO}_4$  et  $\text{NH}_4$ .

Tableau 2.2. Valeurs de calibrations des RF et RIE (et les écarts types associés) employées pour les mesures ACSM au cours des POIs SHADOW.

	RF(NO <sub>3</sub> ) × 10 <sup>-11</sup>	RIE(OM)	RIE(SO <sub>4</sub> )	RIE(NO <sub>3</sub> )	RIE(NH <sub>4</sub> )	RIE(Chl)
POI-1	3,63 (0,51)	1,4	0,581 (0,007)	1,1	5,72 (0,55)	2,26 (0,02)
POI-2	3,61 (0,51)	1,4	0,622 (0,010)	1,1	6,01 (0,70)	2,30 (0,04)

De plus, une étude récente de Pieber et al. (2016) a mis en évidence un biais sur la mesure du signal CO<sub>2</sub><sup>+</sup> (m/z 44) causé par la réaction de sels inorganiques sur le vaporiseur. Ces interférences apparaissent significatives lorsque la fraction d'inorganiques est supérieure à 50%, elles sont également 3 à 10 fois plus importantes pour les nitrates d'ammonium que pour les sulfates et dépendent notamment de l'historique de l'instrument. La campagne ayant été déployée en 2015, aucune calibration effectuée avant la campagne n'a pu permettre la quantification de ce biais. Nous avons néanmoins, mesurées au cours de la POI-1 (période avec les plus fortes fractions d'inorganiques) de faibles signaux m/z 44 associés à des rapports élevés de NO<sub>3</sub>/OM et SO<sub>4</sub>/OM élevés, c'est-à-dire lorsque les interférences devraient être les plus importantes (cf. Annexe 1 Figure A1.1). Les calibrations postérieures à la campagne, réalisées après 6 mois de mesures sur le toit du LOA, nous ont permis de calculer un rapport de m/z 44 sur NO<sub>3</sub> de 9%. Ainsi la prédominance des OM et des SO<sub>4</sub> lors de la POI-1, la domination des OM en POI-2 et les niveaux relativement faibles de NO<sub>3</sub> rencontrés sur les deux POIs nous amènent à considérer comme négligeable ce biais sur le m/z 44 pour les deux campagnes.

Certains paramètres tendent à confirmer que les valeurs de calibrations choisies sont correctes comme le montre par exemple un équilibre ionique dont la pente est proche de 1 (voir chapitre 3.1.1.3).

Une correction due à l'efficacité de collecte a également été appliquée sur les concentrations mesurées par l'ACSM suivant les algorithmes développés par Middlebrook et al. (2012). Ceux-ci ont été mis en place afin de prendre en considération les pertes pouvant survenir lors du passage des particules au niveau de la lentille aérodynamique (Huffman et al., 2005), ainsi que les pertes au cours du processus de vaporisation notamment par rebond des particules avant leur vaporisation ou par déviation des particules non-sphériques. Les principaux facteurs influençant CE sont donc la forme (taille et sphéricité) et l'acidité des particules, le contenu en nitrate ainsi que l'humidité relative (RH) au sein de la ligne de prélèvement. Les valeurs de CE varient entre 0,45 et 1, et sont présentées en Annexe 1 (Figure A1.2) pour les deux jeux de données. La présence du sécheur en amont de l'instrument a rendu inutile une correction de l'humidité relative, les valeurs n'ayant pas dépassé 30%. Les mesures ont été faites à température et pression ambiantes et les temps reportés correspondent à l'heure universelle (UTC), identique à l'heure locale.

### 2.2.1.2 Aethalomètre AE33

La mesure en temps réel du coefficient d'absorption des aérosols,  $\sigma_{aer}$ , généralement employée dans la détermination du contenu en carbone suie (BC) dans les  $PM_{10}$ , a été réalisée à l'aide d'un aethalomètre de type AE33 (Magee Scientific). Ce modèle fonctionne à 7 longueurs d'onde (370, 470, 525, 590, 660, 880 and 950 nm) et possède une résolution temporelle fine, de l'ordre de la minute. L'instrument était équipé d'une tête de prélèvement filtrant les particules ayant un diamètre supérieur à 1  $\mu m$  au moyen d'un cyclone (modèle BGI SCC-1.197, Waltham, MA, USA), l'air étant prélevé avec un flux de 5 L  $min^{-1}$ . Le principe d'un aethalomètre consiste à mesurer l'atténuation optique d'un faisceau lumineux (loi de Beer-Lambert) suite à sa transmission au travers d'un filtre sur lequel les particules se déposent avec le temps. Le coefficient d'atténuation est alors converti en coefficient d'absorption pour chaque longueur d'onde.

Dans le cas de l'AE33, deux corrections sont appliquées afin d'obtenir ce coefficient, la première étant celle de Weingartner et al. (2003) dont le but est de s'affranchir des artéfacts comme l'absorption du rayonnement à l'intérieur du filtre en appliquant un facteur  $C=1,57$  spécifique au filtre de l'instrument (Drinovec et al., 2015). La seconde correction utilise la technologie « *dual spot* » pour se défaire de l'effet de chargement du filtre, l'ensemble des caractéristiques de l'instrument étant développé plus en détail dans l'article de Drinovec et al. (2015). Les concentrations en BC sont ensuite calculées par application d'une section efficace d'absorption de masse spécifique ou MAE (pour *Mass Absorption Efficiency*) sur le coefficient d'absorption à 880 nm. Ces MAE pour chaque longueur d'onde sont respectivement de 18,47 ; 14,54 ; 13,14 ; 11,58 ; 10,35 ; 7,7 et 7,19  $m^2 g^{-1}$ , de 370 à 950 nm (Moosmüller and Chakrabarty, 2011).

Cependant, comme mentionné précédemment, le site de M'Bour est affecté de manière non négligeable par des MD apportées par les masses d'air en provenance du Sahara ou des particules de BB en provenance du sud et du centre du continent africain. La présence de ces particules, par leur contribution aux coefficients d'absorption, en particulier aux courtes longueurs d'onde, se traduirait par des coefficients d'absorption plus élevés, conduisant à une surestimation des concentrations en BC s'ils étaient la seule espèce absorbante prise en considération. Bien que leur contribution à la longueur d'onde de 880 nm soit limitée, elle ne peut être négligée du fait des fortes concentrations rencontrées sur le site lors des tempêtes de sable. Le carbone brun (BrC) issu de la combustion de biomasse participe également à l'absorption à 880 nm, même si, tout comme les MD, ces espèces possèdent des propriétés d'absorption plus marquées dans les courtes longueurs d'onde. Ainsi nous déterminerons par la suite les valeurs réelles des concentrations en composés absorbants (ou LAC pour *Light Absorbing Compound*) en employant différentes méthodes de correction basées sur les dépendances spectrales spécifiques de chacune de ces espèces (voir partie 2.2.4).

### 2.2.1.3 Microbalances TEOM

#### Fraction PM<sub>1</sub>

Afin de mesurer les concentrations massiques en particules submicroniques, un TEOM-FDMS (1405-F, Thermo Scientific) a également été déployé sur le site, sa ligne de prélèvement étant équipée d'une tête PM<sub>10</sub> (Thermo Fisher Scientific Inc.) montée sur un cyclone PM<sub>1</sub> (SCC 2.229, BGI Inc., Waltham, MA) avec un flux d'échantillonnage de 16,7 L min<sup>-1</sup>. Au sein du système de filtre dynamique (FDMS, modèle 8500), le flux d'air est d'abord réduit puis séché (RH<25%) afin d'éviter les artéfacts liés à la sorption de l'eau sur le filtre (Grover et al., 2005). Une fois séchées, les particules échantillonnées atteignent une valve qui les dirige alternativement (toutes les 6 minutes) soit directement vers le filtre de collecte, soit par une voie alternative dans laquelle le flux d'air passe au travers d'un filtre refroidi à environ 4°C dans le but de condenser en phase particulaire la fraction d'espèces semi-volatiles filtrant ainsi les espèces volatiles et non volatiles de l'échantillon. Dans les deux cas, l'air échantillonné est ensuite dirigée vers le filtre de collecte au niveau du TEOM (Rupprecht & Pataschnik, Modèle 1400), fonctionnant à 30°C, où a lieu une mesure gravimétrique en continu.

Le principe d'un TEOM est d'étudier les variations de fréquence d'oscillation d'un élément conique. Les variations de fréquence sont ensuite transcrites en concentrations massiques de l'air échantillonné, à partir d'une droite d'étalonnage effectuée à partir de filtres étalons. Ainsi, durant 6 minutes, la variation de masse mesurée lorsque l'échantillon est envoyé directement vers le filtre donne accès à la concentration massique en espèces non-volatiles. Durant les 6 minutes suivantes, la variation de masse obtenue lorsque l'air échantillonné arrivant au niveau du TEOM est filtrée des particules, permet d'accéder à la concentration en espèces semi-volatiles. De cette façon, la concentration massique ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) totale en PM<sub>1</sub>, correspondant à une moyenne horaire glissante des concentrations sommées en espèces non-volatiles et semi-volatiles ( $\pm 2 \mu\text{g m}^{-3}$ ), est renseignée à une résolution temporelle de 6 minutes. Les contributions journalières des fractions en PM<sub>1</sub> semi-volatiles et non volatils durant les deux POI, ainsi que les profils diurnes des PM<sub>1</sub> semi-volatiles sont présentées en Annexe 1, Figure A1.3. L'ACSM et l'AE33 ne permettant pas une mesure directe de la part de matériel réfractaire (hors BC) contenu dans les PM<sub>1</sub> tel que les MD et SS, le montage en parallèle du TEOM-FDMS a permis d'effectuer une fermeture chimique de la fraction submicronique.

#### Fraction PM<sub>10</sub>

Un TEOM a été déployé sur le site de M'Bour au cours du projet AMMA pour la mesure des concentrations massiques en PM<sub>10</sub> par gravimétrie (Marticorena et al., 2010). L'instrument équipé d'une tête PM<sub>10</sub> (Thermo Fisher Scientific Inc.) est opéré par le LISA et produit des mesures en continu depuis son déploiement en 2006. A la différence du TEOM-FDMS, celui-

ci chauffe l'air échantillonné jusqu'à 50°C afin d'éviter toute condensation mais ne permet pas de prendre en compte la part de composés semi-volatils.

#### **2.2.1.4 Néphélomètre**

Le néphélomètre (modèle Aurora 3000, ECOTECH) employé durant SHADOW est un instrument permettant la mesure en temps réel et en continu du coefficient de diffusion des particules à 3 longueurs d'onde (450, 525 et 635 nm). La mesure se fait par le passage d'un rayon lumineux au travers d'un volume d'air contenant des aérosols. Ce rayonnement va être réfléchi différemment en fonction de la nature des composés, de la forme et de la taille de chaque particule avant d'être détecté au moyen d'une photodiode. Cette étape permet l'obtention de coefficients de diffusion de l'air échantillonné dans la cellule à partir de la loi de Beer-Lambert.

L'instrument a été équipé au cours de la POI-1 d'une tête PM<sub>10</sub>. Pour la POI-2, le passage à la fraction PM<sub>1</sub> a été préféré dans le but de faciliter les comparaisons entre composition chimique in situ dans les PM<sub>1</sub> et propriétés optiques de diffusion. Les données de diffusion ne sont pas corrigées de l'humidité relative. Cette dernière ayant été inférieure à 45% entre le 12 décembre 2015 et le 8 janvier 2016 (période de mesure de l'instrument dans les PM<sub>1</sub> en POI-2), la diffusion est considérée comme sèche. Le néphélomètre a été calibré en employant de l'air filtré de manière quotidienne pour éviter une dérive de l'instrument et du CO<sub>2</sub> avant, durant et après la campagne. Le coefficient de diffusion a été corrigé des artefacts de mesures liés à la troncature et à la non-idéalité angulaire de l'intensité lumineuse. Les facteurs de correction appliqués au coefficient de diffusion sont déterminés par rapport aux valeurs proposées par (Müller et al., 2011) pour chaque longueur d'onde. Ces facteurs de corrections vont aussi dépendre de la taille des particules échantillonnées qui peut être retrouvée à partir de la mesure de l'exposant d'Ångström. Anderson and Ogren (1998) proposent un seuil du coefficient d'Ångstrom (0,75) correspondant à des particules sub- et super-microniques afin d'appliquer les facteurs de correction présentés en Annexe 1, Tableau A1.1. Les séries temporelles des coefficients de diffusion aux trois longueurs d'onde mesurés dans les PM<sub>1</sub> en POI-2 avant et après corrections entre 20h et minuit pour la journée du 12 décembre 2015 sont reportées en Annexe 1, Figure A1.4.

La synergie entre mesures des coefficients de diffusion et d'absorption opérées durant la POI-2 a permis d'accéder à différentes propriétés optiques plus facilement comparables avec les mesures de télédétection. Les équations employées pour le calcul des différentes grandeurs optiques sont présentées dans le Tableau 2.3. Nous tenons à souligner qu'une interpolation des mesures d'absorption aux longueurs d'onde du néphélomètre à 450, 525 et 635 nm a été préférée pour la synergie avec les mesures de diffusion plutôt qu'une extrapolation des mesures de diffusion aux 7 longueurs d'onde de l'AE33. En effet, l'hypothèse d'une linéarité de la dépendance spectrale des propriétés de diffusion des aérosols n'est que peu probable dans toute la gamme spectrale couverte par le néphélomètre (Obiso et al., 2017).

Tableau 2.3. Propriétés optiques intensives et extensives in situ des aérosols dérivées des mesures du néphélomètre et de l'aéthalomètre, inspirées d'Ealo et al. (2016).

Propriétés optiques extensives			
Propriétés optiques	Symbole	$\lambda$ (nm)	Méthode
Diffusion PM <sub>1</sub>   PM <sub>10</sub>	$\sigma(\text{scat})_{\text{PM}_x}^{\text{IS}}$	450, 525, 635	décrite en section 2.2.1.4
Absorption PM <sub>1</sub>	$\sigma(\text{abs})_{\text{PM}_1}^{\text{IS}}$	370, 470, 520, 590, 660, 880, 950	décrite section 2.2.1.2
Extinction PM <sub>1</sub>	$\text{Ext}_{\text{PM}_1}^{\text{S}}$	450, 525, 635	$\text{Ext}_\lambda = \sigma_\lambda(\text{scat}) + \sigma_\lambda(\text{abs})$
Propriétés optiques intensives			
Exposant d'Ångström de diffusion	SAE	450 à 635	Coefficient directeur de : $-\ln(\sigma_\lambda(\text{abs})) = f(\ln(\lambda))$
Exposant d'Ångström d'absorption	AAE	470 à 660	Coefficient directeur de : $-\ln(\sigma_\lambda(\text{scat})) = f(\ln(\lambda))$
Exposant d'Ångström d'extinction	EAE	450 à 635	Coefficient directeur de : $-\ln(\text{Ext}_\lambda) = f(\ln(\lambda))$
Albedo de simple diffusion	$\text{SSA}_{\text{PM}_1}^{\text{IS}}$	450, 525, 635	$\text{SSA}_\lambda = \frac{\sigma_\lambda(\text{scat})}{\sigma_\lambda(\text{scat}) + \sigma_\lambda(\text{abs})}$

## 2.2.2 Mesures de télédétection

### 2.2.2.1 Lidar

Un LIDAR (*Light Detection And Ranging*) est un système de télédétection active qui utilise un laser comme source radiative, contrairement aux techniques passives qui utilisent une source de rayonnement naturelle. Dans le cas du Lidar CIMEL (modèle CE-370-C) en place à M'Bour depuis 2006, ce laser émet des pulses à 532 nm. Lorsque les radiations rencontrent des aérosols, nuages ou molécules, elles vont interagir (diffusion et/ou absorption) de façon plus ou moins importante selon les propriétés physiques et optiques des particules. Le récepteur (dans le cas du CIMEL, un télescope) situé en dessous du laser va collecter les photons rétrodiffusés et les diriger vers des détecteurs (Mortier, 2013). Les signaux obtenus par les détecteurs sont ainsi mesurés en continu de jour comme de nuit avec une résolution verticale de 15 m. Les caractéristiques spectrales et l'intensité du signal reçu vont donc être directement liés à la composition et aux concentrations des différents composants rencontrés le long de la colonne atmosphérique. Le LIDAR du réseau AERONET donne ainsi accès au profil d'extinction et de rétrodiffusion des particules en fonction de l'altitude (z). L'étalonnage de la concentration en aérosols du LIDAR est effectué automatiquement par couplage avec les mesures photométriques. Les incertitudes autour du coefficient d'extinction produit par le LIDAR CIMEL sont estimées de l'ordre de 15 à 20% (Mortier et al., 2013).

Les observations du Lidar LILAS (multi-longueurs d'onde) durant la POI-1 de SHADOW ont été analysées dans une étude focalisée sur les évènements de poussières désertiques de la

campagne (Veselovskii et al., 2016). Les données utilisées et présentées dans les chapitres suivants proviennent des mesures du Lidar CIMEL.

### 2.2.2.2 Photomètre Cimel

Le photomètre est un instrument de télédétection passive qui effectue des mesures directes du rayonnement solaire et de la luminance du ciel à plusieurs longueurs d'onde (340, 380, 440, 500, 675, 870 et 1020 nm) depuis le sol. Cet instrument, automatique, permet d'obtenir des mesures de propriétés microphysiques et optiques des aérosols intégrées verticalement sur la colonne atmosphérique. Cet appareil employant la lumière du soleil comme source radiative ne peut donc pas effectuer de mesure en cas de couverture nuageuse. Le photomètre solaire/lunaire présent à M'Bour permet d'effectuer des mesures toutes les 15 minutes de jour en ciel clair, et également de nuit dans certaines conditions (entre la demi-lune et la pleine lune).

La principale propriété optique restituée à partir des mesures du rayonnement solaire direct (DS) du photomètre est l'épaisseur optique en aérosol (AOT) sur la colonne atmosphérique, qui correspond à l'extinction totale corrigée de l'épaisseur optique des molécules, de l'ozone et de la diffusion Rayleigh calibrées sur des sites spécifiques. L'AOT est accessible aux 7 longueurs d'onde de l'instrument et permet le calcul de l'exposant d'Ångström (AE) à partir d'un couple d'AOT à deux longueurs d'onde. Dans cette étude, et afin de faciliter les comparaisons avec les mesures in situ, nous avons choisi les AE à 440/670 nm et 440/870 nm, qui sont les plus proches des longueurs d'onde de celles du néphélomètre. Holben et al. (1998) ont estimé que les incertitudes sur les AOT mesurées par les photomètres sont inférieures à  $\pm 0,01$  pour des longueurs d'onde supérieures à 440 nm.

Le photomètre solaire CIMEL permet également d'effectuer des mesures de diffusion du ciel pour 4 bandes spectrales (440, 670, 870 et 1020 nm). Ces mesures s'effectuent également en ciel non nuageux à des angles solaires précis, c'est-à-dire le long du plan principal (angle azimutal solaire constant et angles zénithaux variables) et le long de l'almucantar (angle d'élévation solaire constant, angles zénithaux variables). L'ensemble des conditions requises pour ces mesures limite le nombre d'acquisitions à un maximum de 6 à 10 (selon la durée d'ensoleillement du site) par jour.

Les mesures solaires directes combinées à celles de ciel diffusé sont ensuite inversées par l'algorithme d'inversion (noté ID par la suite) développé par Dubovik et Nakajima (Dubovik and King, 2000) pour accéder aux propriétés telles que la distribution en taille des aérosols, le rapport volumique de particules grossières ( $V_c$ ) sur particules fines ( $V_f$ ), l'AOT du mode fin ( $AOT_{fine}$ ) et l'albedo de simple diffusion (SSA pour *Single Scattering Albedo*). Les incertitudes associées aux produits d'inversion comme le SSA dépendent des valeurs de l'AOT : ainsi les incertitudes sur le SSA sont estimées de l'ordre de 0,03 lorsque l'AOT est supérieure à 0,5, alors que pour des valeurs plus faibles d'AOT ( $\leq 0,2$ ) la précision est moindre, de l'ordre de 0,05-0,07 (Dubovik et al., 2002). La précision sur la distribution en taille en volume des

particules reste quant à elle acceptable et stable même pour des conditions d'AOT faible  $\leq 0,05$  (Dubovik and King, 2000). L'ensemble des grandeurs optiques obtenues par photométrie et les équations permettant leur calcul sont reportées dans le Tableau 2.4.

Il est important de rappeler que les données sont traitées et librement disponibles sur le site AERONET (<https://aeronet.gsfc.nasa.gov>) avec des produits restitués à partir des mesures photométriques sous 3 versions correspondant à des améliorations de gestion et de traitement des données : les versions 1 (V1), 2 (V2, 2006) et 3 (V3, 2017). Les données sont également disponibles pour 3 niveaux de qualité : le Level 1.0 correspond à l'ensemble des données acquises auxquelles sont appliquées un traitement basique (coefficient post-étalonnage) et en quasi-temps réel ; le Level 1.5 correspond aux données pré-étalonnées pour lesquelles un premier filtre nuages est appliqué pouvant toutefois encore être affecté par la présence d'anomalies (nuageuses ou autres) ; le Level 2.0 correspond aux données corrigées d'un coefficient d'étalonnage définitif (interpolé entre l'étalonnage pré et post-campagne) en plus d'un contrôle qualité manuel (V2) ou automatique (V3) des données. Les produits AERONET employés dans la suite du manuscrit sont issus de la V2 et du Level 1.5 pour l'ensemble des mesures des POI-1 et -2.

Tableau 2.4. Propriétés optiques intensives et extensives des aérosols restituées à partir des mesures photométriques.

<b>Propriétés microphysique et optiques extensives</b>			
<b>Propriétés optiques</b>	abréviation	$\lambda$ (nm)	Méthode*
<b>Epaisseur optique en aérosol</b>	AOD ou AOT	340, 380, 440, 500, 675, 870, 1020	$AOD(\lambda) = \int_0^z Ext_{\lambda}(z) dz$
<b>Distribution en taille volumique</b> $0.06 \leq r \leq 8.76 \mu m$	SD	/	$\frac{dV(r)}{d \ln r} = \frac{V_0}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln\left(\frac{r}{r_v}\right)}{\sigma}\right)^2\right]$
<b>Propriétés optiques intensives</b>			
<b>Exposant d'Ångström</b>	AE	440/670/870	$AE = -\left(\frac{\ln(AOD(\lambda_1)/AOD(\lambda_2))}{\ln(\lambda_1/\lambda_2)}\right)$
<b>Albedo de simple diffusion</b>	SSA	440/670/870/1020	$SSA(\lambda) = \frac{\sigma(\text{scat}, \lambda)}{\sigma(\text{scat}, \lambda) + \sigma(\text{abs}, \lambda)}$

\* $V_0$  correspond à la concentration volumique,  $r$  le rayon d'une particule,  $r_v$  est le rayon moyen du volume géométrique,  $\sigma$  l'écart type géométrique

### 2.2.2.3 Filtrage des mesures intégrées verticalement

Il est important de souligner qu'avant de pouvoir comparer les mesures in situ effectuées en surface et celles intégrées verticalement du photomètre, il est nécessaire de se défaire des cas où les aérosols ne seraient pas répartis de façon homogène entre la surface et les altitudes plus élevées. En effet, la présence de couches d'aérosols uniquement en altitude conduirait à comparer une grandeur au sol qui ne serait pas représentative de cette même grandeur intégrée verticalement sur la colonne. Pour éliminer ce type de situations, nous avons appliqué des filtres en employant les profils lidar du coefficient d'extinction coïncidant

avec les mesures photométriques. Les filtres appliqués à ces mesures seront davantage détaillés dans le chapitre 5 section 2.2.1.

### **2.2.3 Instrumentation météorologique**

Les paramètres de dynamique atmosphérique comme la vitesse des vents et leur direction en surface ont été obtenus à l'aide d'un anémomètre ultrasonique (modèle USA-1, METEK GmbH). Un LIDAR vent a également été déployé sur le site par le LPCA/ULCO donnant ainsi accès aux vitesses et directions de vents en altitude et en 3 dimensions. La station météo présente sur le site a fourni les données météorologiques telles que le niveau de précipitations, le RH et la température extérieure. Ces données ont ainsi permis de calculer le rapport de mélange en vapeur d'eau (WVMR pour *Water Vapor Mixing Ratio*), qui est un indicateur du type de masse d'air rencontrée au-dessus du site. Au cours de la POI-2, du fait de l'absence de mesures de direction et vitesse de vent par l'USA avant le 14 décembre 2015 à 18h15, ces dernières ont été complétées par les mesures de vitesse et direction de vents issues de la station météo (DAVIS Inc weather station, Vantage Pro 2) située sur le toit de l'IRD. On notera cependant une plus faible résolution angulaire de ces mesures (22,5°) par rapport à celles de l'anémomètre ultrasonique résolues à 0,1°.

## **2.3 Pré-analyse et traitement des jeux de données**

### **2.3.1 Disponibilité et coïncidence des données**

L'utilisation de mesures in situ et de télédétection entraînent des différences du point de vue de leurs périodes d'opérations et des résolutions temporelles spécifiques à chaque instrument. De plus, au cours des deux POIs de la campagne, certains instruments ont subi des interruptions pour diverses raisons (dysfonctionnement, maintenance, calibrations), ou ont vu une partie de leurs données invalidées. Ces périodes ne coïncidant que rarement pour la plupart des instruments, nous avons dressé dans le Tableau 2.5, un bilan du nombre de données collectées et du nombre de jours de mesures par instrument, de leur résolution temporelle respective et ce pour chacune des POI.

Afin d'effectuer les comparaisons entre les différents jeux de données (composition chimique, propriétés physiques et optiques), les différentes variables ont dû être moyennées sur différents pas de temps. Les appareils à haute résolution temporelle, tels que l'AE33 ou le Lidar, effectuant des mesures toutes les minutes de façon robuste ont posé peu de contraintes. En revanche, les mesures photométriques ont rendu plus difficile leurs comparaisons avec les mesures in situ, notamment du fait de leur résolution temporelle plus faible, allant d'une mesure toutes les 15 minutes (pour les mesures de rayonnement solaire direct) à 6-10 mesures par jour pour les mesures de rayonnement du ciel diffusé. Pour cette raison, les jeux de données ont été moyennés en fonction des différents pas de temps pour ne prendre en compte que les mesures coïncidentes des différents instruments. Les principales résolutions temporelles employées ont été la résolution à 30 minutes pour les comparaisons avec la composition chimique (données ACSM), celle qualifiée de « DS » pour

*Direct Sun* correspondant au pas de temps des mesures de rayonnement solaire direct des photomètres, et le pas de temps des mesures de rayonnement diffus des photomètres appelé « ID » car utilisant « l'Inversion Dubovik ». L'invalidation de certaines données mentionnées précédemment ainsi que l'absence périodique de mesures pour certains instruments ont considérablement réduit le nombre de données pour lesquels des mesures simultanées de chaque variable étaient disponibles.

Tableau 2.5. Jeux de données des différentes grandeurs chimiques et optiques mesurées in situ ainsi que celles mesurées à 300 m et intégrées verticalement sur la colonne aux cours des deux POI SHADOW. Entre parenthèses : pourcentage de données invalidées pour les instruments in situ.

Composition chimique						
		30 min	10 min	6 min	1 min	
Instrument		ACSM	TEOM	TEOM-FDMS	AE33	
POI-1	Nb jours	91	82	79	95	
	Nb données	3931 (3%)	22858 (10%)	17719 (15%)	144355 (3%)	
POI-2	Nb jours	66	62	54	86	
	Nb données	2811 (1%)	15786 (4%)	11911 (23%)	113962 (1%)	
Propriétés optiques						
		ID	DS	1 min		
Instrument		Photomètre	Photomètre	AE33	Néphélomètre <sup>+</sup>	Lidar
POI-1	Nb jours	80	81	95	36	91
	Nb données	461	2832	144 355 (3%)	109 618	3027 <sup>+</sup>
POI-2	Nb jours	53	53	86	30	88
	Nb données	382	2433	113 962 (1%)	30 203	9568

\* complété par les mesures vents de la station météo ; <sup>+</sup>  $\sigma(\text{scat})$  : PM<sub>10</sub> pour la POI-1 et PM<sub>1</sub> pour POI-2

<sup>+</sup>mesures moyennées sur 15 minutes

L'ensemble des traitements de données ont été effectués au moyen du logiciel d'analyse Igor Pro Version 6.37.

## 2.3.2 Outils de détermination des sources

### 2.3.2.1 Classification des masses d'air en surface

La plateforme instrumentale de M'Bour se trouve sous l'influence d'un cycle typiquement sahélien composé d'une saison sèche et d'une saison humide. La saison sèche s'étend généralement de novembre à avril et correspond à une période marquée par une absence de précipitation (Kaly et al., 2015). La période de mai à octobre est définie comme la saison humide, au cours de laquelle des précipitations peuvent être observées bien que la réelle saison des pluies, fréquemment accompagnées d'orages, se limite à quelques mois, entre juillet et septembre dans le cas de M'Bour (Kaly et al., 2015). Le site est influencé par deux importants flux de vents : l'Harmattan (ou alizé continental) est amené sur le site par des

vents en provenance du Nord et du Nord-Est (N-NE, 0-45°) durant la saison sèche. La mousson est associée à la saison humide et amène au contraire des vents en provenance de l'Océan, c'est-à-dire du Sud-Ouest au Nord-Ouest (SO-NO, 225-315°). Bien qu'aucune précipitation n'ait été mesurée durant les deux périodes intensives de SHADOW, les séries temporelles de température et d'humidités relatives (RH) présentées Figure 2.3 rendent compte des conditions dominant au niveau de la surface. La POI-1 qui s'est déroulée de mars à juin 2015 a permis ainsi l'observation de la transition de la fin de la saison sèche (mars-avril) vers le début de la saison humide (mai-juin). Tandis que la POI-2, de novembre à janvier, s'est effectuée entièrement pendant la saison sèche.

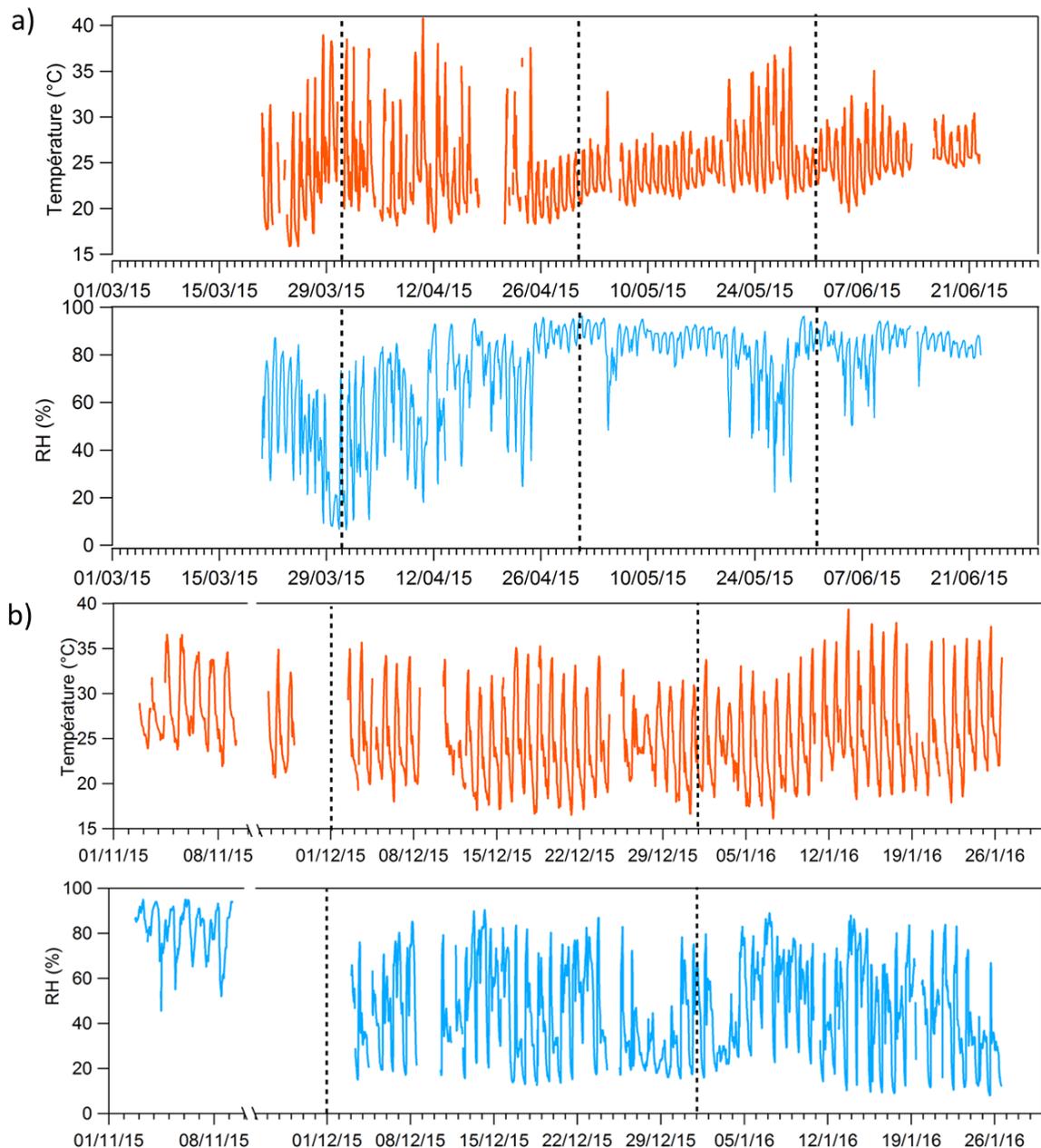


Figure 2.3. Séries temporelles de température et d'humidité relative mesurées au sol pendant (a) la POI-1 et (b) la POI-2 SHADOW.

Durant la POI-1, deux principales directions de vent ont été mesurées comme le montre la Figure 2.4a. La première correspond à une influence océanique caractérisée par des vents de surface provenant des secteurs Ouest-Sud-Ouest à Nord-Ouest (210-300°) avec 56% de fréquence d'apparition et des vitesses moyennes allant de 2 à 4 m s<sup>-1</sup>. La seconde direction est celle des secteurs allant du Nord-Ouest au Nord-Est (300-60°) avec une fréquence d'apparition de 42% et des vitesses de vents également autour de 2 à 4 m s<sup>-1</sup>. Seule une minorité des vents (2%) ont été rencontrés dans le secteur allant de 60 à 210°. La vitesse maximale de vent mesurée, de 6,8 m s<sup>-1</sup>, a été atteinte le 21 juin 2015 entre 14h et 18h et associée à des directions de Sud-Ouest.

La dynamique des vents en surface de la POI-2 présente des tendances très différentes de celle de la POI-1, avec une majorité de vents provenant des secteurs continentaux, c'est-à-dire du NO au NE (300 à 60°, avec une fréquence de 45%). Cette fréquence atteint même 79% si l'on étend ce secteur à l'Est (300 à 90°). Les vitesses de vents associées à ces secteurs vont de 1 à 4 m s<sup>-1</sup>. A l'opposé, les vents de secteur océanique (210-300°) sont cette fois clairement minoritaires avec une fréquence de 21%. Ces vents sont associés à des vitesses de vents relativement faibles (<1 m s<sup>-1</sup>) et ne dépassant pas 3 m s<sup>-1</sup>. Le reste des vents mesurés sur le site (~1%) ont été attribués à d'autres secteurs continentaux. Par mois, on observe davantage de vents de secteur NE et SO durant novembre et décembre en comparaison avec le mois de janvier. Une légère différence s'observe également sur les vitesses de vent mesurées, celles-ci allant de 1 à 5 m s<sup>-1</sup> en novembre-décembre tandis que janvier présente surtout des vents entre 2 et 4 m s<sup>-1</sup>.

Pour les deux POIs, nos observations sont globalement cohérentes avec les moyennes mensuelles de fréquences des directions de vents reportées par Kaly et al. (2015) entre 2006 et 2010 à M'Bour. En effet, leur climatologie a montré qu'au printemps le site se retrouve généralement sous l'influence de vents favorisant deux secteurs, du Nord à l'Est (0-90°, prédominant en mars-avril) et du Nord-Ouest au Sud-Ouest (225-315°, prédominant en mai-juin).

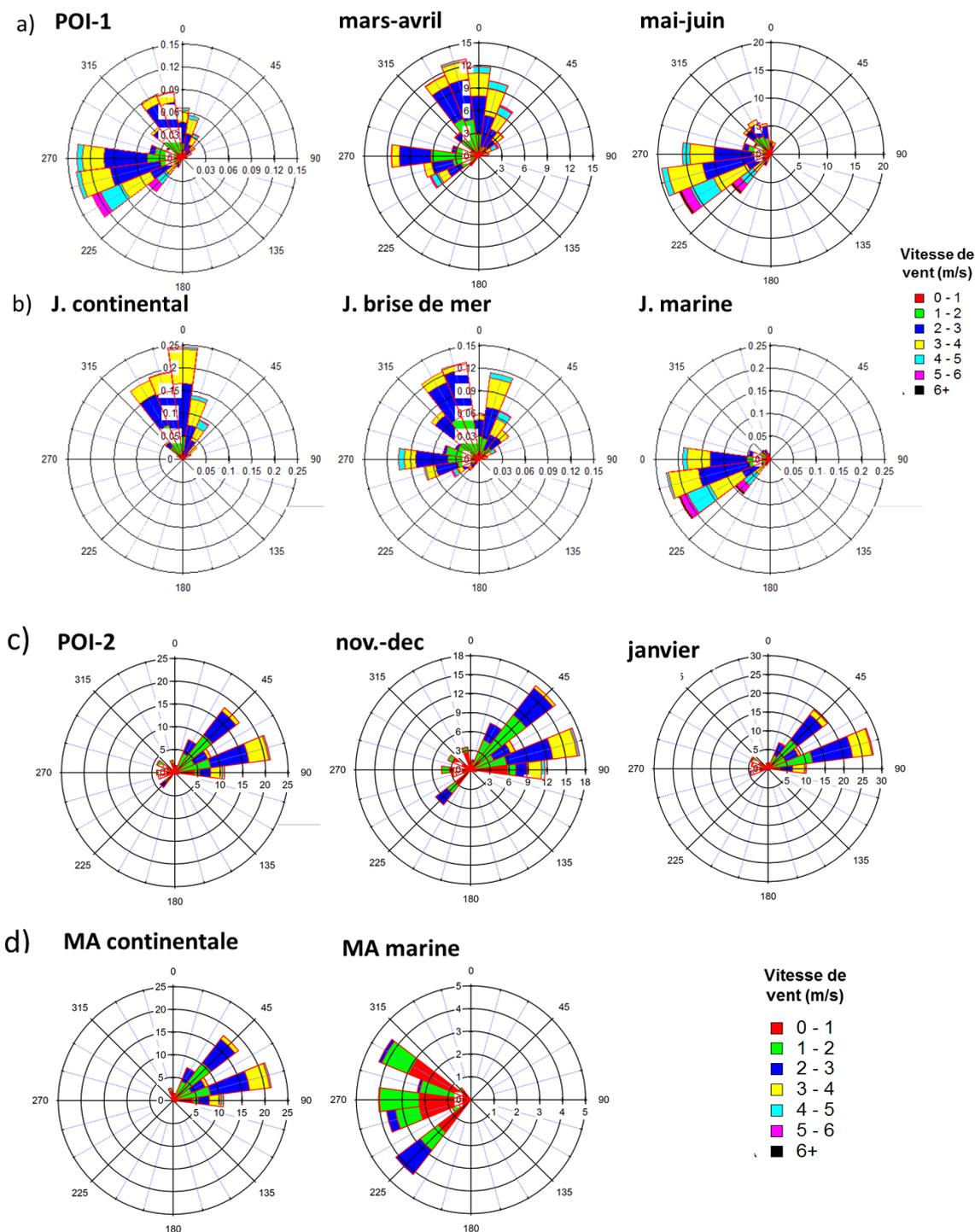


Figure 2.4. Graphiques de fréquence des vents (en %) durant (a) la POI-1, mars-avril et mai-juin et (b) par type de journée : continentale, brise de mer et marine. Equivalent durant (c) la POI-2, novembre-décembre et janvier et (d) pour les directions de vents employées pour la classification par type de masses d’air (MA) continentale et marine.

Chaque jour de mesure de la POI-1 a été classé en prenant en compte la direction des vents de surface. Trois catégories de journées ont ainsi été identifiées : (i) les journées exclusivement sous influence d’alizés continentaux en provenance du Nord (N), i.e. entre  $\pm 45^\circ$  autour de la direction Nord ( $0^\circ$ ), associées à des influences continentales, ont été défini

comme « journées continentales » (Figure 2.4b). (ii) Les journées exclusivement sous influence de vents d'Ouest (O), entre  $\pm 45^\circ$  autour de  $270^\circ$  correspondant à des masses d'air océaniques ont été classifiées comme « journées marines ». (iii) La dernière catégorie qualifiée de « journées de brise de mer » correspond à un cas intermédiaire : au cours de ces journées une dynamique particulière est observée avec en début de journée – généralement avant 14h – des vents de secteurs NE, suivis par un changement plus ou moins rapide du N vers O entre 14h et 19h (heure initiale et durée variable), et enfin un retour en fin de journée vers un secteur NO (Figure 3.7d). Au cours de ces journées, et notamment au cours du phénomène de « brise de mer », le rapport de mélange en vapeur d'eau augmente considérablement au moment où les températures décroissent rapidement avec une différence pouvant aller jusqu'à  $10^\circ\text{C}$ , marquant l'arrivée de la brise. Ce phénomène a déjà été observé sur un certain nombre de sites côtiers et également à M'Bour au cours de la campagne AMMA (Deboudt et al., 2012; Derimian et al., 2008; Léon et al., 2009). Les cas particuliers des événements de brise de mer et l'étude de leur impact sur les propriétés optiques et la composition chimique des aérosols à M'Bour font l'objet d'un article en préparation (Crumevolle et al., En prép.).

Dans un premier temps nous avons appliqué la même classification aux mesures de la POI-2. Les résultats ont montré une très nette majorité des journées de type brise de mer avec 54 jours sur les 66 que compte la POI-2, une minorité de journées continentales (8 jours) et aucune journée marine, soit respectivement 82% et 12% (les 6% restants correspondent à des journées complètes ou partielles sans mesures de vents en surface ne permettant pas d'effectuer la classification). Ce résultat peut s'expliquer par le fait que l'Afrique de l'Ouest est principalement sous influence continentale au cours de la saison sèche, comme on l'observe au travers des fréquences de vents de la Figure 2.4c.

Afin de mieux distinguer les influences marines et continentales en POI-2, nous avons opté pour une classification par secteur de vent à l'échelle de 30 mn, au lieu de la classification à l'échelle de la journée choisie en POI-1. Les fréquences de vents correspondantes ont été reportées Figure 2.4d. Nous avons considéré un premier secteur continental, comprenant tous les vents en provenance d'un large secteur incluant les directions de  $315^\circ$  à  $90^\circ$ , les masses d'air rencontrées sous ce secteur en surface arrivant du continent, les points correspondant ont été classés sous le terme « masses d'air continentales ». Le second secteur considéré océanique comprend les vents de direction ouest, compris entre  $210^\circ$  et  $315^\circ$ . Ce secteur, appelé « masse d'air marine », extrait en fait la part océanique des masses d'air rencontrées lors des journées de type brises de mer.

Les résumés des classifications par types de journées et par secteurs d'influences de vents des deux périodes sont résumés dans le Tableau 2.6. Parmi les 91 jours de la POI-1, 19% sont classés comme continentaux, 32% sont des journées de brise de mer et 49% correspondent à des journées marines. Ces occurrences importantes de journées marines peuvent s'expliquer par la période d'observation qui inclue la transition de la saison sèche à la saison

humide se produisant généralement entre avril et juin dans la région Sahélienne (Redelsperger et al., 2006; Slingo et al., 2008). Sur la POI-2, 75% des données proviennent du secteur continental contre 20% en provenance du secteur océanique et associé aux phénomènes de brise de mer. La seconde période ayant lieu au cours de la saison sèche, le site se trouve principalement sous l'influence continentale en surface (Kaly et al., 2015; Marticorena et al., 2010) mais également dans les premiers kilomètres de la colonne atmosphériques (Chiapello et al., 1995; Léon et al., 2009; Mortier et al., 2013).

Tableau 2.6. Nombre et pourcentage de jours classés selon les types continental, brise de mer et marin sur l'ensemble de la POI-1 et pour les périodes de mars-avril et mai-juin prises séparément. Nombre de jours et pourcentage de données classées en fonction des origines continentales et marines des masses d'air (MA) sur l'ensemble de la POI-2 et pour les périodes de novembre-décembre et janvier.

	J. Continental		J. Brise de mer		J. Marin	
	Nb de jour	%	Nb de jour	%	Nb de jour	%
<b>POI-1</b>	17	19	29	32	45	49
<b>mars-avril</b>	13	32	19	48	8	20
<b>mai-juin</b>	4	8	10	20	37	72
	MA continentale (315-90°)		MA marine (210-315°)		MA d'origine indéterminée	
	Nb de point	%	Nb de point	%	Nb de point	%
<b>POI-2</b>	2117	75	574	20	120	5
<b>nov.-dec</b>	1187	71	361	22	120	7
<b>jan</b>	930	81	213	19	0	0

### 2.3.2.2 Rétro-trajectoires et origines géographiques

La caractérisation des couloirs de transport des masses d'air arrivant sur le site au niveau de la surface, a été effectuée au travers de rétro-trajectoires de masses d'air obtenues au moyen de la version PC du modèle HYSPLIT (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectories*, Draxler and Hess 1997, 1998; Stein et al., 2015). Le modèle a été utilisé avec des mesures météorologiques provenant de la base de données GDAS (1 degré) et appliqué pour une altitude correspondant à la moitié de la hauteur de la couche limite.

Les rétro-trajectoires présentées dans la suite du manuscrit retracent le chemin parcouru par les masses d'air toutes les 3 heures jusqu'à 48 heures avant leur arrivée sur site. Il est important de noter que les phénomènes locaux de brise de mer, qui se produisent sur des courtes échelles de temps et en surface, ne peuvent être reproduits de façon satisfaisante par ce type de modèle. Par conséquent, il est possible que les rétro-trajectoires arrivant sur le site à 15h et éventuellement à 18h pour les jours de type brise de mer (< 8,2%) soient impactées et ne soient donc pas représentatives de la dynamique observée en surface. L'ensemble des rétro-trajectoires disponibles pour la POI-1 et la POI-2 ont été conservées et regroupées par cluster en fonction de leur variabilité spatiale, pour l'ensemble des deux périodes puis en fonction du type de jour pour la POI-1.

Pour investiguer l'origine géographique des espèces chimiques observées, nous avons tracé en première approche des roses de pollution dans le but d'identifier les secteurs de vents qui tendent à favoriser l'apport de polluants sur le site, notamment lorsque les concentrations sont élevées. Cette méthode a été appliquée pour chaque espèce et aux différents facteurs déterminés par la suite en utilisant la modélisation sources-récepteur (cf. §2.3.2.3). Récemment, le logiciel ZeFir, développé par Petit et al. (2017) et distribué sous Igor Pro, a mis à disposition des utilisateurs plusieurs outils offrant la possibilité d'explorer différentes méthodes d'analyses des vents et des trajectoires de masses d'air afin d'étudier les origines géographiques des polluants atmosphériques. Deux d'entre eux ont été employés dans ce travail :

- (i) Les graphiques de régression des vents non paramétrique (NWR pour *Non-parametric Wind Regression*, (Henry et al., 2009)), combinant le lissage des concentrations aux directions et vitesses de vent en surface, rendent possible la discrimination entre sources locales et/ou sources distantes/régionales ;
- (ii) Les cartes PSCF (pour *Potential Source Contribution Function*, Polissar et al., 2001) utilisées pour les espèces dont une part au moins est liée à des sources régionales, couplent les séries temporelles d'un composé avec les rétro-trajectoires de masses d'air (dans notre cas celles obtenues via HYSPLIT), permettant ainsi une redistribution géographique des concentrations observées sur le site en différentes mailles d'émissions.

Des paramètres constants ont été employés pour les cartes PSCF, à savoir que seules les valeurs au-dessus du 75<sup>e</sup> percentile ont été prises en compte et couplées avec les rétro-trajectoires toutes les 3h avec une taille de cellule de 0,1 et un lissage à 1. Pour les NWR, du fait de la meilleure résolution de l'anémomètre ultrasonique, les données ont pu être tracées avec une résolution angulaire et radiale de 0,1 pour toutes les vitesses de vent, avec des lissages respectifs de 2 et 1 pour les angles et rayons. La plupart de ces paramètres ont été conservés durant la POI-2 à l'exception de la vitesse de vent minimale fixée cette fois à 1 m s<sup>-1</sup> lors des tracés des NWR, les mesures de l'USA ayant été complétées avec celles de la station météorologique.

### **2.3.2.3 Factorisation en matrice positive (PMF)**

La PMF (*Positive Matrix Factorization*) est un modèle sources-récepteur développé par Paatero and Tapper (1994). Cette méthode est aujourd'hui largement employée dans la détermination des sources lorsque la contribution et le profil des sources en présence sont à priori mal connus. La PMF est classiquement utilisée avec les mesures présentant un nombre de points d'observation élevé, comme les mesures par spectrométrie de masse effectuées par les ACSM et AMS (Ng et al., 2011b; Petit et al., 2014) ou à partir d'analyses de filtres (Dombia et al., 2012) pour ce qui concerne les aérosols.

Dans notre étude, la PMF a été appliquée sur les spectres de masse des composés organiques (et chlorés, cf. chapitre 3) en utilisant un moteur multilinéaire (ME2) (Paatero and Tapper, 1999) et la version 5.3 puis 6.3 du Source Finder (SoFi) décrit dans Canonaco et al. (2013). La PMF est un modèle bilinéaire décrit par les équations suivantes :

$$X = GF + E \quad (\text{Eq. 2.3})$$

$$x_{ij} = \sum_p g_{i,p} f_{p,j} + e_{i,j} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

où  $X$ , la matrice d'entrée, correspond aux séries temporelles des spectres des fragments massiques ( $m/z$ ) organiques et chlorés, et  $G$  et  $F$  sont les matrices des séries temporelles et profils  $m/z$  d'un facteur  $p$ , où  $i$  dénote le pas de temps et  $j$  le fragment massique. Le nombre de facteurs  $p$  est déterminé formellement par l'utilisateur (Figure 2.5). La matrice résiduelle  $E$ , contenant la fraction de données non résolues par le modèle, est minimisée par itérations du modèle au moyen de la fonction  $Q$  :

$$Q = \sum_i \sum_j \left( \frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right)^2 \quad (\text{Eq. 2.5})$$

où  $s_{ij}$  représente les incertitudes sur la mesure du fragment  $j$  à un temps  $i$ . La valeur  $Q$  est ensuite normalisée par  $Q_{\text{exp}}$ , représentant le degré de liberté de la solution. Cette normalisation sert d'indicateur par rapport à la fiabilité de la solution. Ainsi, un ratio  $Q/Q_{\text{exp}}$  égal à un, signifie que le modèle parvient à expliquer totalement à la fois la variabilité et les incertitudes.

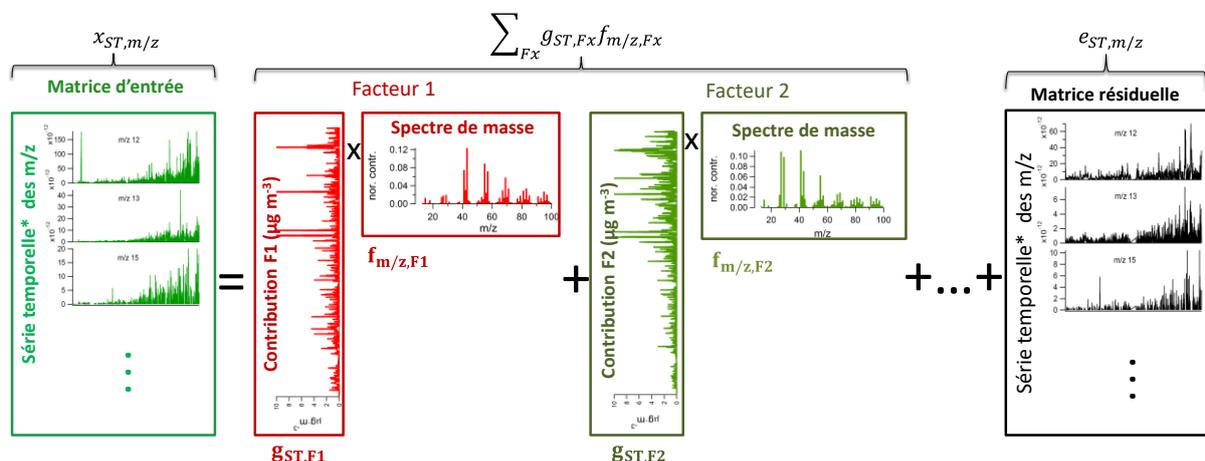


Figure 2.5. Principe de la PMF appliquée aux OM (Canonaco et al., 2013).

En premier lieu, les PMF ont été lancées sans contraintes avec un nombre de facteurs testés allant de 2 à 10 avant d'appliquer une méthode dite des «  $\alpha$ -value » (Paatero and Hopke, 2009). Cette méthode est généralement employée lorsque des sources présentent une ambiguïté qui peut être due à une variabilité temporelle proche ou à des profils  $m/z$  similaires. Pour différencier ces sources, des profils  $m/z$  associés à des sources spécifiques,

disponibles dans la littérature ainsi que sur le site du groupe de José Jimenez à l'Université du Colorado (<http://cires1.colorado.edu/jimenez-group/AMSSd/>), ou des séries temporelles peuvent être introduits en entrée de modèle avec des niveaux de contraintes plus ou moins importants. Ces contraintes sont ajustables au travers d'une valeur  $\alpha$  ( $\alpha$ -value) qui peut varier de 0, pour une contrainte totale, à 1 pour une contrainte nulle.

La PMF va ainsi permettre une estimation du nombre de sources, de leur composition et de leur contribution à partir des évolutions temporelles de concentrations mesurées sur site.

### POI-1

Au cours de la POI-1, les Chl affichent un comportement relativement similaire à ceux des OA. De ce fait les signaux à 35 et 36 ont été examinés dans le but de les incorporer dans la matrice en entrée de modèle. La série temporelle du m/z 35 présentait un nombre important de valeurs légèrement négatives (moyenne de l'intensité du signal à  $(-3.0 \pm 6.2) \times 10^{-13}$ , voir Figure 2.6) résultant probablement d'une lente vaporisation d'espèces chlorées réfractaires ayant lieu à la fois lors des mesures filtrées et non-filtrées comme observé par Nuaaman et al. (2015). Pour cette raison, seul le signal m/z 36 a été ajouté à la matrice organique et cela sans normalisation de son signal, son intensité s'étant révélée relativement proche de celle des fragments d'OA.

Pour être ajouté dans la matrice d'incertitudes  $S$ , les incertitudes du signal à ce m/z ont dû être estimées. La limite de détection ( $DL_x$ ) a été considérée égale à 3 fois le rapport signal sur bruit pour l'air filtré. La méthode de détermination des incertitudes a déjà été employée lors d'études de détermination des sources basées sur des données de filtres (Jang et al., 2013; Tauler et al., 2009). Lorsque les concentrations massiques étaient inférieures à la limite de détection, elles ont été remplacées par  $DL_x/2$  et les incertitudes calculées au moyen de l'équation suivante :

$$S_x = 0,2 \times C_x + DL/3 \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Si les concentrations étaient supérieures à la limite de détection alors l'équation 2.7 est employée :

$$S_x = 0,1 \times C_x + DL/3 \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Les solutions issues des modélisations non contraintes employant le jeu de données organiques complété du signal  $\text{HCl}^+$  au cours de la POI-1, pour un nombre de facteurs testés allant de 2 à 10, ont conduit à une attribution quasi-totale (95%) du signal m/z 36 à la source de combustion locale appelée LCOA (*Local Combustion Organic Aerosols*), au sein duquel le fragment représente 40% de la masse totale du facteur. Afin d'améliorer les solutions et du fait d'une possible spécificité des émissions locales, le modèle PMF a été relancé en employant la méthode des  $\alpha$ -value avec une liberté de 10% ( $\alpha = 0,1$ ) sur les profils de sources primaires, à savoir LCOA (obtenu depuis les solutions non contraintes), COA (*Cooking-like*

*Organic Aerosols*) et HOA (*Hydrocarbon-like Organic Aerosols*), obtenues pour la solution à 4 facteurs sur les cas de brise de mer.

## POI-2

Au cours de la POI-2, de nombreux feux de biomasse ont eu lieu dans la région de M'Bour et aux alentours du site (cf Annexe 2, Figure A2.1). Par conséquent, des aérosols issus de la combustion de biomasse ont été observés en altitude par les instruments de télédétection en opération à M'Bour. La présence de BB au-dessus du site nous impose de prendre en considération une possible contribution de ces particules en surface, via des dynamiques descendantes comme les jets nocturnes, par dépôt ou par un apport en surface de masses d'air provenant des zones d'origine de ces feux. Un premier indicateur possible de leur présence est l'augmentation du signal à  $m/z$  60 ( $C_2H_4O_2^+$ , fragment caractéristique du levoglucosan émis lors de la combustion de biomasse), malgré une fraction moyenne toujours égale à 0,3% par rapport à la masse totale des organiques.

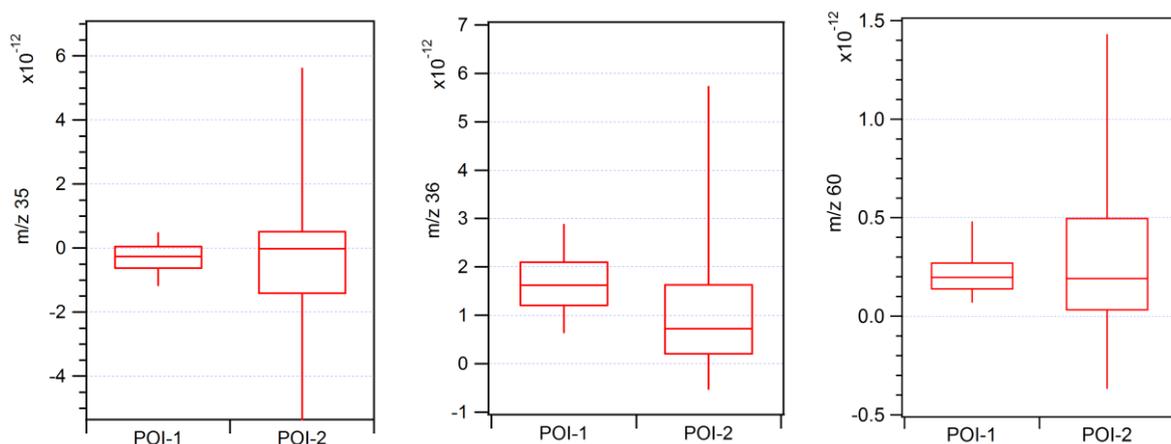


Figure 2.6. Boîtes à moustaches des signaux  $m/z$  35 (gauche), 36 (milieu) et 60 (droite) en ampère pour les 2 POI. Pour chaque boîte la ligne du haut représente le 75<sup>e</sup> percentile, la ligne du bas le 25<sup>e</sup> percentile, la ligne du milieu le 50<sup>e</sup> percentile (médiane), la moustache du haut le 95<sup>e</sup> percentile, et la moustache du bas le 5<sup>e</sup> percentile.

Les intensités des fragments 35 et 36 ayant significativement baissé par rapport à la POI-1 et la variabilité des Chl ne montrant que peu de similitudes avec celle des OM ( $r = 0.17$ ), une PMF conventionnelle a été appliquée sur les spectres de masse des OM de la POI-2. Les solutions, notamment celles à 3 et 4 facteurs, mettent à nouveau en évidence la difficulté du modèle à séparer les facteurs HOA et COA, contrairement au facteur d'OA oxydées (OOA, *Oxygenated Organic Aerosols*) qui lui ressort très nettement. Un facteur BBOA (*Biomass Burning Organic Aerosols*) a également pu être identifié, son profil étant similaire ( $r=0.94$ ) au profil moyen de BBOA reporté par Ng et al. (2011). En revanche, on notera l'absence du facteur LCOA qui avait été observé de façon récurrente dans les solutions (contraintes et non contraintes) de la POI-1 SHADOW. Même lorsque le profil LCOA de la POI-1 a par la suite été contraint, les solutions qui en ont résulté présentaient le facteur LCOA comme une part du

profil OOA. Cela peut signifier soit une rapide et forte oxydation de ce facteur, soit que cette source n'est pas observée au cours de la POI-2. Pour l'obtention de la solution finale, nous avons à nouveau employé la méthode des *a-value* avec cette fois des libertés plus importantes (de 30 à 50%) sur les profils des sources primaires. Les profils utilisés pour contraindre COA et HOA sont ceux qui ont été déterminés au cours de la POI-1, leurs corrélations étant plus que satisfaisantes avec les profils issus de la littérature. Pour le profil de BBOA nous avons contraint celui de Ng et al. (2011).

#### **2.3.2.4 Déconvolution des composés absorbants**

Le site de M'Bour étant très influencé par les MD, une surestimation des niveaux de concentrations en BC déduits des mesures d'absorption de l'AE33, du fait des propriétés d'absorption des MD, doit être prise en compte. En effet, plusieurs espèces absorbantes (ou LAC pour *Light Absorbing Compounds*) peuvent venir interférer avec les mesures d'absorption. C'est notamment le cas dans la région des MD et des BB (Bond and Bergstrom, 2006). Les épisodes de MD en provenance du Sahara et du Sahel peuvent être observés sur le site tout au long de l'année, tandis que la présence de BB a été mise en évidence durant les campagnes AMMA en surface par Deboudt et al. (2010) et en altitude par Hand et al. (2010) et Paris et al. (2010), soit principalement entre novembre et février. Aucune influence de BB n'a été mesurée (ni en surface ni en altitude) durant la POI-1 SHADOW qui s'est déroulée au printemps, après la saison des feux de biomasse. En revanche, pour s'affranchir du biais induit par les MD, les coefficients d'absorption de BC ont été recalculés en suivant la méthode proposée par Fialho et al. (2005, 2006, 2014), que l'on nommera par la suite méthode 1. L'observation de BB au cours de la POI-2 SHADOW ne nous a pas permis une application directe de la méthode 1. Afin de corriger les concentrations en BC de l'influence combinée des MD et BB, il s'est avéré nécessaire de développer une autre méthode permettant de faire une distinction simultanée de ces différentes espèces. Cette méthode, que l'on appellera méthode 2, se base également sur les différences de dépendance spectrale du coefficient d'absorption en fonction de l'espèce considérée. La nouveauté consiste à effectuer la déconvolution des coefficients d'absorption au moyen du modèle PMF. Les concentrations ont ensuite été recalculées en se basant sur une combinaison de la méthode 1 avec la méthode développée par le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) pour estimer les concentrations en espèces carbonées issues de la combustion de biomasse et du trafic automobile à partir des données AE33.

#### **Méthode 1 :**

Celle-ci consiste en une déconvolution temporelle basée sur la dépendance spectrale de l'absorption des aérosols,  $\sigma_{\text{aer}}(\lambda, t)$ , en deux termes qui prennent en compte la contribution des MD et de BC selon l'équation suivante :

$$\sigma_{\text{aer}}(\lambda, t) = \sigma_{\text{BC}}(\lambda, t) + \sigma_{\text{MD}}(\lambda, t) \quad (\text{Eq. 2.8})$$

où  $\sigma_{BC}(\lambda, t)$  et  $\sigma_{MD}(\lambda, t)$  représentent respectivement les coefficients d'absorption de BC et des MD, que l'on peut exprimer en fonction des concentrations en espèces  $\langle C_i(t) \rangle$ :

$$\sigma_{BC}(\lambda, t) = K_{BC} \lambda^\alpha \langle C_{BC}(t) \rangle \quad (\text{Eq. 2.9})$$

$$\sigma_{MD}(\lambda, t) = K_{MD} \lambda^\beta \langle C_{MD}(t) \rangle \quad (\text{Eq. 2.10})$$

$K_{BC}$  et  $K_{MD}$  étant des constantes empiriques caractéristiques de l'instrument et  $\alpha$  et  $\beta$  les exposants d'Ångström d'Absorption (AAE) respectifs des BC et MD. Les valeurs de -1 pour  $\alpha$  et -4 pour  $\beta$  ont été déterminées dans le visible (entre 470 et 660 nm) par Fialho et al. (2014) à partir d'un jeu de données acquis aux îles du Cap Vert, situées approximativement à 500 km à l'ouest du site de M'Bour.

Fialho et al. (2006) ont fait l'approximation que la contribution des poussières désertiques à l'absorption était proportionnelle à la concentration en Fer élémentaire contenu dans ces particules, ce qui permet de réécrire l'équation 2.10 de la façon suivante :

$$K_{MD} \langle C_{MD}(t) \rangle = K_{Fe} \langle C_{Fe}(t) \rangle \quad (\text{Eq. 2.11})$$

En effet, l'absorption des MD est connue pour être principalement influencée par leur contenu en oxydes de Fer (Lafon et al., 2006) et cela malgré la faible fraction qu'il représente par rapport à la masse totale en poussières minérales. Comme souligné par Fialho et al. (2014), cette méthode d'estimation des concentrations en Fer élémentaire n'est applicable qu'en l'absence de carbone brun (BrC). Cependant, comme mentionné précédemment, la contribution du signal m/z 60 à la fraction totale en OM est restée en moyenne sur la POI-1 égale à la valeur seuil de 0,3% suggérée par Cubison et al. (2011), ce qui atteste de niveaux relativement faibles d'aérosols issus de la combustion de biomasses. Ce point sera notamment adressé dans la partie consacrée à la détermination des sources, dans laquelle ce signal m/z 60 est principalement attribué à un autre type de source. Il est important de noter que les données d'absorption ont été filtrées (<1%) lorsque le site de M'Bour se trouvait sous l'influence d'aérosols émis par des processus de combustion (susceptibles d'émettre des espèces de type carbone brun) liés à des activités locales bien spécifiques. Ce point sera également discuté dans la partie consacrée à l'étude des sources.

En combinant l'équation 2.11 avec les équations 2.8, 2.9 et 2.10, on obtient :

$$\frac{\sigma_{aer}(\lambda, t)}{\lambda^\alpha} = K_{BC} \langle C_{BC}(t) \rangle + K_{Fe} \langle C_{Fe}(t) \rangle \lambda^{(\beta-\alpha)} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

Cette équation peut être résolue par régression linéaire à chaque temps t et pour les longueurs d'onde de 440 à 660 nm afin d'obtenir l'ordonnée à l'origine, a(t), et la pente, b(t) de la droite de régression.  $C_{BC}$  et  $C_{Fe}$  sont ainsi calculés en utilisant  $K_{BC} = 14,625 \mu\text{m}^{-\alpha} \text{m}^2 \text{g}^{-1}$  et  $K_{Fe} = 0,234 \mu\text{m}^{-\beta} \text{m}^2 \text{g}^{-1}$  :

$$\langle C_{BC}(t) \rangle = \frac{a(t)}{K_{BC}} \quad (\text{Eq. 2.13})$$

$$\langle C_{\text{Fe}}(t) \rangle = \frac{b(t)}{K_{\text{Fe}}} \quad (\text{Eq. 2.14})$$

L'application de la méthode de propagation des incertitudes sur les valeurs de  $K_{\text{Fe}}$  (10%) et de la pente  $b$  (39%, pourcentage calculé en tenant compte d'une variabilité de 20% pour  $\alpha$  et  $\beta$  - Fialho et al., 2006), donne une incertitude globale d'environ 40% sur les concentrations en Fer ainsi estimées. Cependant, l'algorithme de déconvolution est très sensible aux faibles variations d' $\alpha$  (BC) et  $\beta$  (MD). Or, même si les valeurs d'AAE pour les BC provenant de la combustion de carburants fossiles sont relativement bien connues, — entre 0,8 et 1,1 (Hansen, 2005; Zotter et al., 2017) — on peut constater que cela n'est pas le cas pour l'AAE des MD. Dans cette thèse, la valeur de  $\beta$  a été fixée à -4, en se basant sur la valeur déterminée par Fialho et al. (2006) pour des échantillons mesurés aux îles des Açores et influencés par des MD d'origine saharienne. D'autres valeurs peuvent être trouvées dans la littérature (Tableau 2.7), avec une gamme allant de -1.6 à -6.5, en sachant que ces valeurs varient considérablement selon le domaine spectral considéré. L'origine géographique, ainsi que les fractions de taille dans lesquelles les MD sont mesurées influencent également les valeurs d'AAE, puisque le contenu en Fer dépend à la fois des sources d'émissions mais également de la taille des particules, le Fer se trouvant principalement dans la fraction fine des sols (Journet et al., 2014). Les valeurs d'AAE mesurées pendant la campagne SAMUM (de mai à juin 2006, au Maroc) soulignent cette importante variabilité, avec des valeurs allant de 1.6 à 5.1 reportées pour des mesures de MD en surface effectuées dans une même fraction de taille (Tableau 2.7).

Tableau 2.7. Valeurs d'AAE des poussières désertiques ( $\beta$ ) reportées pour différentes campagnes de terrain effectuées autour de la région saharienne.

Référence	Lieu / Période	Longueur d'onde (nm)	Fraction	$\beta$
Fialho et al. (2006) <sup>a</sup>	Iles des Açores Juillet 2001 – Juin 2005	370-950	-	-4
Müller et al. (2009) <sup>a</sup>	Tinfou, Maroc (SAMUM) été 2006	467/660	PM <sub>10</sub>	-2,25 à -5,13
Petzold et al. (2009) <sup>b</sup>	Sud-Est du Maroc (SAMUM) été 2006	467/660	PM <sub>2,5</sub>	-2 to -6,5
Schladitz et al. (2009) <sup>a</sup>	Tinfou, Maroc (SAMUM) été 2006	537/637	PM <sub>10</sub>	-1,6 à -4,73
Linke et al. (2006) <sup>c</sup>	Maroc Égypte	266/532	~PM <sub>4</sub>	-4,2 -5,3
Caponi et al. (2017) <sup>c</sup>	Maroc Lybie Algérie Mali	375-850 375-532 375-850 375-532	PM <sub>2,5</sub> (PM <sub>10,6</sub> )	-2,6 -4,1 (-3,2) -2,8 (-2,5) -3,4

<sup>a</sup> Mesure in-situ depuis le sol; <sup>b</sup> Mesures aéroportées au sein d'un panache de poussières désertiques;

<sup>c</sup> Expérimentation en laboratoire avec resuspension d'échantillons de sol

L'application d'une augmentation (respectivement diminution) de 10% sur la valeur de  $\beta$  sur notre jeu de données entraîne une diminution de 33% (respectivement augmentation de 50%) de la concentration en Fer estimée, comme le montre la Figure 2.7. Il est important de

remarquer que les variations bien qu'impactant fortement les concentrations absolues des Fe et BC, n'ont que peu d'impacts sur leurs variabilités temporelles respectives.

En conclusion sur cette méthode, son utilisation permet d'estimer des concentrations absolues en Fer, avec toutefois des niveaux d'incertitudes relativement élevés au regard des nombreuses hypothèses et du caractère empirique de l'algorithme utilisé pour déconvoluer le Fer et le BC à partir des mesures d'absorption. Néanmoins, les séries temporelles obtenues (Figure 3.2), ainsi que le tracé des graphes NWR et PSCF (Figure 3.10) sont cohérents avec les comportements attendus pour un traceur de MD.

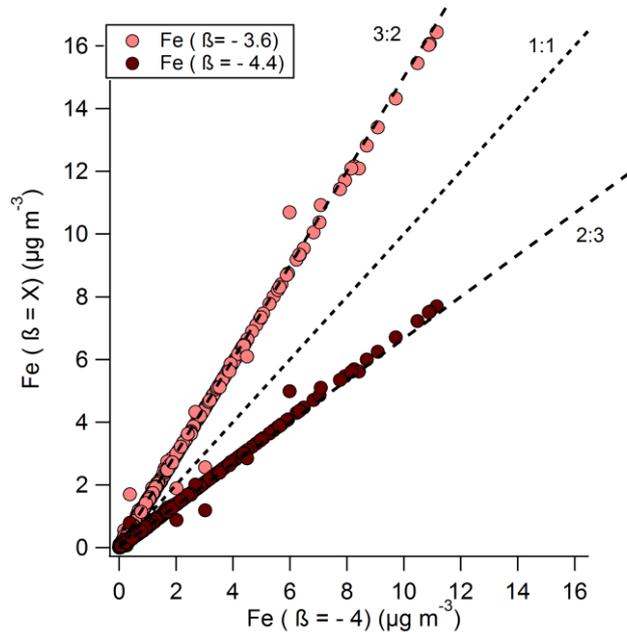


Figure 2.7. Diagramme de dispersion des concentrations en Fer (en  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) obtenues au moyen de la méthode 1 avec application de  $\pm 10\%$  sur l'AAE des MD en comparaison à la valeur de -4 établie par Fialho et al. (2006, 2014) et utilisée dans cette thèse.

**Méthode 2 :**

Les trois espèces contribuant à l'absorption de la lumière durant la POI-2 sont cette fois les MD, les composés carbonés issus de la combustion de carburants fossiles (BC) et de la combustion de biomasse (BC<sub>wb</sub> ou BrC). La seconde méthode utilisée en POI-2 se base, comme la méthode 1, sur la dépendance spectrale des propriétés d'absorption de ces 3 composés. Notre méthode s'articule autour de 3 étapes schématisées Figure 2.8.

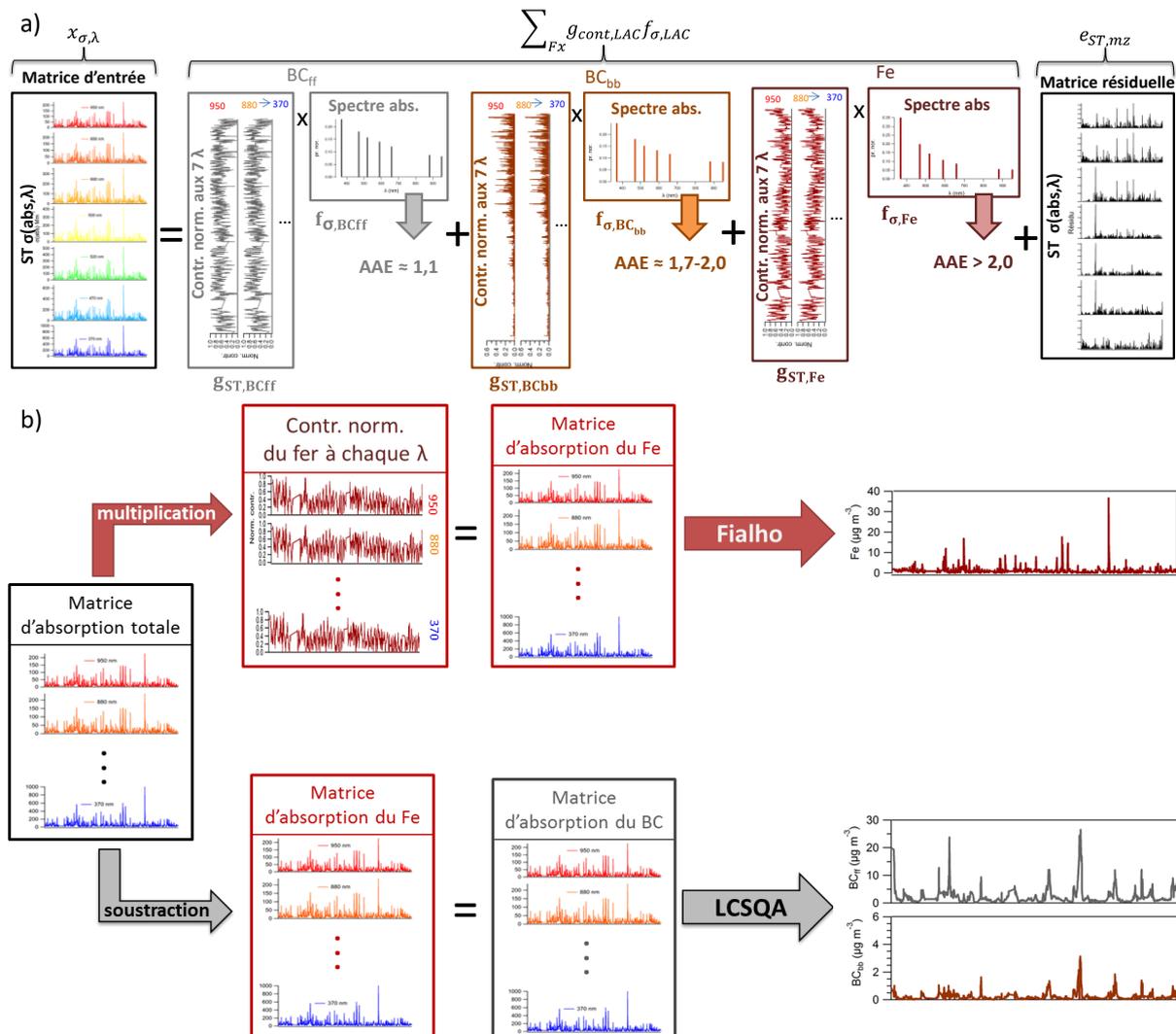


Figure 2.8. Schéma de la méthode 2 développée pour déterminer les concentrations en Fe, BC et BrC à partir des mesures d'absorption durant la POI-2.

- La première étape consiste à déconvoluer le coefficient d'absorption à chaque longueur d'onde,  $\lambda$ , (370 - 950 nm) par application de la PMF (Figure 2.8a). D'après l'Eq. 2.3, on a donc en matrice d'entrée, X, les séries temporelles des coefficients d'absorption ( $\sigma_{abs}(\lambda)$ ). G et F correspondent respectivement aux matrices de contributions relatives à chaque  $\lambda$  et au spectre d'absorption d'un facteur p, en l'occurrence un LAC. Les erreurs relatives à l'absorption ont été calculées en adaptant les équations 2.6 et 2.7 - appliqués aux m/z des chlorures - aux mesures

d'absorption. De la même façon qu'avec les OM, nous avons dans un premier temps appliqué le modèle sans contraintes, dans le but d'obtenir des profils moyens qui nous renseignent sur les espèces que le modèle parvient à identifier plus ou moins facilement. En effet, le spectre d'absorption obtenu permet d'accéder à l'AAE (cf. Tableau 3) de chaque LAC. Or, connaissant les gammes dans lesquelles se situent les AAE de nos 3 composés, il nous est alors possible d'attribuer une espèce à chaque facteur. A savoir que pour le BC, l'AAE se situe entre 0,8 et 1,1 ; et entre 1,4 et 2 pour le BrC (Forrister et al., 2015; Sandradewi et al., 2008; Zotter et al., 2017). Pour les poussières désertiques sahariennes, comme on a pu le voir précédemment, la valeur de l'AAE est beaucoup plus variable. Nous la considérerons supérieure à 2, nos mesures se faisant dans la fraction submicronique (Tableau 2.7). Lors de l'emploi des 7 longueurs d'onde, les solutions à deux facteurs sans contraintes ont montré des profils d'absorption bien spécifiques avec des valeurs d'AAE autour de 0,7-0,9 et de 2,5 à 4, tandis que les solutions à 3 facteurs donnent lieu à un 3<sup>e</sup> profil dont l'AAE est négatif. L'intensité du coefficient d'absorption à 370 nm étant majoritairement causée par les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), nous avons limité la gamme spectrale dans l'UV à 470 nm et retiré de la matrice d'entrée la série temporelle de l'absorption à 370 nm. Les solutions à 3 facteurs sans contraintes présentent alors un facteur avec un AAE entre 3,4 et 4, un second profil avec un AAE entre 0,7 et 1,2 et toujours un facteur négatif. Par la suite une contrainte sur le profil d'absorption du Fer a été testée avec une dépendance spectrale (AAE) allant de 2,4 à 4,4 (avec un pas de 0,4) et une liberté de 10% (voir Tableau 2.8). Les solutions à 3 facteurs ont cette fois abouti à des profils spectraux proches des valeurs d'AAE issues de la littérature pour les composés carbonés. Les AAE de chaque espèce ont été moyennés à partir des itérations obtenues pour chaque modélisation pour lesquelles le profil de MD a été contraint. Les valeurs d'AAE de BrC présentant le plus de variabilité, son profil ainsi que celui des MD ont été contraints avec des AAE respectifs de 3,4 et 1,9 pour la solution finale.

Tableau 2.8. Valeurs moyennes d'AAE et des contributions des MD, BC et BrC obtenues pour les modélisations contraintes avec différents profils de MD.

AAE MD contraint	Itérations valides*	MD AAE	BC AAE	BrC AAE	%MD	%BC	%BrC
2,4	3	2,26	0,75	1,71	29	56	15
2,8	5	2,84	0,62	2,06	20	56	24
3,2	6	3,29	0,77	1,81	18	64	18
3,6	6	3,68	0,73	1,84	17	65	19
4,0	9	4,10	0,67	2,06	14	64	22
4,4	7	4,48	0,66	2,11	14	63	23
<b>Moyenne</b>		<b>3,44</b>	<b>0,70</b>	<b>1,93</b>	<b>19</b>	<b>61</b>	<b>20</b>
<b>Ecart-type</b>		<b>0,75</b>	<b>0,05</b>	<b>0,15</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>3</b>

\*itérations conduisant à des AAE positifs

- La deuxième étape consiste à recalculer les séries temporelles des coefficients d'absorption en multipliant l'absorption totale à chaque longueur d'onde par la contribution relative du Fer (à chaque  $\lambda$ ) déterminée dans l'étape précédente (Figure 2.8b). Une fois ces valeurs déterminées, on peut alors retrouver la concentration en Fe en appliquant l'équation 2.14 après résolution de l'équation linéaire suivante à chaque temps  $t$  :

$$\sigma_{\text{Fe}}(\lambda, t) = K_{\text{Fe}} \langle C_{\text{Fe}}(t) \rangle \lambda^{\beta} \quad (\text{Eq. 2.15})$$

où  $\beta$  est égal à la valeur d'AAE obtenue à partir du profil spectral d'absorption du facteur Fe de la solution PMF précédente, la valeur de  $0,234 \mu\text{m}^{-\beta} \text{m}^2 \text{g}^{-1}$  pour  $K_{\text{Fe}}$  utilisée dans la méthode 1 et déterminée par Fialho et al. (2006) a été conservée.

- Pour la dernière étape, nous avons choisi d'appliquer une méthode basée sur celle développé par le LCSQA et initialement proposé par Sandradewi et al. (2008), afin de déconvoluer la part de composés carbonés due à la combustion de combustibles fossiles ( $\text{BC}_{\text{fossil fuel}}$ , typiquement liée au trafic) de celle due à la combustion de biomasse ( $\text{BC}_{\text{wood burning}}$ ). Dans notre approche, nous avons utilisé la notation « BC » pour les espèces carbonées réfractaires issues de la combustion de carburants fossiles, et « BrC » pour les composés formés lors de la combustion de biomasse. On a commencé par soustraire à l'absorption totale celle du Fer calculée précédemment (Figure 2.8b), afin d'obtenir l'absorption totale en composés carbonés, appelé BBrC (pour BC + BrC), permettant de recalculer la concentration totale en composés carbonés,  $C_{\text{BBrC}}$ , à partir de l'équation suivante :

$$C_{\text{BBrC}}(t) = \sigma_{\text{BBrC}}(880, t) \times \text{MAE}(880) \quad (\text{Eq. 2.16})$$

où MAE(880) correspond à l'efficacité d'absorption de masse de l'AE33 à 880 nm, soit  $7,7 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (Drinovec et al., 2015).

Les contributions à l'absorption à 880 nm du BC et BrC sont ensuite normalisées pour être utilisées dans le calcul des concentrations en BC et BrC au moyen des équations suivantes :

$$C_{\text{BrC}}(t) = C_{\text{BBrC}}(t) \times \frac{\sigma_{\text{BrC}}(880, t)}{\sigma_{\text{BBrC}}(880, t)} \quad (\text{Eq. 2.17})$$

$$C_{\text{BC}}(t) = C_{\text{BBrC}}(t) \times \frac{\sigma_{\text{BC}}(880, t)}{\sigma_{\text{BBrC}}(880, t)} \quad (\text{Eq. 2.18})$$

Plusieurs alternatives sont envisageables une fois que les matrices d'absorption des LAC ont été déterminées en considérant l'équation 2.19 :

$$C_{\text{X}}(t) = \frac{\sigma_{\text{X}}(880, t)}{\text{MAE}_{\text{X}}(880, t)} \quad (\text{Eq. 2.19})$$

Cependant elles nécessitent, pour la plupart, de connaître les valeurs de MAE de chacun des composés (fournies par la littérature ou par expérimentation) à une ou plusieurs longueurs d'onde.

On notera que la méthode employée ici est empirique et nécessiterait d'être validée expérimentalement par d'autres types de mesures (filtres par exemple). De plus, nous tenons à souligner que, du fait de la nature chimique du BrC (Andreae and Gelencsér, 2006), il est possible qu'une part des concentrations calculées en BrC soit déjà partiellement intégrées dans les concentrations en OM mesurées par l'ACSM.

Les concentrations en Fe, BC et BrC présentées et analysées dans la suite de la thèse feront donc référence aux valeurs calculées au moyen de la méthode 1 pour la POI-1 et de la méthode 2 pour la POI-2.



## Chapitre 3. Première période d'Observation Intensive (POI-1)

Ce chapitre est consacré à l'interprétation de la composition chimique des aérosols submicroniques et des sources responsables des concentrations en surface durant la POI-1 (mars à juin 2015). Les mesures des propriétés optiques, in situ et de télédétection (intégrées et distribuées verticalement) depuis le sol, qui ont été réalisées en parallèle de la caractérisation chimique, y sont également discutées.

### 3.1 Composition chimique et identification des sources de $PM_1$

#### 3.1.1 Composition chimique des $PM_1$ et variabilité temporelle

##### 3.1.1.1 Concentrations massiques des NR- $PM_1$ , $PM_1$ et $PM_{10}$

Comme mentionné précédemment, le Sénégal est fortement influencé par des événements de poussières désertiques (MD) transportées depuis les régions arides et semi-arides du Sahara et du Sahel. De plus, le site de M'Bour du fait de sa situation côtière en bordure de l'océan Atlantique, se trouve également sous l'influence de sels marins (SS pour *Sea Salt*) qui pourraient potentiellement représenter une part non négligeable des concentrations massiques. Il est donc apparu nécessaire d'investiguer la contribution de ces deux types d'aérosols dans les fractions fine et grossière aux concentrations en PM. Pour cela, une fermeture massique a été menée pour les 3 types de journées définies au chapitre précédent (jour continental, brise de mer et marin) en soustrayant à la masse totale de  $PM_1$  (TEOM-FDMS), les concentrations massiques des NR- $PM_1$  (ACSM), ainsi que des concentrations en Fe et BC (AE33) ; la part restante (Unacc. pour *unaccounted*) est alors associée à du matériel indéterminé, correspondant aux contributions des deux espèces réfractaires, MD (sans leur fraction de Fe) et SS, dans les  $PM_1$ .

La Figure 3.1a montre les séries temporelles respectives des NR- $PM_1$ ,  $PM_1$  et  $PM_{10}$  mesurées durant la POI-1. Il est important de noter qu'entre le 28 mars et le 10 avril 2015 les mesures de concentrations massiques totales en  $PM_1$  ont dû être invalidées du fait d'une surchauffe du TEOM-FDMS pendant des tempêtes de poussières minérales, au cours desquelles les températures ont atteint jusqu'à 42°C, et associées à des concentrations en  $PM_{10}$  qui ont excédé les 600  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

L'évolution temporelle des trois différentes fractions, NR- $PM_1$ ,  $PM_1$ , et  $PM_{10}$  ne met en évidence aucune corrélation particulière entre elles ( $r$  maximum de 0,39 pour 2666 points entre  $PM_1$  et  $PM_{10}$ ). La faible corrélation obtenue entre NR- $PM_1$  et  $PM_1$  ( $r = 0,26$ ,  $n = 2946$ ) peut être expliquée par la contribution des espèces réfractaires (notamment MD et SS) aux  $PM_1$  totaux. En effet, l'influence variable et significative des espèces réfractaires est soulignée par la contribution moyenne de 71% des NR- $PM_1$  aux  $PM_1$  (Figure 3.3), et par les valeurs maximales en  $PM_1$  total ne correspondant pas nécessairement à des maximums en

NR-PM<sub>1</sub> (Figure 3.1a et c). En revanche, l'absence totale de corrélation ( $r = 0,08$ ,  $n = 3424$ ) ainsi que la faible contribution (8%) des NR-PM<sub>1</sub> aux PM<sub>10</sub> étaient attendues en sachant que dans cette région la fraction grossière est très nettement dominée par les MD et SS (Flament et al., 2011). Durant la POI-1, malgré une forte variabilité (entre 4 et 25%) les particules submicroniques (PM<sub>1</sub>) représentent en moyenne 11% des PM<sub>10</sub> et ce quel que soit le type de jours (Figure 3.1b). Ce phénomène a déjà été observé sur d'autres sites de mesures comme Grenade (Titos et al., 2015) ou les îles du Cap Vert (Pio et al., 2014), eux aussi influencés par les MD d'origine saharienne.

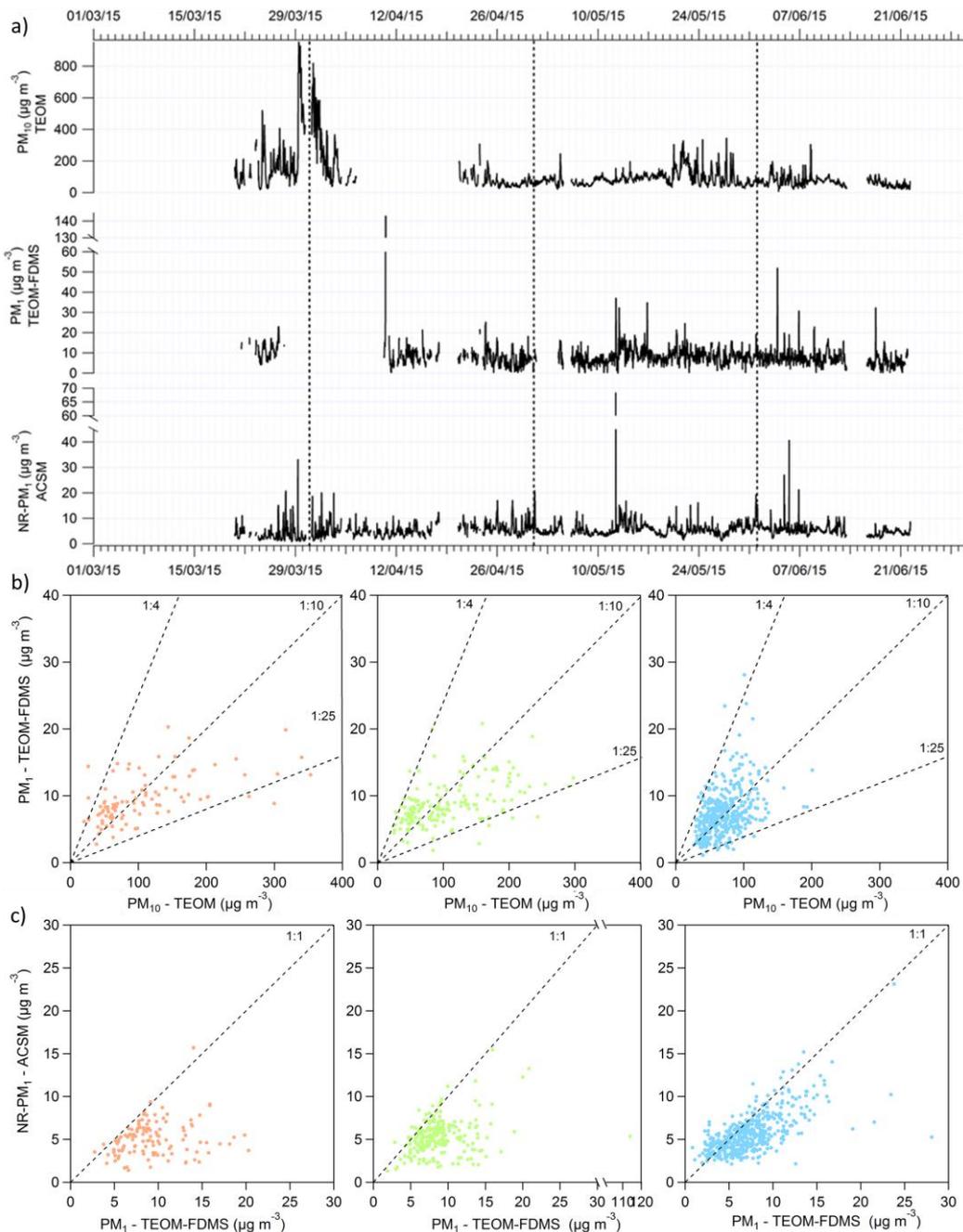


Figure 3.1. (a) Séries temporelles moyennées sur 30 minutes des NR-PM<sub>1</sub>, PM<sub>1</sub> et PM<sub>10</sub> mesurées durant la POI-1, (b) diagramme de dispersion des PM<sub>1</sub> vs PM<sub>10</sub> et (c) NR-PM<sub>1</sub> vs PM<sub>1</sub> moyennés sur 2h pour les jours de type continental (gauche), brise de mer (milieu) et marin (droite).

Malgré des ordres de grandeurs similaires entre NR-PM<sub>1</sub> et PM<sub>1</sub> totaux, leurs rapports manifestent des tendances différentes selon le type de jours (Figure 3.1c). Pour les journées marines de la POI-1, la comparaison (pente : 0,71,  $r = 0,82$ ,  $n = 452$ ) met en évidence la domination des PM<sub>1</sub> par les NR-PM<sub>1</sub>, ce qui suggère une influence mineure des SS et MD dans la fraction fine. Ces observations sont cohérentes avec l'analyse de Flament et al. (2011) durant la campagne AMMA (SOP-0) à M'Bour, qui y reporte que les PM<sub>2</sub> sont composés de 18 à 77% de MD et de moins de 20% d'ions solubles (dominés par les NaCl) ou encore à Barcelone par Pérez et al. (2008) où les SS ne représentent que 1% des PM<sub>1</sub>. Pour les autres types de jours, les comparaisons des concentrations en NR-PM<sub>1</sub> et PM<sub>1</sub> totaux (Figure 3.1c) divergent d'avantage, mettant en évidence un apport plus important de MD par les masses d'air en provenance du continent. D'après les graphes de composition chimique totale des PM<sub>1</sub> (Figure 3.3b), les contributions de cette fraction sont respectivement de 27%, 26% et 16% pour les jours continentaux, brise de mer et marins. Si une plus grande différence était attendue pour les journées continentales, cela n'a pas été observé car, comme mentionné précédemment, les niveaux de concentrations en PM<sub>1</sub> n'ont pas pu être mesurés du fait du dysfonctionnement du TEOM-FDMS s'étant produit lors des événements de poussières de fin mars début avril. Malgré cela, ces résultats viennent confirmer la nécessité d'appliquer la correction de Fialho et al. (2014) afin de séparer la contribution à l'absorption des MD et BC.

### 3.1.1.2 Concentrations en composés absorbants dans les PM<sub>1</sub>

Après application de la méthode 1 de déconvolution des espèces absorbantes, les valeurs moyennes respectives de concentrations en Fe et BC obtenues dans les PM<sub>1</sub> sont de  $(0,55 \pm 0,85)$  et  $(0,36 \pm 0,37) \mu\text{g m}^{-3}$  durant la POI-1.

La déconvolution a conduit à une réduction de 45% des concentrations en BC (soit un facteur 2,2), une valeur plus élevée que les 11% de réduction appliquée aux mesures d'un aethalomètre (modèle AE-42) à Dakar par Doumbia et al. (2012), où les sources locales de BC sont plus prédominantes. Dans notre étude, la correction atteint même la valeur de 83% lorsque le site se trouve influencé par les événements de poussières désertiques.

Les niveaux de BC mesurés à M'Bour sont beaucoup moins élevés que ceux qui ont été observés à Dakar durant la campagne POLCA (Doumbia et al., 2012), où la moyenne annuelle de BC atteignait  $(10,5 \pm 3,5) \mu\text{g m}^{-3}$ , soit une valeur presque 30 fois supérieure à celle de M'Bour. Malgré cet écart, les niveaux de BC à M'Bour se situent dans les mêmes ordres de grandeur que ceux reportés par Lioussé et al. (2010), entre 0,4 et  $8,2 \mu\text{g m}^{-3}$ , sur le site de Djougou (Bénin) mesurés par un aethalomètre 7 longueur d'onde entre décembre 2005 et février 2006.

La Figure 3.2 met en évidence des concentrations en BC qui n'excèdent que rarement  $3 \mu\text{g m}^{-3}$ , ou uniquement au cours d'épisodes ponctuels et de courte durée (inférieure à 1h), comme c'est le cas du 2 avril 2015 où une valeur de  $3,6 \mu\text{g m}^{-3}$  est atteinte. Ces niveaux de

concentrations sont généralement attribués à des sources de combustion locales, du fait de leur covariance ( $r=0,79$ ) avec le traceur  $m/z$  57 de l'ACSM considéré comme un traceur de combustion (voir Figure 3.2a). Il est à noter que l'AAE de 1 utilisé dans la méthode 1 de déconvolution est la valeur généralement associée à des BC produits par la combustion de carburants fossiles, ce qui tend à favoriser la mise en évidence des émissions liées au trafic automobile dans les concentrations en BC restituées.

Logiquement, les niveaux médians les plus faibles en BC sont rencontrés au cours des journées marines avec une valeur de  $0,11 \mu\text{g m}^{-3}$  tandis que les médianes des journées continentales et de brise de mer sont 3 fois plus élevées (Figure 3.2b). On notera cependant que les centiles 75 et 90 des journées marines sont supérieurs à  $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ , ce qui suggère qu'une part des BC pourrait être émise par des sources plus lointaines comme Dakar, située sur la trajectoire de transport de certaines masses d'air océaniques côtières (voir section 3.1.2.1).

L'estimation des concentrations en Fe à partir des mesures d'absorption dans les  $\text{PM}_{10}$  va nous permettre de les utiliser comme indicateur de la présence de MD au sein de la fraction fine.

Comme mentionné précédemment, la concentration moyenne en Fer dans les  $\text{PM}_{10}$  est de  $0,55 \mu\text{g m}^{-3}$  avec des valeurs comprises entre 0 et  $11,20 \mu\text{g m}^{-3}$  (moyennées sur 30 min) sur l'ensemble de la POI-1. Toutefois, on peut noter que cette concentration est diminuée à  $0,39 \mu\text{g m}^{-3}$  lorsqu'on se limite aux données d'AE33 coïncidentes aux mesures de  $\text{PM}_{10}$  du TEOM-FDMS, et à  $0,53$  lorsqu'on considère uniquement les données coïncidentes aux mesures  $\text{PM}_{10}$  du TEOM (cf Tableau 2.5). Nos valeurs moyennes sont supérieures à celles reportées par Val et al. (2013) avec des concentrations en Fe dans les  $\text{PM}_{10}$  de  $0,07 \mu\text{g m}^{-3}$  (en absence d'évènement de poussières) pour Dakar et de  $0,23$  et  $0,29 \mu\text{g m}^{-3}$  à Bamako, respectivement sans et avec occurrence d'évènements de MD. On remarquera que même notre moyenne de  $0,39$ , qui ne prend pas en compte les fortes valeurs rencontrées durant le premier évènement de MD, reste supérieure ( $+ 0,10 \mu\text{g m}^{-3}$ ) à la valeur moyenne de celle mesurée à Bamako au cours d'évènements de MD. La valeur maximale, rencontrée au cours du premier évènement de poussières (fin mars) apparaît nettement supérieures aux concentrations en Fer généralement mesurées dans la région dans les  $\text{PM}_{10}$ . En effet, cette dernière est du même ordre de grandeur que celles des moyennes en Fe mesurées au-dessus du Niger (Paris et al., 2010) durant AMMA dans les  $\text{PM}_{10}$ , avec des valeurs de  $7,8 \mu\text{g m}^{-3}$  au sein de couches mélangeant BB et MD et  $15,9 \mu\text{g m}^{-3}$  dans des couches de MD pures. Elle est également supérieure à la concentration moyenne de  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  mesurée en surface dans les  $\text{PM}_{10}$  à Banizoumbou (Formenti et al., 2008).

Les concentrations en Fer présentent des corrélations modérées avec les  $\text{PM}_{10}$  ( $r=0,55$ ,  $N=2946$ ) et les indéterminés ( $r=0,47$ ,  $N=1985$ ), et plus forte avec les  $\text{PM}_{10}$  ( $r=0,70$   $N=3278$ , voir Figure 3.2). Ceci peut s'expliquer en partie par l'interruption des mesures du TEOM-

FDMS et donc de  $PM_1$  lors des tempêtes de poussières observées en début de POI-1. On sait également que les MD influencent très fortement la fraction grossière des aérosols.

Comme le montre la Figure 3.2b, les faibles niveaux en Fe sont surtout atteints lors des journées marines avec une valeur médiane 6 fois plus faible que pour les deux autres types de journées. Les maximums sont eux associés aux journées continentales ( $11,2 \mu\text{g m}^{-3}$ ) et de brise de mer ( $10,7 \mu\text{g m}^{-3}$ ), avec des centiles 90 respectivement de  $2,0$  et  $1,8 \mu\text{g m}^{-3}$ . Ces maxima coïncident avec de fortes concentrations en  $PM_{10}$  ( $> 400 \mu\text{g m}^{-3}$ ) et viennent confirmer que le Fer mesuré est bien un composant des poussières désertiques.

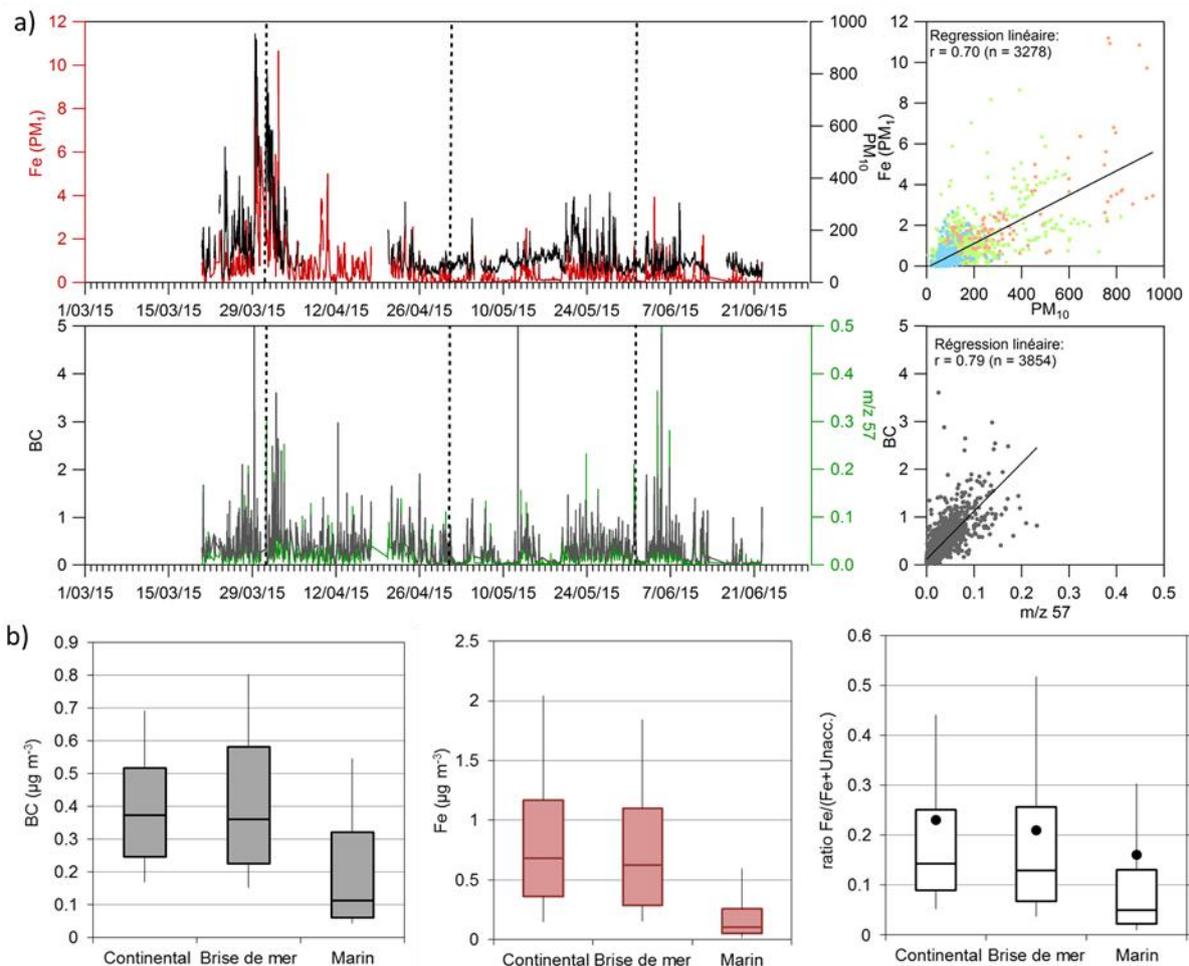


Figure 3.2. (a) Séries temporelles (haut) des concentrations en Fe et  $PM_{10}$  (en  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) et (bas) des concentrations en BC et de m/z 57 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) moyennées sur 30 minutes et (droite) diagrammes de dispersion associés avec leurs régressions linéaires respectives où celui du Fe vs.  $PM_{10}$  est coloré en rouge pour les jours continentaux, vert pour brise de mer et bleu pour marins. (b) Boîtes à moustaches (de gauche à droite) du BC, du Fe et du ratio en  $Fe/(Fe+Unacc.)$  selon les types de jours.

En faisant l'hypothèse forte que la part de SS dans les  $PM_1$  est négligeable, hypothèse soutenue par la comparaison entre NR- $PM_1$  et  $PM_1$  pour les journées « marines » (voir Figure 3.1c), nos données nous permettent d'estimer et d'analyser les rapports  $Fe_{PM_1}/MD_{PM_1}$ . Rappelons que les concentrations en  $MD_{PM_1}$  sont estimées par différence entre les  $PM_1$  et la somme des contributions des NR- $PM_1$  et BC (Eq. 3.1).

$$MD_{PM_1} = Unacc. + Fe = PM_1 - (OM + SO_4 + NO_3 + NH_4 + Chl + BC) \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Nos fractions de Fe dans les  $MD_{PM_1}$  sont en moyennes de 23, 21 et 16% respectivement pour les journées continentales, brise de mer et marine. Ces moyennes demeurent nettement plus élevées que les médianes de 14, 13 et 5% dénotant de la forte variabilité des ratios (Figure 3.2c), ceci étant dû aux évènements extrêmes rencontrés durant la POI-1. L'étude de Val et al. (2013), la seule ayant mesuré les concentrations en Fer dans la fraction submicronique des aérosols en Afrique de l'Ouest, a mis en évidence une contribution du Fe de 8% par rapport aux poussières minérales dans les  $PM_1$  (voir Tableau 3.1, avec estimation des  $MD_{PM_1}$  à partir des concentrations d'oxydes) à Dakar en l'absence d'évènements de poussières. Les contributions que nous avons estimées à M'Bour, de 16 à 23% sont donc 2 à 3 fois supérieures à celles établies à partir des mesures de Val et al. (2013).

Tableau 3.1. Comparaison du contenu en Fer (%) mesuré dans des échantillons de poussières sahariennes et dans des échantillons de sols.

Référence	Lieu	Méthode <sup>a</sup>	Fraction en taille	%Fe <sup>b</sup>	
Echantillons de poussières minérales					
Lafon et al. (2004)	Banizoumbou (Niger)	XRF; CBD	TSP	6,3; 7,8	
Lafon et al. (2006)	Banizoumbou,	XRF; CBD	TSP	4,3 – 6,1	
Lafon et al. (2006)	Cap Vert	XRF; CBD	TSP	5,3 – 6,0	
Formenti et al. (2008)	Banizoumbou	CBD	40 $\mu\text{m}$	5,8	
Val et al. (2013)	Dakar (Sénégal)	ICP-MS	1 $\mu\text{m}$	7,8	
Cette étude	M'Bour	cf. texte	1 $\mu\text{m}$	POI-1	23 (continental) 21 (brise de mer) 16 (marine)
				POI-2	14 (continental) 12 (brise)
Echantillons de sols					
Moreno et al. (2006)	Région saharienne (9 échantillons)	ICP-AES/ ICP-MS	TSP	2,0 – 4,7	
Lafon et al. (2006)	Banizoumbou	XRF; CBD	10,2 $\mu\text{m}$ * 2,5 $\mu\text{m}$ *	5,3 5,8	
Joshi et al. (2017)	M'Bour, Bordj (Algérie), Nefta (Tunisie)	XRD	100 $\mu\text{m}$	< 0,5	

<sup>a</sup> XRF: Fluorescence Rayon-X, Spectrométrie pour l'analyse élémentaire; CBD: méthode chimique basée sur le réactif citrate-bicarbonate-dithionite (CBD) pour la quantification des oxydes de Fer, adaptée de l'analyse de Mehra and Jackson (1960)

<sup>b</sup> Pourcentage en Fer relatif à la masse totale en oxydes, prenant en compte les oxydes classiques que sont  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

\* Echantillons de sols resuspendus en utilisant un tunnel de vent et collectés au moyen d'un impacteur 13 étages.

Dans le Tableau 3.1 sont répertoriées d'autres études reportant les contributions du Fer aux MD pour des fractions supérieures aux  $PM_1$ . Bien qu'aucune comparaison directe ne puisse être réalisée avec nos ratios de  $\text{Fe}/MD_{PM_1}$ , il est toutefois intéressant d'examiner les valeurs des rapports de Fe mesurées dans les MD obtenues autour de la région saharienne. Les concentrations atomiques en oxydes de Fer se trouvant majoritairement dans les fractions les plus fines (Journet et al., 2014; Kandler et al., 2009), la contribution en Fer dans les fractions grossières des MD devrait être plus faible que dans la fraction fine, ce qui est cohérent avec les valeurs de 4 à 8% reportées dans le Tableau 3.1.

### 3.1.1.3 Composition chimique moyenne des PM<sub>1</sub>

Le Tableau 3.2 synthétise les mesures faites par l'ACSM à M'Bour entre le 20 mars et le 22 juin 2015, ainsi que les équivalents d'autres campagnes de terrain autour du monde ayant employé un ACSM. Notre étude met en évidence une valeur moyenne pour les NR-PM<sub>1</sub> de 5,4  $\mu\text{g m}^{-3}$  avec une valeur maximale de 68,3  $\mu\text{g m}^{-3}$  (pas de temps de 30 minutes) et une concentration maximale de 9,5  $\mu\text{g m}^{-3}$  à l'échelle journalière. Une valeur moyenne plus élevée de 8,2  $\mu\text{g m}^{-3}$  est obtenue pour les PM<sub>1</sub> totaux (maximums sur 30 minutes de 143  $\mu\text{g m}^{-3}$  et sur 24h de 42  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), alors que les PM<sub>10</sub> atteignent une valeur moyenne 10 fois supérieure avec 103,5  $\mu\text{g m}^{-3}$  sur la même période. Ces valeurs de PM<sub>10</sub> sont cohérentes avec les ordres de grandeurs reportés par Kaly et al. (2015) à M'Bour pour la période de mars-juin de 2006 à 2010 (entre 63 et 126  $\mu\text{g m}^{-3}$ ). En comparaison de mégapoles comme Pékin (Sun et al., 2012) ou Paris, notamment en hiver (Petit et al., 2014), M'Bour apparaît nettement moins polluée par les aérosols submicroniques. En terme de NR-PM<sub>1</sub> les valeurs mesurées à M'Bour sont relativement proches de celles reportées en Afrique du Sud à Welgegund (Tiitta et al., 2014), pour le site de fond continental de MontSec en Espagne (Ripoll et al., 2015) ou encore des niveaux observés à Paris durant l'été avec une moyenne de 4,5  $\mu\text{g m}^{-3}$  (Petit et al., 2015). L'impact des MD (et à moindre mesure des SS) sur M'Bour, où l'on observe une différence légèrement plus importante entre les moyennes des NR-PM<sub>1</sub> et PM<sub>1</sub>, avec 2,8  $\mu\text{g m}^{-3}$ , est plus marquée que pour celles d'autres sites avec la plus grande différence observée à Paris, en décembre, avec 1,7  $\mu\text{g m}^{-3}$  (Petit et al. 2014).

La composition chimique moyenne des NR-PM<sub>1</sub> mesurée à M'Bour rend compte d'une domination des OM (39%) et SO<sub>4</sub> (35%) suivis par les NH<sub>4</sub> (15%), NO<sub>3</sub> (9%) et Chl (2%). Cette composition est à nouveau très similaire aux observations de Tiitta et al. (2014), pour la région sud-africaine. De plus, cette domination des espèces organiques et soufrées a été observée dans la majorité des villes où des campagnes avec ACSM (voir Tableau 3.2) et AMS (Zhang et al., 2007b) ont été déployées ainsi que pour des sites côtiers (Lee et al., 2017). Néanmoins, durant l'hiver, la fraction fine de l'aérosol de certains sites européens, tels que Paris (Petit et al., 2015), Cabauw (Schlag et al., 2016) ou Zürich (Lanz et al., 2010), se retrouve sous la domination des nitrates et organiques. Dans notre cas, à M'Bour, on peut penser que la forte contribution des sulfates est causée par un nombre important de sources, autres que les sels marins, comme l'oxydation du diméthylsulfure (DMS) émis par les micro-organismes au niveau de l'océan ainsi que les émissions possibles de SO<sub>2</sub> anthropique, notamment par les bateaux. Les activités biologiques peuvent être retracées au moyen d'observations satellitaires telles celles fournies par les produits du radiomètre MODIS (embarqué sur le satellite AQUA), avec notamment les concentrations en phytoplancton estimées le long des côtes sénégalaises (Ocean biology processing group, 2003). Les faibles niveaux en nitrates peuvent eux s'expliquer par la nature semi-volatile de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> combinée à une moindre utilisation d'engrais, limitant ainsi l'émission de NH<sub>3</sub> et par conséquent la formation de nitrates d'ammonium. Ce dernier point peut se vérifier via des inventaires d'émissions qui fournissent les émissions annuelles en NH<sub>3</sub>, avec une moyenne

annuelle de 53 kT/an en 2010 au Sénégal contre 870 kT/an en France ou encore 204 kT/an aux Pays-Bas (source EC-JRC/PBL. EDGAR version 4.2. <http://edgar.jrc.ec.europa.eu/>, 2011).

La Figure 3.3 représente la contribution moyenne des espèces déterminées (NR-PM<sub>1</sub>, BC, Fe) dans la fraction fine ainsi que la fraction submicronique totale obtenue par fermeture chimique, sur l'ensemble de la POI-1 et spécifiquement pour les journées continentales, de brises de mer et marines. La Figure 3.3a montre que malgré des contributions moyennes proches pour les organiques et les sulfates sur les 3 mois de mesures, des différences s'observent en fonction du type de jours. En effet, les journées continentales et de brise de mer possèdent des compositions similaires avec une contribution majoritaire des OM, de 36 à 40%, et des SO<sub>4</sub>, de 21 à 24%. Ces similitudes peuvent s'expliquer par une exposition aux influences continentales pour ces deux types de journées, avec des vents en provenance du secteur nord, la brise de mer (vent de secteur Ouest) ne se produisant que durant quelques heures l'après-midi.

La composition chimique totale des PM<sub>1</sub> met en évidence la domination de la fraction submicronique par les SO<sub>4</sub> (29%), les MD (Unacc. + Fe, 25%) et les OM (23%), et cela de façon relativement homogène au cours de la POI-1. Les poussières minérales dominent également durant les journées continentales et de brise de mer avec des contributions respectives de (Unacc. + Fe) de 35 et 33%. D'un autre côté la composition des journées sous influence marine est assez nettement dominée par les sulfates avec des contributions de 40% dans les NR-PM<sub>1</sub> (36% dans les PM<sub>1</sub>), tandis que la contribution des OM diminue à 25% (NR-PM<sub>1</sub>) et 19% (PM<sub>1</sub>). Dans les PM<sub>1</sub>, on peut également noter que, pour les journées marines, la part d'indéterminés atteint sa plus faible valeur avec 16%. Cette domination des sulfates pour les jours sous influence marine est un phénomène généralement observé pour des sites marins (Lee et al., 2017). Ces changements de composition peuvent être causés dans un premier temps par les masses d'air océaniques connues pour leur importante charge en espèces soufrées issues de l'oxydation du DMS (diméthylsulfure) et des organo-sulfates sous forme gazeuse (Charlson et al., 1987; Fitzgerald, 1991; O'Dowd et al., 1997). A l'échelle globale, Gondwe et al. (2004) ont mis en évidence par modélisation et comparaison à des mesures, que les ratios mensuels de MSA (acide méthylsulfonique) sur nss-SO<sub>4</sub> étaient plus élevés entre mai et août. On notera cependant que, plus récemment, Hoffmann et al. (2016) ont reporté que les interactions halogène-DMS et que la chimie du DMS en phase aqueuse influençaient fortement les processus de formation du MSA et des nss-SO<sub>4</sub>. Dans un deuxième temps, ces changements peuvent être expliqués par le transport à longue distance de masses d'air en provenance du continent ramenées sur le site après un certain temps passé au-dessus de l'océan (cf. rétro-trajectoires). Notons qu'une étude à long terme menée sur la composition chimique des PM<sub>10</sub> sur les îles du Cap Vert (Fomba et al., 2014) a mis en évidence des niveaux élevés en OM et SO<sub>4</sub> en été, et des maximums en NH<sub>4</sub> au printemps et au début de l'été dont les émissions sont principalement causées par les activités biogéniques.

Tableau 3.2. Concentrations moyennes en NR-PM<sub>1</sub> (en µg m<sup>-3</sup>) et PM<sub>1</sub> – avec maximums indiqués entre parenthèses si disponibles – et contributions respectives des composés NR pour notre étude et celles menées de par le monde avec des ACSM et AMS.

NR-PM <sub>1</sub> /PM <sub>1</sub> moyenne - µg m <sup>-3</sup>	Contributions relatives (%)					Périodes	Localisation	Type de site	Référence
	OM	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub>	Cl				
50.0/--	40	18	25	16	<1	Juin - août. 2011	Pékin (Chine)	Urbain	Sun et al. (2012)
25.9/--	58	23	7	11	<1	Sept.- déc. 2015	Hong Kong (Chine)	Urbain	Sun et al. (2016)
16.8/--	69	19	4	8	<1	Été 2011	Atlanta (USA)	Urbain	Budisulistiorini et al. (2014)
13.7/--	74	10	8	7	<1	Automne 2011			
14.0 (80)/15.7	~44	~6	~38	~11	~1	Jan. - mar. 2012	Paris (France)	Suburbain	Petit et al. (2014)
14.2/15.3	58	12	21	8	1	Mar. 2013 – mar 2014	Ispra (Italie)	Fond rural	Bressi et al. (2016)
10.8 (~75)/11.4	45	30	11	13	1	Sept. - oct. 2013	Menyuan, Plateau tibétain (Chine)	Rural	Du et al. (2015)
9/9.5	31	12	41	14	2	Jul. 2012 - juin 2013	Cabauw (Pays-Bas)	Rural	Schlag et al. (2016)
7.5 (89)/9.1	48	32	7	13	<1	Sept. 2010 - août. 2011	Welgegund (Afrique du Sud)	Rural	Tiitta et al. (2014)
	36	44	5	15	<1	Saison humide			
	63	18	9	10	<1	Saison sèche			
7.2/--	52	29	7	12	<1	Juil. - sept 2010	New-York (USA)	Urbain	Ng et al. (2011)
7.0/--	57	12	21	9	<1	Nov. 2010 - juin 2012	Grandes Plaines du Sud (USA)	Rural	Parworth et al. (2015)
~7.0/7.3	54	19	11	11	<5	Juin 2012 - juil. 2013	Montseny (Espagne)	Rural	Minguillón et al. (2015)
6.96/--	46	17	20	15	2	Mars 2014	Preila (Lituanie)	Fond rural	Ulevicius et al. (2016)
<b>5.4 (68.3)/8.2</b>	<b>39</b>	<b>35</b>	<b>9</b>	<b>15</b>	<b>&lt;1</b>	<b>Mar. - juin 2015</b>	<b>M'Bour (Sénégal)</b>	<b>Rural influencé</b>	<b>Notre étude</b>
<b>5.4 (90.7)/18.1</b>	<b>74</b>	<b>11</b>	<b>6</b>	<b>8</b>	<b>&lt;1</b>	<b>Nov. 2015 – jan 2016</b>			
4.9/--	53	25	7	12	<1	Jul. 2011 - Avr. 2012	Montsec (Espagne)	Rural	Ripoll et al. (2015)
0.29 (9.6)/0.31	45	31	7	17	/	Oct. 2012 - oct. 2013	Jungfrauoch (Suisse)	Rural	Fröhlich et al. (2015)



Les BC, d'origine anthropique, et Fe émis depuis le continent sont également nettement moins abondants au cours des journées marines par rapport aux journées continentales/brise de mer, avec des contributions passant respectivement de 7 à 3% et de 14-16% à 3%.

Des dynamiques comparables ont été observées à M'Bour et plus généralement en Afrique de l'Ouest durant la SOP-0 d'AMMA. Par exemple, Haywood et al. (2008) ont mis en évidence le transport en altitude de BB (~3 km) depuis le continent africain jusqu'à l'Océan Atlantique, les BB étant ensuite re-transportés vers le continent sous l'influence de vents de secteur Sud-Ouest. De plus, des contributions assez similaires ont été reportées par Tiitta et al. (2014) à Welgegund (Afrique du Sud) où les PM<sub>1</sub> mesurés durant la saison sèche étaient dominés par les OM (57%), suivis des SO<sub>4</sub> (16%) et BC (10%), les PM<sub>1</sub> en saison humide étant caractérisés par une domination des SO<sub>4</sub> (42%) et une diminution des OM et BC (respectivement à 35 et 4%).

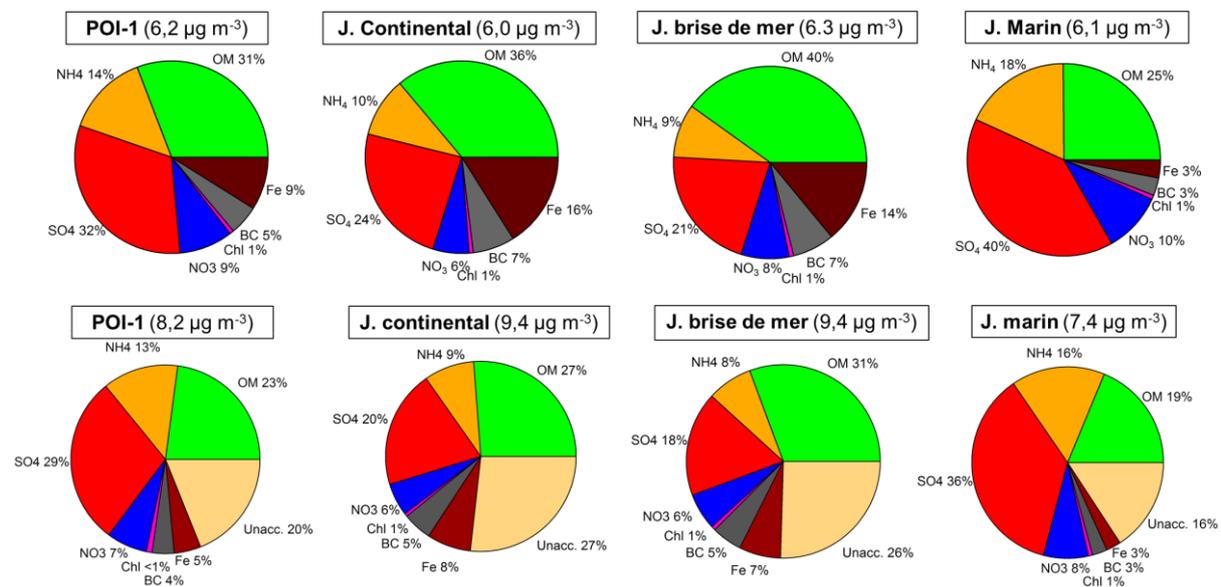


Figure 3.3. Contributions moyennes des (haut) NR-PM<sub>1</sub>, BC et Fe et (bas) des PM<sub>1</sub> totaux pour la POI-1, et pour les journées de type continental, de brise de mer et marine (avec les concentrations moyennes en µg m<sup>-3</sup> entre parenthèses).

A M'Bour pendant la POI-1 une corrélation significative a été obtenue entre les séries temporelles de BC et OM ( $r = 0,75$ , Figure 3.4) et un ratio moyen de l'ordre de 0,13-0,15 a été calculé quel que soit le type de jour. Ceci suggère une source commune d'émissions d'origine continentale, soit directement liée aux processus de combustion, les deux espèces affichant des contributions plus importantes durant les journées sous influence continentale, soit causée par un mélange d'émissions anthropiques avec des précurseurs biogéniques ou des aérosols organiques secondaires (AOS).

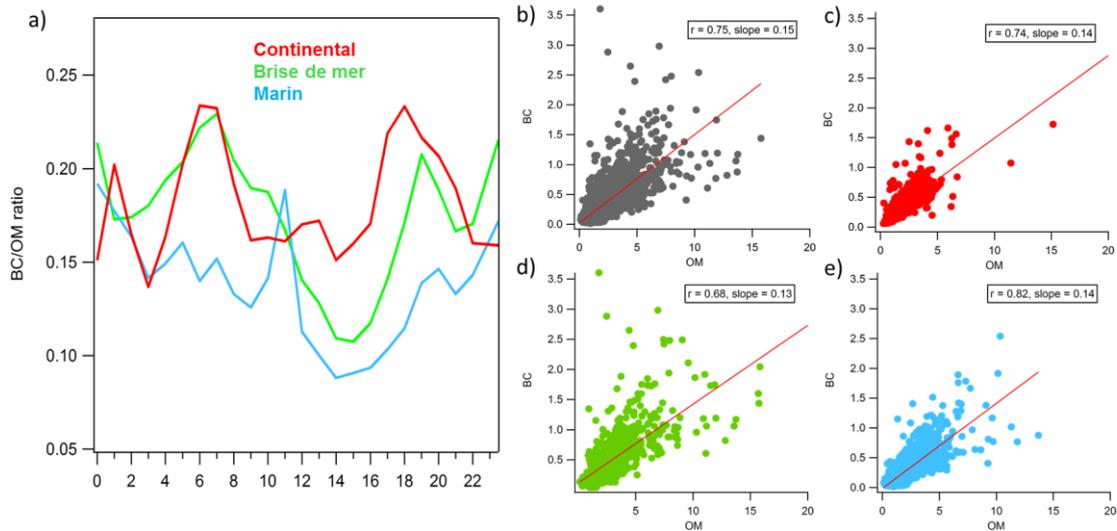


Figure 3.4. (a) Profils journaliers des rapports de BC/OM pour les jours continentaux, brise de mer, et marins avec les diagrammes de dispersion des concentrations (en  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) en BC et OM pour (b) la POI-1, les journées de type (c) continental, (d) brise de mer et (e) marine.

L'acidité des aérosols peut être considérée comme un indicateur de l'âge des particules, de par leur neutralisation au cours de leur séjour dans l'atmosphère. Afin d'évaluer le degré d'acidité des espèces inorganiques mesurées au moyen de l'ACSM, les concentrations mesurées en  $\text{NH}_4$  (soit les ions  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NH}_3^+$  et  $\text{NH}_4^+$ ) sont comparées à des valeurs de  $\text{NH}_4$  recalculées, qui sont égales au niveau de  $\text{NH}_4$  nécessaire à la neutralisation totale des anions sulfates, nitrates et chlorures et cela au moyen de l'équation suivante (Zhang et al., 2007) :

$$\text{NH}_{4,\text{pred}} = \text{M}(\text{NH}_4) \times \left( 2 \times \frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{M}(\text{SO}_4^{2-})} + \frac{\text{NO}_3^-}{\text{M}(\text{NO}_3^-)} + \frac{\text{Cl}^-}{\text{M}(\text{Cl}^-)} \right) \quad (\text{Eq. 3.2})$$

avec  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{Cl}^-$  les concentrations massiques (en  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) des espèces inorganiques et  $\text{M}(\text{X})$  leurs masses moléculaires ( $\text{NH}_4$  18;  $\text{SO}_4$  96;  $\text{NO}_3$  62; and  $\text{Cl}$  35,5  $\text{g mol}^{-1}$ ).

La pente de 1,02 ( $r = 0,92$  ; Figure 3.5), obtenue entre les  $\text{NH}_4$  mesurés et prédits, souligne qu'une majorité des espèces inorganiques sont neutralisées durant la POI-1, signifiant que la plupart du temps celles-ci se trouvent sous la forme de sulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). Ce résultat rend également compte de l'absence de biais vis-à-vis des valeurs de calibration appliquées sur les mesures ACSM. Il est toutefois important de noter que certains points sur la Figure 3.5a s'écartent de la droite 1:1, indiquant une neutralisation partielle des espèces. D'une part, les points significativement au-dessus de la droite 1:1 suggèrent que les  $\text{NH}_4$  prédits pour la neutralisation de l'ensemble des anions ne sont pas représentatifs de l'ensemble des  $\text{NH}_4$  observés. Ces derniers seront donc présents sous d'autres formes que les nitrates, sulfates ou chlorure d'ammonium. D'ailleurs, les Figure 3.5a et Figure 3.5c mettent en évidence que ces points sont associés à de fortes concentrations en OM, BC et Chl (entourées en rouge). Ces fortes valeurs de  $\text{NH}_4$  seraient donc d'avantage liées à des espèces aminées émises par des processus de combustion à faible niveau d'humidité relative ( $< 50\%$ , Figure 3.5b), ou à des espèces chlorées provenant de la combustion des sels de mer, suite à leurs dépôts sur les déchets au sein des décharges, et/ou de la combustion de

matières plastiques. D'autre part, 23% des données situées en dessous de la droite 1:1 sont associées à un ratio de  $NH_{4,mes}/NH_{4,predit}$  inférieur à 0,75 (Figure 3.5a), ce qui indique que le  $NH_4$  mesuré ne permet pas une neutralisation totale des anions. Les  $NH_4$  disponibles réagissant préférentiellement avec les sulfates pour former  $(NH_4)_2SO_4$ , ce seront les nitrates et chlorures qui se trouveront sous une autre forme que  $NH_4NO_3$  ou  $NH_4Cl$ . Ceci peut s'expliquer soit par l'émission d'espèces organo-chlorées par des processus de combustion locaux comme discuté précédemment, mais aussi par l'adsorption de  $HNO_3$  sur les poussières. Ce phénomène, qui a déjà été reporté dans la littérature (Fairlie et al., 2010; Savoie et al., 1989) est cohérent au regard des faibles valeurs du ratio généralement observées lorsque le site se trouve sous l'influence de MD (Figure 3.5b). Cependant, ces périodes correspondent également à de faibles niveaux en espèces inorganiques submicroniques.

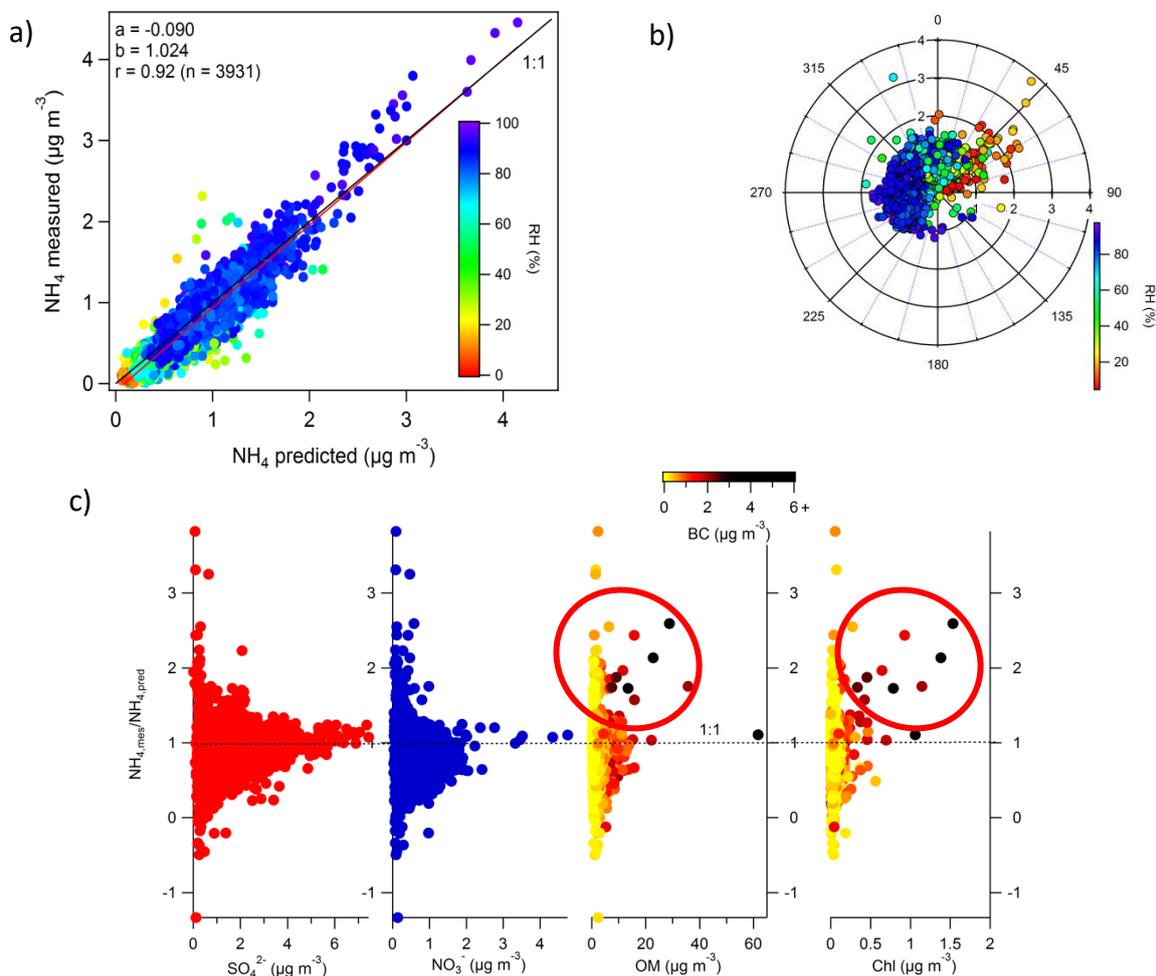


Figure 3.5. (a) Diagramme de dispersion entre  $NH_4$  mesuré et prédit coloré en fonction de l'humidité relative et (b) rose de pollution associée ; (c) Rapport  $NH_{4,mes}/NH_{4,pred}$  en fonction des concentrations en  $SO_4$ ,  $NO_3$ , OM et Chl, où les données d'OM et de Chl sont colorées suivant les concentrations en BC. Les ellipses rouges délimitent les points se détachant nettement du ratio 1:1 qui correspond à une neutralisation des aérosols.

### 3.1.1.4 Variabilités de la composition chimique des $PM_1$

La Figure 3.6 présente la variabilité des espèces NR- $PM_1$  à deux résolutions temporelles, 30 minutes et 24 heures, au cours de la POI-1. Le pas de temps de 30 minutes a permis la détection de 13 événements de pollutions, caractérisés par des concentrations en NR- $PM_1$  excédant une valeur seuil de  $15 \mu\text{g m}^{-3}$  (égale à 3 fois la valeur moyenne de NR- $PM_1$  sur la période). En terme d'abondance sur les 3 mois d'observations, les composés possédant les concentrations moyennes les plus fortes sont les OM, avec  $2,12 \mu\text{g m}^{-3}$  et les  $SO_4$ , avec  $1,85 \mu\text{g m}^{-3}$  ( $n = 3931$ ). Les OM présentent également une forte variabilité sur de courtes périodes de temps, avec par exemple le 12 mai 2015, où les concentrations augmentent de 0,9 à  $61,7 \mu\text{g m}^{-3}$  au pas de de 30 minutes, tandis que les concentrations des autres espèces demeurent inférieures à  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ .

On peut également observer à l'échelle journalière que les fractions en OM et  $SO_4$  présentent des tendances opposées, avec des périodes dominées à plus de 30% par les OM au début de la POI-1 ainsi que du 20 mai au 8 juin et qui correspondent majoritairement à des journées continentales ou de brises de mer. Les fortes concentrations en OM rencontrées durant ces périodes sont généralement associées à des épisodes intenses mais ponctuels (de durée inférieure à 1h) suggérant une influence d'émissions issues des activités anthropiques locales plutôt que de sources longue distance. D'un autre côté, les périodes du 25 avril au 21 mai et après le 9 juin 2015 associées à des masses d'air en provenances de l'océan sont, elles, dominées par les sulfates (>30%), avec cette fois des concentrations modérées et relativement constantes, à l'exception du 13 mai 2015, où un maximum de  $68 \mu\text{g m}^{-3}$  est atteint pour les NR- $PM_1$ . L'influence des MD est mise en évidence par des contributions journalières importantes en indéterminés (*Unacc.*) durant les premiers jours de la campagne. Malgré l'interruption des mesures du TEOM-FDMS du 31 mars au 10 avril, les fortes concentrations en Fe (sur 30 min et sur 24h) – ainsi que les mesures du TEOM  $PM_{10}$  (Figure 3.2) – au cours de cette période permettent de détecter les événements de poussières minérales (section 1.1.1.2). En fin de POI-1, le site est principalement sous influence marine (vents d'ouest), ce qui se traduit par des concentrations plus faibles en indéterminés, Fe et BC et par des concentrations plus élevées en  $SO_4$  et  $NH_4$ .

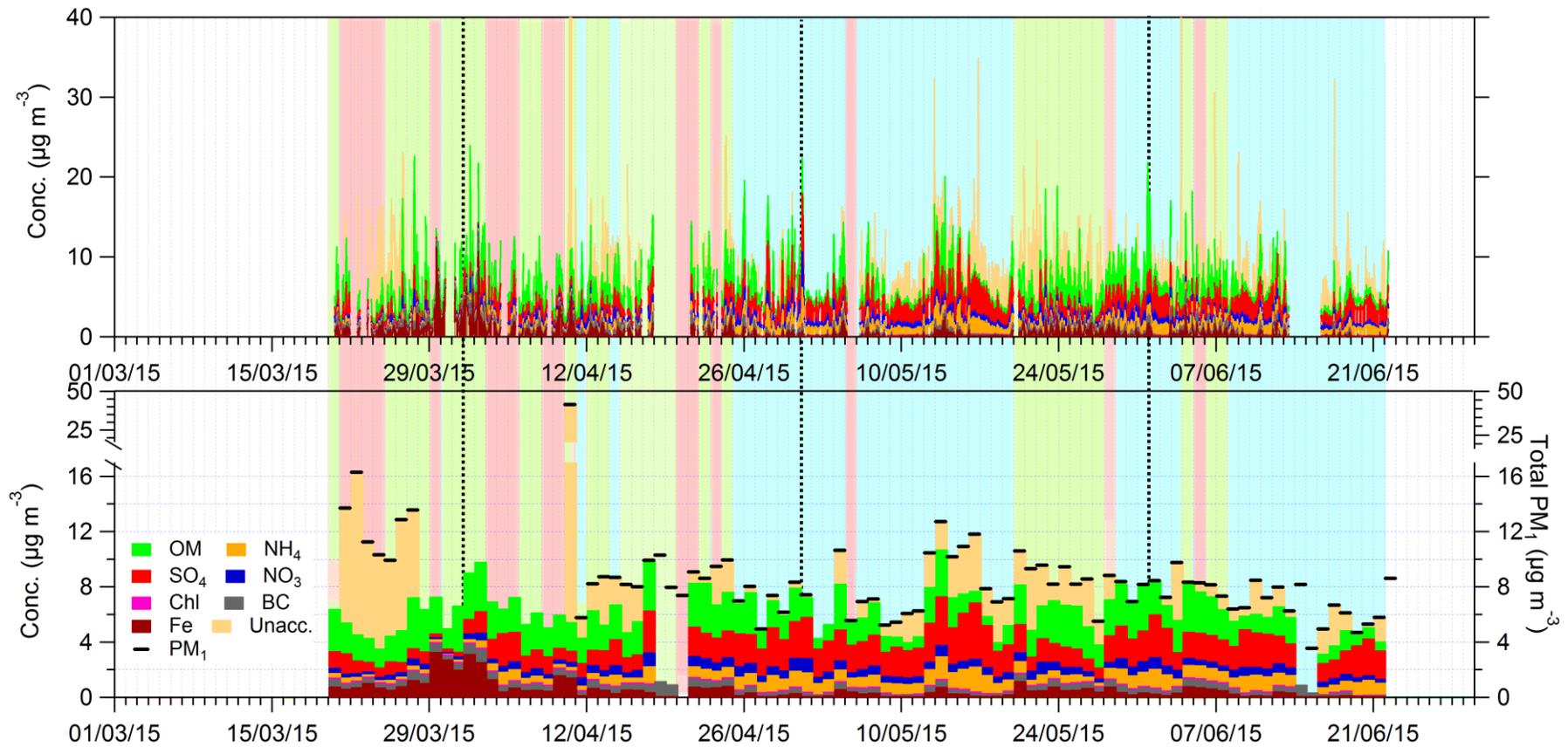


Figure 3.6. Séries temporelles empilées des concentrations en NR-PM<sub>1</sub>, Fe, BC et indéterminé (Unacc.) à la résolution de 30 minutes (haut) et journalière (bas) avec ajout des concentrations journalières totales en PM<sub>1</sub>. Les aires colorées correspondent aux types de journées avec en rouge clair les journées continentales, en vert les journées de brise de mer, et en bleu les journées marines.

Les profils journaliers des différentes espèces identifiées dans les  $PM_{10}$ , les  $PM_{2.5}$  ainsi que les paramètres météorologiques, tels que la vitesse de vent, la température et les roses des vents, sont présentés en Figure 3.7 selon le type de journées. De fortes similitudes peuvent être observées entre les profils des jours de types continental et de type brise de mer, avec des pics communs le matin autour de 8h, marqués par une nette augmentation des concentrations en OM ( $> 4 \mu\text{g m}^{-3}$ ), BC ( $\sim 1 \mu\text{g m}^{-3}$ ) et Fe ( $> 1 \mu\text{g m}^{-3}$ ) et dans une moindre mesure une augmentation des  $NH_4$  et Chl. Un pic commun à ces deux types de jours apparaît également vers 20h. Bien que moins intense que le pic du matin pour les jours continentaux, ce pic montre néanmoins une augmentation des OM, BC et Fe. On notera cependant une intensité plus importante de ce pic pour le profil des jours de type brise de mer (OM  $\sim 4,5 \mu\text{g m}^{-3}$  et BC  $\sim 0,9 \mu\text{g m}^{-3}$ ) par rapport aux jours de type continental (OM  $\sim 3,5 \mu\text{g m}^{-3}$  and BC  $\sim 0,7 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Il a été mentionné précédemment que le rapport BC/OM est en moyenne de 0,13-0,14 pour ces deux types de journées (voir Figure 3.4), mais au cours des pics du matin et du soir ce rapport peut atteindre un maximum d'environ 0,25, ce qui met en évidence que des processus émettant davantage de BC ont lieu au cours de ces heures. Deux pics, spécifiques aux journées continentales, sont observés. Le premier, à midi, est caractérisé par des augmentations en OM et BC avec un ratio BC/OM de 0,16, ainsi qu'à la valeur maximale de Fe ( $> 1,5 \mu\text{g m}^{-3}$ ) liée également à cette heure à des activités anthropiques locales. Le second pic, à 14h, est marqué par un léger pic en  $SO_4$  ( $1,6 \mu\text{g m}^{-3}$ ) en plus d'une très légère augmentation des OM et  $NH_4$ , combinant des émissions probablement locales à une diminution de la dispersion induite par une légère baisse de la vitesse de vent ( $- 0,3 \text{ m s}^{-1}$ ).

Pour les journées de brise de mer, on constate cette fois un pic autour de 15h associant à une forte augmentation en OM, une augmentation plus modérée des  $SO_4$ , et une faible augmentation en BC (conduisant à un ratio BC/OM de 0,10). Ce pic coïncide avec l'heure d'établissement du phénomène de brise de mer, observable au travers de la rose des vents et par une diminution de température généralement associée à une augmentation de RH et donc du contenu en vapeur d'eau. Le profil journalier continental de BC affiche un maximum d'intensité de  $1,1 \mu\text{g m}^{-3}$  pour le pic du matin (8h), une valeur qui est cohérente bien qu'inférieure aux maxima de concentrations horaires mesurés à M'Bour par Deboudt et al. (2010) à 8h, 16h et 20h (jusqu'à  $4 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Ces pics ont été mesurés pour des masses d'air en provenance du continent et correspondent aux heures de trafic et/ou d'activités domestiques (cuisson). Les pics de Chl associés à ceux plus intense d'OM et BC tendent à confirmer l'émissions de ces espèces par des processus de combustion, comme cela a déjà pu être observé à Pékin, en hiver, par Sun et al. (2013).

Les profils journaliers pour les journées de type marin montrent un schéma bien distinct en comparaison des deux autres types de jours, avec une diminution très nette des niveaux de concentrations en OM, BC et Fe, et des concentrations en  $NH_4$ ,  $NO_3$  et Chl relativement constantes au cours de la journée. Les concentrations en sulfates montrent également des niveaux assez constants au cours de la journée, mais affichent des valeurs de concentrations nettement plus élevées que pour les deux autres types de jours, autour de  $2,4 \mu\text{g m}^{-3}$ . Ce

phénomène, ainsi que le pic de sulfate observé l'après-midi, durant la mise en place de la brise de mer, suggère fortement le transport régional de sulfates jusqu'à M'Bour via des masses d'air océaniques. On peut également remarquer que pour les journées marines, les profils d'OM et BC atteignent leurs valeurs maximales, de 2,5 et 0,35  $\mu\text{g m}^{-3}$  respectivement, au cours de la nuit (entre 20h et 6h) et sont associés à des vents faibles (Figure 3.7d). Ainsi, cette augmentation nocturne des concentrations mesurées au cours des jours de type marin pourrait s'expliquer par une faible dynamique de dispersion des aérosols émis localement. Des observations similaires ont été reportées en Corée du Sud par Topping et al. (2004), avec une augmentation significative des concentrations en  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$  et  $\text{NH}_4$  pour des épisodes sous influence océanique.

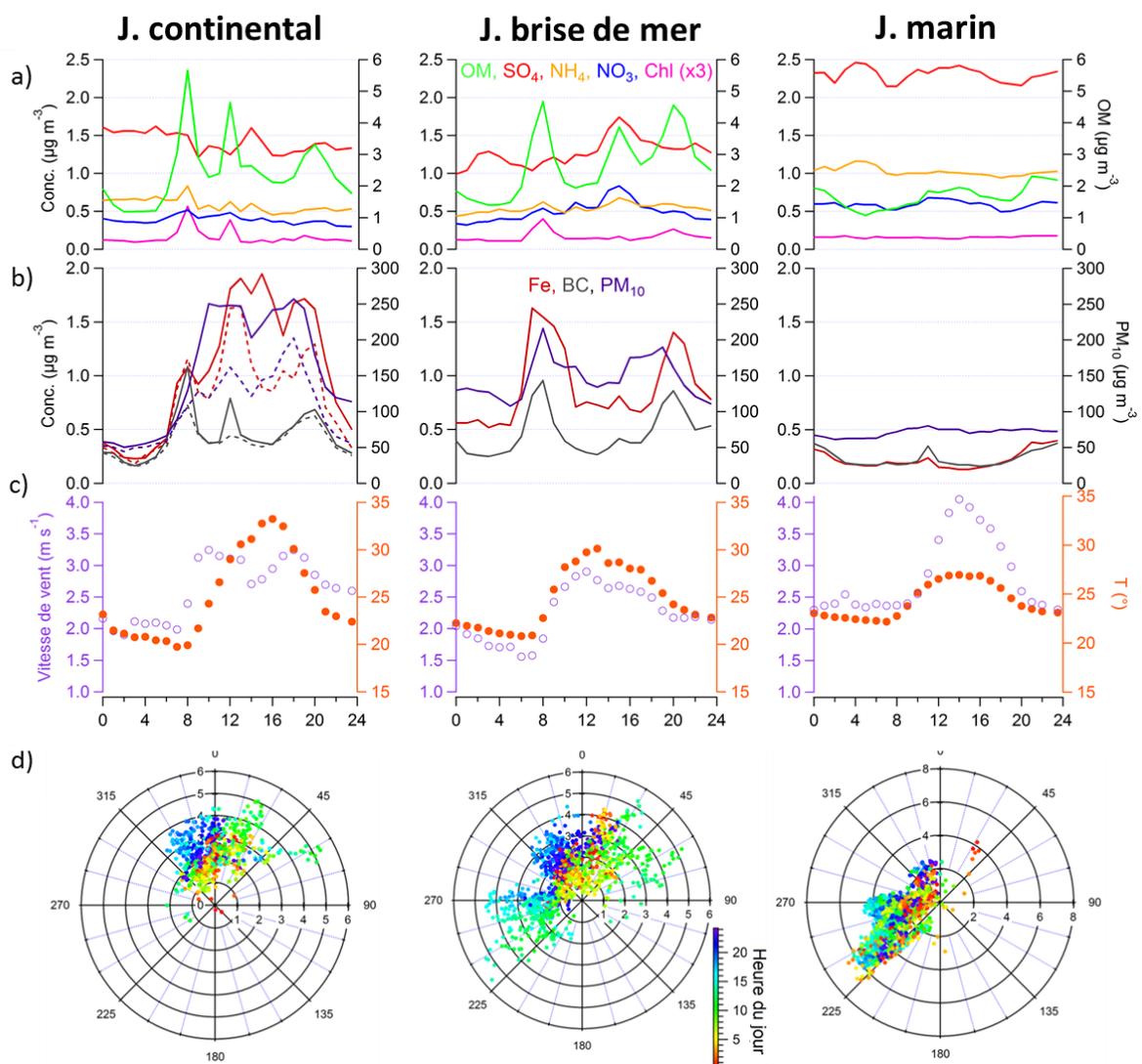


Figure 3.7. Profils journaliers des concentrations en (a) NR-PM<sub>1</sub>, (b) BC, Fe et PM<sub>10</sub>, (c) vitesses de vents et températures pour (de gauche à droite) les jours de types continentaux (médianes en pointillés), brises de mer, et marins. (d) Roses de vents associées colorées en fonction de l'heure (UTC) avec les vitesses de vent (en  $\text{m s}^{-1}$ ) reportées en rayon.

Les profils de Fe et BC montrent des comportements très différents en fonction du type de jours (Figure 3.7b). Étant donné l'origine de ces deux espèces, les faibles concentrations obtenues pour les jours sous influence marine étaient attendues. Les profils continentaux sont ceux montrant le plus de différences avec des niveaux en Fe presque deux fois supérieurs à ceux de BC. Le Fe montre également un pic intense autour de 15h et, plus généralement, des concentrations supérieures à  $1,5 \mu\text{g m}^{-3}$  tout au long de l'après-midi (12h-20h). La comparaison entre profils médian et moyen permet l'attribution de ces fortes concentrations aux intenses événements de poussières minérales qui ont été observés à M'Bour vers fin mars et début avril. Ces profils suggèrent un transport des BC et MD (dont le Fe est un composant) par des masses d'air continentales en provenance des zones au nord-est de M'Bour. Il est probable que les masses d'air issues de la région saharienne se chargent en BC au cours de leur transport au-dessus des villes. Néanmoins, les activités liées au trafic local constituent une autre source non négligeable de Fe par l'abrasion des freins et des pneus (Gietl et al., 2010), et par la mise en suspension des MD provoqués par le passage des véhicules. Ces activités pourraient également expliquer la synchronisation des pics entre Fe et BC observée pour les profils continentaux, lorsque les journées influencées par des événements de poussières ont été modérées (cf. profils médians moins sensibles aux valeurs extrêmes). Les profils journaliers continentaux et de brises de mer de vitesse des vents montrent tous deux une augmentation à partir de 8h jusqu'en fin de journée, qui pourrait être liée à la resuspension des MD (Grini et al., 2002).

Les profils des  $\text{PM}_{10}$  montrent un léger décalage par rapport au Fe pour les journées continentales et de brises de mer, car même si leurs augmentations démarrent toutes deux vers 8h et que leurs pics coïncident à midi pour le profil continental, ceux du matin et du soir sont atteints à 9h et 17h. Ces variations peuvent s'expliquer par les diminutions des vitesses de vents (Figure 3.7c), qui resteraient suffisantes pour maintenir les plus fines particules en suspension tandis que les particules plus grossières auraient tendance à sédimenter. Notons que les profils journaliers de  $\text{PM}_{10}$  établis à M'Bour en POI-1 pour les journées continentales et de brises de mer sont cohérents avec ceux reportés à partir de 5 années de mesures de  $\text{PM}_{10}$  à M'Bour par Kaly et al. (2015), avec des pics le matin à 8h et le soir à 19h.

### **3.1.1.5 Conclusion sur la composition chimique en surface**

L'analyse de la composition chimique des  $\text{PM}_1$  à différentes échelles de temps nous a permis de dégager des tendances, notamment du point de vue des espèces dominant la fraction submicronique au niveau de la surface.

Les niveaux moyens de NR- $\text{PM}_1$  et de  $\text{PM}_1$  mesurés durant la POI-1 sont nettement en deçà de ceux observés dans des grandes villes comme Pékin ou Paris, ils sont en revanche dans les ordres de grandeurs des sites ruraux de par le monde. Malgré cela, 13 épisodes ponctuels (< 1h) de pollution par les NR- $\text{PM}_1$  ( $> 15 \mu\text{g m}^{-3}$ ) ont été mesurés sur le site dont un maximum de  $90,6 \mu\text{g m}^{-3}$ , deux événements de poussières ( $\text{PM}_{10} > 800 \mu\text{g m}^{-3}$ ) ainsi que l'occurrence répétée de phénomènes de brise de mer (29 jours de la POI-1).

Nous avons notamment mis en évidence la domination de deux espèces en fonction des masses d'air influençant le site: (i) les OM dominant les jours de type continentaux et de brise de mer, principalement sous influence de masse d'air continentales et (ii) les SO<sub>4</sub> pour les journées marines, sous influence purement océanique. Les concentrations en Fer recalculées au moyen de la méthode 1, se sont avérées être un bon traceur de l'influence des MD dans les PM<sub>1</sub> notamment lors des évènements de poussières désertiques de fin mars et début avril.

A l'échelle de la journée, les principaux pics observés sous influence continentale à 8h, 12h et 20h, peuvent être reliés aux activités humaines émettrices d'OM et de BC généralement associés à la combustion ainsi que le Fer, traceur de MD issu de la resuspension par les véhicules ; tandis que la variation journalière des journées marines offre des niveaux élevés et constants en SO<sub>4</sub> probablement produits aux larges des côtes sénégalaises, en parallèle de niveaux faibles et également constants pour une majorité des espèces mentionnées précédemment.

### 3.1.2 Identification des sources

#### 3.1.2.1 Origines des masses d'air et des vents de surface

Les roses de fréquences de vents présentées Figure 2.4a viennent confirmer les observations faites précédemment, avec la première moitié de la POI-1 dominée par des vents de nord et donc sous influence continentale, à l'exception de quelques intrusions de vents d'ouest dues à l'occurrence de brises de mer. En revanche la seconde moitié de la POI-1, de mai à juin, se trouve influencée par des vents d'ouest apportant des masses d'air océaniques au niveau de la surface. Cependant ces représentations sous forme de roses des vents rendent compte principalement de la météorologie à petite échelle, et l'analyse des rétro-trajectoires de masses d'air à basse altitude s'avère nécessaire afin de mieux appréhender les sources distantes. Les rétro-trajectoires de la POI-1 ont donc été regroupées par clusters (Figure 3.8), ce qui a permis d'identifier 3 couloirs principaux de transports favorisés par les masses d'air de surfaces au cours de cette période. Une minorité d'entre elles (10%) possède une origine purement continentale (Figure 3.8a), 27% des rétro-trajectoires sont purement marines, et près des 2/3 (63%) longent les côtes africaines.

On observe sur la Figure 3.8a que les rétro-trajectoires purement continentales pointent en direction du désert saharien, ce qui suggère qu'elles sont associées aux évènements de poussières désertiques observés au début de la POI-1.

Lorsqu'on examine maintenant les clusters calculés selon les types de jour, on peut noter que le nombre de clusters varie de 2 (cas « continental » et « marin ») à 3 (cas « brise de mer »). Le cluster « côtier » est observé systématiquement et le plus fréquent pour les 3 types de journées, continentale (90%), brises de mer (73%), et marine (79%). Le cluster regroupant les rétro-trajectoires purement marines n'est observé que pour les jours de type « marin » dans 21% des cas. Pour les jours de type continentaux, 1 seul cluster continental

est observé regroupant 10% des rétro-trajectoires, alors que pour les jours de type brise de mer 2 clusters continentaux apparaissent avec des fréquences respectives de 13 et 14%. Un élément d'explication de l'apparition de ces deux clusters continentaux est le plus grand nombre de jours associés à ce secteur pouvant conduire à l'influence de sources continentales plus variées, et distinctes géographiquement.

Notons que la forte influence de masses d'air côtières en surface (cluster « côtier ») a déjà été observée à M'Bour à partir de rétro-trajectoires sur 72h calculées par Mortier et al. (2016) pour le printemps et l'été 2006.

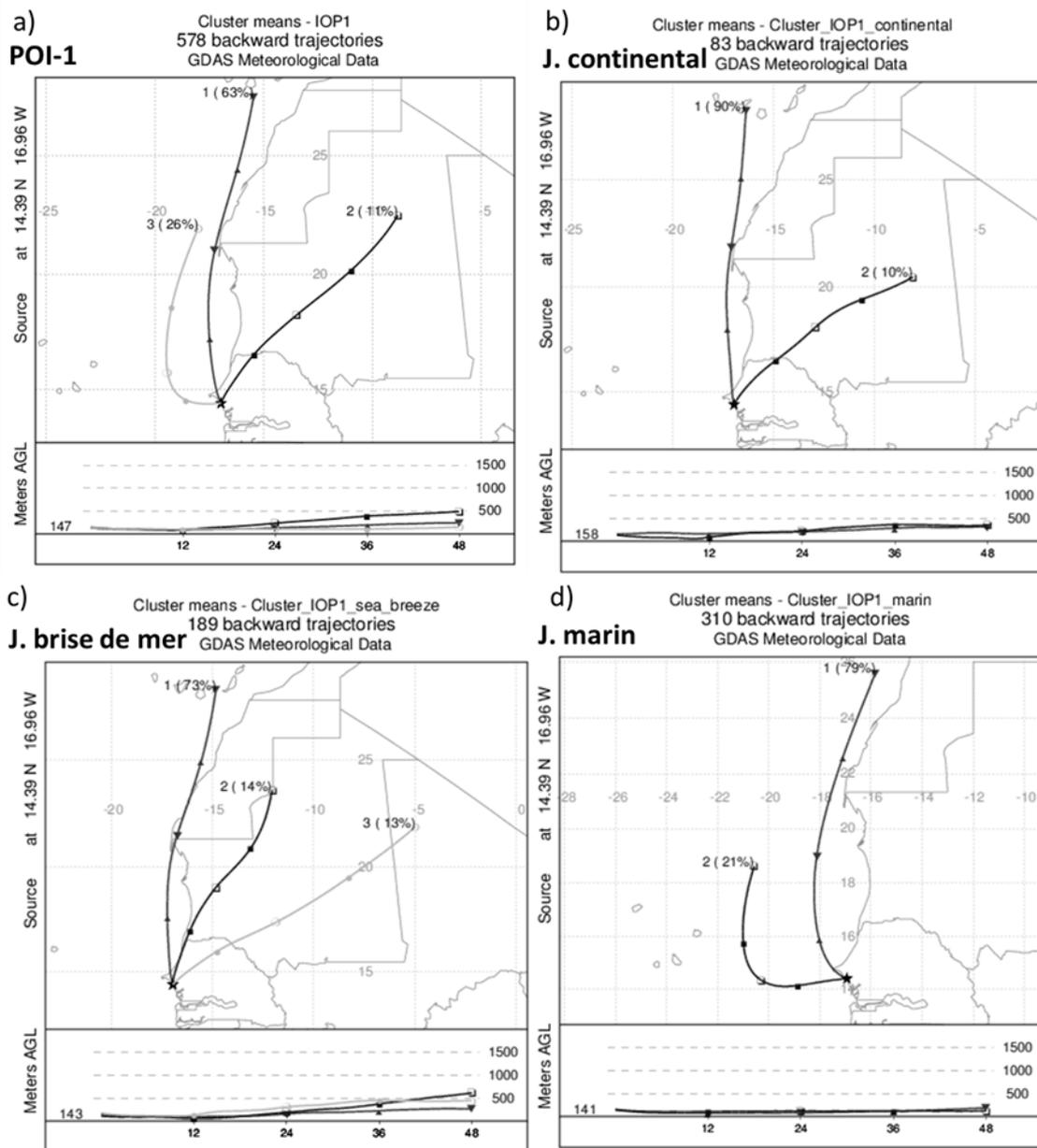


Figure 3.8. Clusters réalisés à partir des rétro-trajectoires à 48h effectués au moyen du modèle HYSPLIT pour les masses d'air en surface pour (a) l'ensemble de la POI-1, les jours (b) continentaux, (c) de brise de mer, et (d) marins.

### 3.1.2.2 Origine des OM

La PMF a dans un premier temps été appliquée aux séries temporelles des spectres de masse des espèces organiques de l'ensemble de la POI-1. Dans un second temps, plusieurs PMF ont été appliquées séparément, ne prenant en compte qu'un type de journée à la fois : sous influence continentale, marine ou de brise de mer. Parmi les solutions de 3 à 10 facteurs testées, pour chaque modélisation, seules les solutions dont le  $Q/Q_{\text{exp}}$  normalisé était proche ou inférieur à 1 ont été prises en compte. Pour l'identification des facteurs, leurs spectres de masse ont été comparés aux profils de références issus de la base de données des spectres AMS (<http://cires1.colorado.edu/jimenez-group/AMSsd/>), et la cohérence de leurs profils journaliers et des roses de facteurs a été vérifiée.

Sans aucune contrainte appliquée au modèle, un ou deux facteurs attribués à des aérosols organiques oxygénés (OOA pour *Oxygenated Organic Aerosols*) ont pu être facilement identifiés, grâce à leur profil dominé par le fragment  $m/z$  44, correspondant au  $\text{CO}_2^+$ . Un facteur inconnu présentant des pics aux  $m/z$  58, 60, 83 et 91 apparaît en passant à une solution à 4 facteurs, lorsque l'ensemble du jeu de données est utilisé. Ce facteur apparaît de manière systématique pour les solutions non contraintes à partir de 4 facteurs (Annexe 2, Figure A2.2a). Il se retrouve associé à l'un des profils d'OOA lorsque la PMF est utilisée sur des jeux de données réduits, c'est-à-dire dans les solutions à 4 facteurs, non contraintes, des journées continentales, de brise de mer et marines (Annexe 2, Figure A2.2b). Du fait de la plus faible résolution en masse de l'ACSM, le modèle rencontre des difficultés à distinguer les OA hydrocarbonés (HOA pour *Hydrocarbon-like Organic Aerosol*) et les OA issus des activités de cuisson (COA pour *Cooking-like Organic Aerosol*) lorsque la PMF est appliquée sur l'ensemble de la POI-1, ainsi que sur les journées continentales et marines. Ceci est dû au fait que ces deux type d'OA ont en commun des pics  $m/z$  à 27, 41, 55 ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$ ) et 29, 43, 57 ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ ), correspondant à de la fragmentation d'hydrocarbures. Ils peuvent cependant être différenciés grâce aux rapports entre les fragments 41/43 et 55/57, qui sont plus importants pour les COA (Mohr et al., 2012), alors que les HOA présentent des pics spécifiques et intenses à 69-71. Généralement les HOA sont émis par la combustion de carburants, bien que dans certaines villes rurales leurs émissions puissent aussi être liées à des activités de cuisson (Sun et al., 2012). Il faut également prendre en compte certains facteurs qui peuvent rendre plus difficile l'identification des HOA, comme la vente de carburants avec des niveaux importants en sulfures et poly-aromatiques par les compagnies d'Europe de l'Ouest ainsi que le mélange des carburants locaux avec des produits chimiques intermédiaires (pour la plupart inconnus) issus des raffineries (Guéniat M. et al., 2016). De plus, sous influence continentale, COA et HOA tendent à provenir des mêmes secteurs de vents, c'est-à-dire nord-ouest et nord-est. La solution obtenue sans contraintes pour les jours de type brise de mer (Annexe 2, Figure A2.5c) présentait 4 facteurs, incluant des sources de COA et de HOA distinctes, leurs profils corrélant fortement avec le profil COA reporté par Crippa et al. (2013) ( $r = 0,96$ ) et avec le profil moyen de HOA reporté par Ng et al. (2011a) ( $r = 0,91$ ), en plus de deux OOA, dont un fortement oxydé et le second moins oxydé. Le facteur inconnu présente

une rose de pollution et un profil journalier qui le relie aux émissions locales en provenance des décharges à ciel ouvert de Gandigal (NO) et Saly Douté (NE), ainsi qu'aux activités de fumage de poisson qui ont lieu au NE du site (Figure 2.1a-b). Par la suite, ce facteur sera désigné par l'acronyme LCOA (pour Local Combustion Organic Aerosol). Les tendances du Chl étant suspectées de provenir du même type de source, des modélisations PMF employant en données d'entrées les spectres de masses des espèces organiques additionnées du m/z 36 ont été testées.

Aucun profil de BBOA (Biomass Burning Organic Aerosols) n'est apparu, que ce soit dans les solutions non-contraintes (jusqu'à 10 facteurs) ou pour les solutions avec contraintes sur les profils HOA et COA. Une des explications est que les pratiques locales tendent à utiliser les feuilles et branches séchées pour nourrir le bétail plutôt que comme combustible, la cuisine étant effectuée au moyen de cuisinières à gaz dans la ville de M'Bour. La POI-1 se déroulant lors de la transition de la saison sèche à la saison humide, la possibilité de transport longue distance de BB émis par les feux de savanes, comme ceux observés en Afrique du Sud (Tiitta et al., 2014), n'a pas été directement écartée. Pour cette raison, nous avons choisi de contraindre un profil BBOA (Ng et al., 2011b) en employant différents degrés de libertés. Un profil satisfaisant de BBOA a pu être obtenu avec une contrainte de 30% ( $a = 0,3$ ), mais soit les solutions stables donnaient lieu à un mélange des facteurs LCOA et OOA en plus d'une absence totale de COA, soit quand LCOA, OOA et COA étaient correctement séparés, le profil BBOA ne présentait qu'une partie de ses principaux fragments et les solutions présentaient une forte variabilité. Pour ce qui est des contraintes plus modérées ( $a \geq 0,5$ ), elles conduisent à un profil de BBOA dont les fragments spécifiques (tels que m/z 60 ou 73) sont trop faibles voire absents. De plus, lorsque comparé avec les profils de la littérature, le BBOA obtenu alors corrèle davantage avec le spectre COA de référence (Crippa et al, 2013). Qui plus est, l'importante photochimie qui se déroule sur le site couplée à la forte réactivité du levoglucosan (Hennigan et al., 2010) peuvent conduire à une transformation rapide des BBOA en AOS et contribueraient plutôt aux OOA de notre solution PMF (Vakkari et al., 2014). A l'exception de la journée du 10 avril 2015, durant laquelle Veselovskii et al. (2016) ont fait l'hypothèse qu'en plus des MD observés à basse altitude (jusqu'à 3 km), une part des aérosols observés au-dessus de 4 km d'altitude pourrait avoir été émis par des processus de combustion (à partir des mesures du Lidar LILAS), les autres mesures in situ et de télédétection effectuées en parallèle des mesures ACSM durant la POI-1 n'ont pas détecté l'influence d'aérosols de feux de biomasse, et en tout état de cause, jamais en surface. La ponctualité des événements de BB, qui se traduit par un niveau de fond en levoglucosan très faible ( $f_{60}$  moyen de 0,3%) pendant la POI-1, ainsi que l'origine des masses d'air arrivant en surface ne provenant pas de régions émettrices de BB, nous ont conduit à exclure un profil BBOA dans notre solution finale. Dans le but d'affiner cette dernière, la solution finale a été obtenue avec des contraintes de 0,1 sur les profils des aérosols organiques primaires (AOP). Nous nous sommes permis d'appliquer des contraintes fortes sur les AOP car les profils ont été obtenus séparément pour des solutions non contraintes. La solution à 5 facteurs est reportée Figure 3.9, avec les spectres de masse de chaque facteur ainsi que les cycles

journaliers (par type de jours) et les roses de pollution associées. Bien que moins conventionnelle (car incluant un fragment d'une espèce chlorée), cette solution – publiée dans les suppléments de l'article Rivellini et al. (2017) – a été préférée ici car elle permet une séparation entre les deux OOA, MO-(plus oxydé) et LO-(moins oxydé), et des profils de COA et HOA avec des ratios conformes à ceux observés dans la littérature.

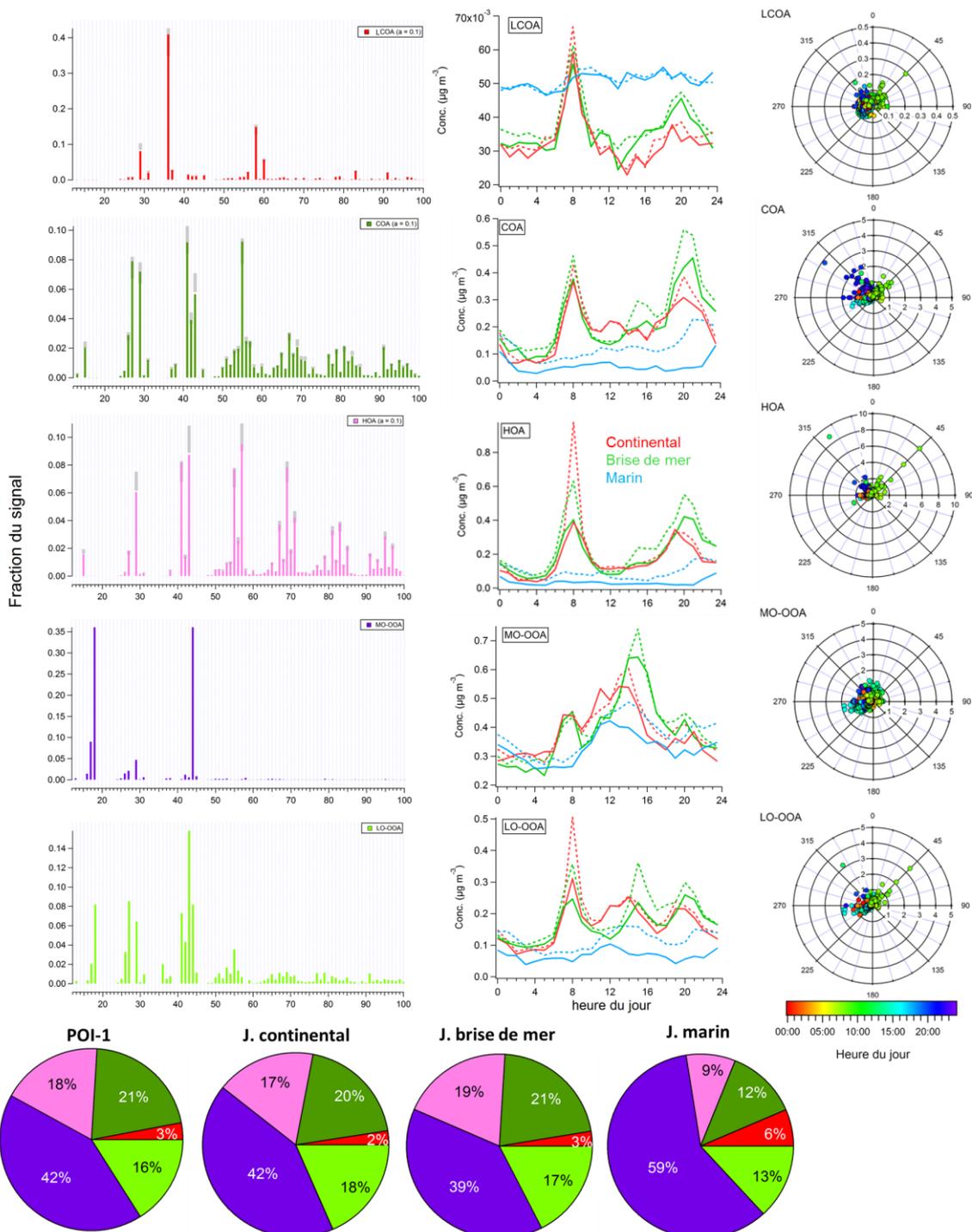


Figure 3.9. Solution PMF contrainte à 5 facteurs incluant le pic de chlorure m/z 36: (gauche) Profils journaliers des facteurs LCOA, COA, HOA (correspondant aux facteurs primaires contraints), MO-OOA, LO-OOA; (centre) cycle journaliers correspondant en fonction du type de jour (trait plein: médiane; pointillés: moyennes); et (droite) roses de pollution colorées par heure de la journée. (bas) Contributions moyennes de la fraction totale en organique pour la POI-1, et pour les jours continentaux, de brises de mer, et marins.

Cette solution offre 3 facteurs issus d'émissions primaires liées aux activités anthropiques, c'est-à-dire les COA, HOA et LCOA correspondant respectivement à 21, 18 et 3% de la fraction en organique. Les COA et HOA contribuent davantage à la fraction en OA lors des journées continentales et de brises de mer avec 17-19% et 20-21%, et passent à 9 et 12% lors des journées marines. Le LCOA montre un comportement opposé avec une augmentation de 2-3% pour les journées continentale-brise de mer à 7% pour les jours sous influence marine. La série temporelle du HOA corrèle fortement avec celles des BC ( $r = 0,72$ ) et du traceur m/z 57 ( $r = 0,81$ ), tandis qu'aucun traceur externe n'a pu être identifié pour le COA, malgré une bonne corrélation avec le BC ( $r = 0,70$ ). La rose de pollution du HOA montre des pics associés aux directions des décharges à ciel ouvert et d'une zone où se déroule le fumage de poisson, au nord-est du site, et en bordure de la ville de M'Bour. Les similitudes entre les graphes NWR des HOA et du Chl suggèrent, soit des sources communes, soit un mélange des composés lors de leur transport au sein des masses d'air, résultant en une corrélation significative ( $r = 0,68$ ) entre les deux variables. Les COA émis préférentiellement au nord-ouest, proviennent principalement du quartier touristique de Saly où sont situés un grand nombre d'hôtels et de restaurants. Les concentrations en BC (corrélées aux OM, comme cela a été montré précédemment) montrent de fortes corrélations avec les deux sources que sont HOA et COA, même si ceci peut s'expliquer par la corrélation ( $r = 0,82$ ) entre ces deux séries temporelles suggérant des émissions concomitantes. La variabilité mise en évidence par les cycles journaliers des jours de types continentaux et de brises de mer (Figure 3.9) de ces deux facteurs souligne leur nature anthropique, avec des pics prononcés le matin ( $0,4 \mu\text{g m}^{-3}$ ) et le soir ( $0,3-0,4 \mu\text{g m}^{-3}$ ) correspondant aux heures d'activités humaines. Le COA présente un pic additionnel autour de 12h en journée continentale et 15h pour les profils de brise de mer. Les HOA, MO-OOA et LO-OOA montrent également une variation entre profils journaliers continentaux et de brises de mer avec un décalage des pics du milieu de journée à après 14h. Ces différences pourraient être expliquées par des émissions d'aérosols anthropiques le matin (voir section 3.1.1.4), transportés jusqu'à l'océan et qui – après quelques heures – seraient ramenées, au moins partiellement, sur le site au travers des phénomènes de brise de mer. Les pics moins intenses en HOA observés durant la brise de mer suggèrent l'apport possible de masses d'air continentales ayant séjourné au-dessus de l'océan, l'oxydation probable de ces OA primaires lors de leur transport peut également expliquer la part plus importante en MO-OOA ( $> 0,6$ ) observée lors de ces journées. Pour les journées marines les deux facteurs présentent de faibles niveaux de concentrations.

Le LCOA représente une fraction minoritaire des OA et laisse supposer un comportement clairement distinct des autres sources. La robustesse de ce facteur a été testée par la méthode du *f-peak* afin d'explorer les possibles ambiguïtés par rotations matricielles (*f-peak* testé entre -5 et +5 avec un pas de 0,5) et aux travers de 50 itérations aléatoires. Malgré le fait que les Chl montraient des origines de secteurs de vents similaires, la corrélation obtenue avec le LCOA reste modérée ( $r = 0,54$ ), alors que des corrélations plus fortes sont obtenues entre LCOA et m/z 36 ( $r = 0,64$ ) et 58 ( $r = 0,61$ ). Ceci est surtout causé par

l'influence des chlorures réfractaires (NaCl) dans nos mesures en Chl, qui a été mise en évidence par les valeurs négative de m/z 35 résultant d'une vaporisation lente aussi bien durant les mesures filtrées que non filtrées (Nuaaman et al., 2015). Néanmoins, m/z 36 ( $\text{HCl}^+$ ) était globalement positif ( $0,03 \pm 0,03$ , chapitre 2 Figure 2.6) confirmant qu'une partie des chlorures détectés n'était pas liée aux sels marins. Dans l'hypothèse où les sels marins domineraient les LCOA, le NaCl expliquerait les fortes contributions des fragments m/z 58 et 60, et l'on aurait donc un maximum au cours des journées marines. Cependant les roses de pollution et graphes NWR du facteur LCOA et des Chl (Figure 3.11) pointent clairement en direction des décharges à ciel ouvert. Bien que de la cuisson effectuée par combustion de charbon ait déjà été identifiée comme source potentielle d'émission de Chl (Ianniello et al., 2011; McCulloch et al., 1999), cette pratique n'a pas été observée dans la région. Cependant, les chlorures peuvent être émis par l'incinération d'ordures ménagères, ces processus émettant des particules poly-chlorés liées à des dibenzo-p-dioxines et dibenzofuranes (PCDD/Fs) et des biphényles poly-chlorés (PCB) qui ont été mesurés dans de nombreuses études (Gullett et al., 2001; Lemieux et al., 2004; Tue et al., 2016; Zhang et al., 2009). La formation de particules chlorées liées à la combustion à hautes températures de sels marins représente une autre source possible pour les Chl mesurés sur le site de M'Bour. Les graphes NWR des Chl (émis localement) et LCOA (à la fois d'origines locale et régionale) indiquent une possible présence de produits organo-chlorés. Les cartes PSCF attribuent aux LCOA deux origines : une première en provenance de l'océan et hypothétiquement liée à des processus de photo-oxydation de dérivés chlorés (Hossaini et al., 2016) et une autre origine associée aux masses d'air transportées au-dessus de Dakar où des émissions similaires et massives associées aux activités de combustion de déchets sont attendues, notamment par la décharge de Mbeubeuss. Cette dernière est la plus grande du Sénégal, elle est située à 25 km au nord-est de Dakar à proximité de la côte et reçoit environ 250 000 tonnes de déchets par an en provenance de la région de Dakar (Cissé, 2012).

Les OOA sont souvent considérés comme des AOS formés par conversion de composés organiques volatils (COV) ou par oxydation photochimique de composés organiques émis par des sources biogéniques (plantes ou algues) et/ou anthropiques. Les températures ainsi que le fort ensoleillement rencontrés dans la région de M'Bour vont avoir tendance à favoriser ces processus et peuvent expliquer la contribution majoritaire des OOA, avec 42% de MO-OOA et 16% de LO-OOA durant la POI-1. Le profil de MO-OOA avec d'intenses pics pour les m/z 18 et 44 ( $f_{44} = 0,36$ ) et un faible rapport 43/44 (0,04), souligne le haut niveau d'oxydation de ce facteur généralement caractéristique de particules âgées. Les m/z 18 et 44 ( $f_{44} = 0,08$ ) et le rapport élevé de 43/44 (1,93) met en évidence une plus faible oxydation des LO-OOA, ces particules étant probablement émises ou formées localement. Ces deux facteurs ne corrèlent que modérément avec des espèces comme les  $\text{NO}_3$  ou  $\text{SO}_4$  ( $r$  de 0,26 à 0,55). En revanche, le graphe NWR du LO-OOA indique clairement l'émission ou la formation locale de ce facteur, avec notamment des sources communes avec le HOA en direction du nord-est. Ceci est appuyé par les pics à 8h, 12h-15h et 20h dans les cycles journaliers des journées continentales et brises de mer. Le MO-OOA représente la fraction plutôt régionale

des OOA, comme le montre son graphe NWR, ainsi que l'absence de variation des cycles journaliers en fonction du type de journées. L'augmentation/diminution avec les levers/couchers de soleil montre l'influence de processus photochimiques rapides sur leur formation (Robinson et al., 2007). Sous certaines conditions lors du transport des particules au-dessus de l'océan, la formation d'AOS peut s'intensifier, par initiation des processus d'oxydation par les atomes de chlore (Hallquist et al., 2009). Ceci se confirme au travers du graphe NWR du MO-OOA, avec des maximums de concentrations attribués à des vents de secteur ouest et au maximum ( $> 0,6 \mu\text{g m}^{-3}$ ) atteints à 15h pour les journées de brises de mer. La carte PSCF semble associer l'origine de ce facteur au passage des masses d'air le long des côtes d'Afrique de l'Ouest (Figure 3.9), où les émissions par les bateaux sont à envisager comme sources majeures possibles d'aérosols organiques.

Flament et al. (2011) ont observés durant la SOP-0 d'AMMA, une influence plus importante des composés organiques dans les  $\text{PM}_2$  lorsque le site se trouvait influencé par des masses d'air d'origine océanique ou côtière. Bien que la source marine ne soit pas exclue, ils attribuent principalement les concentrations en OM aux émissions locales en provenance des villes situées le long des côtes sénégalaises (combustion de bois, activités de cuisson et combustion de feuilles/herbes sèches) plutôt qu'aux feux de biomasse ayant lieu dans la région sahélienne.

En ne considérant que les aérosols de feux de biomasse et de combustion de carburants fossiles comme contributeurs aux mesures d'absorption, Doumbia et al. (2012) ont quant à eux reporté 12% de BB émis par des sources régionales et 88% de BC provenant de la combustion de carburants correspondant à la principale source d'émissions urbaines à Dakar. Les mesures ACSM effectuées à haute résolution temporelle durant notre période d'observation intensive de 3 mois suggèrent au contraire que dans une zone péri-urbaine comme M'Bour les BB émis localement sont négligeables au cours de la transition entre saison sèche et saison humide. En effet, seuls des niveaux de fond ( $f_{60} < 0,3\%$ ) en levoglucosan, qui est un traceur organique de la combustion de biomasse, ont été mesurés durant la POI-1. De plus la majorité des masses d'air arrivant sur le site au niveau de la surface proviennent du nord de M'Bour (Figure 3.8) où peu de feux ont lieu à cette période de l'année (cf. en Annexe 2 Figure A2.1, les cartes du produit MODIS des feux actifs). En raison du vieillissement rapide des BB par oxydation lors de leur transport (Forrister et al., 2015) en plus de l'origine régionale des aérosols organiques secondaires mis en évidence sur le site au travers des MO-OOA (Figure 3.10), nous ne négligeons pas la possibilité que les BB soient préférentiellement sous forme d'aérosols oxydés (MO-OOA). Seules les sources telles que la cuisson domestique, le trafic, ou encore des activités plus locales comme le fumage traditionnel de poisson ou la combustion des déchets ont été identifiées comme des sources anthropiques primaires d'émissions en OM.

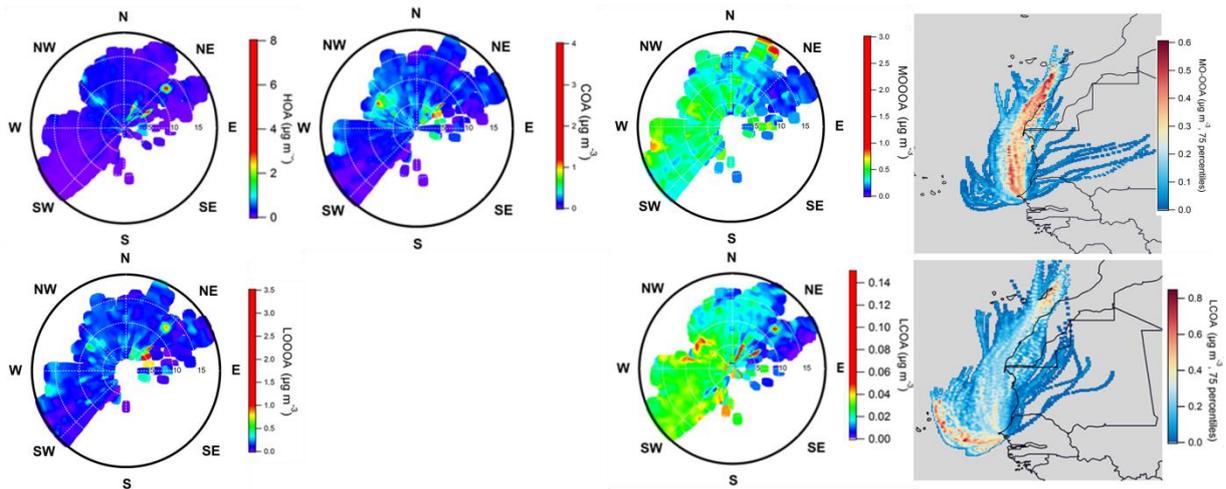


Figure 3.10. Graphes NWR des 5 facteurs PMF identifiés et cartes PSCF associées aux facteurs présentant une origine régionale.

### 3.1.2.3 Origines géographiques des espèces mesurées en surface

Il a précédemment été mentionné que la plupart des vents atteignant M'Bour au cours de la POI-1 provenaient des secteurs nord, attribués à des masses d'air continentales, et ouest, attribués à des masses d'air océaniques. Ces observations sont cohérentes avec les tendances reportées par Kaly et al. (2015) dans son étude climatologique des vents et  $PM_{10}$  mesurés en surface, de 2006 à 2010 à M'Bour. La Figure 3.11 présente les roses de pollutions, les graphes NWR et les cartes PSCF des différentes espèces mesurées dans les  $PM_1$  et  $PM_{10}$ . On rappelle que les roses de pollutions permettent de définir pour chaque espèce des secteurs de vents générant de fortes concentrations, tandis que si aucune direction n'est favorisée, les sources seront plutôt attribuées à une ou plusieurs sources régionales. Les graphes NWR permettent de fournir, par un lissage des concentrations au moyen des vitesses et directions de vents, une idée plus précise des origines locales (plus ou moins proches du centre du graphe) et/ ou régionales (aux extrémités) des espèces. Les cartes PSCF viennent compléter les graphes NWR en renseignant sur les provenances des espèces d'origine régionale au travers des transports de masses d'air sur 48h.

Au premier abord, des origines spatiales communes apparaissent pour certaines espèces, plus particulièrement les OM, une part des BC et Chl (Figure 3.11a-b). Ces trois espèces présentent des maximums de concentrations lorsque le site de M'Bour se trouve influencé par des vents de NE, avec deux sources relativement proches du site, associées à des vents d'environ  $5 \text{ km h}^{-1}$ . Le Chl présente des sources supplémentaires, dont une plus éloignée (associée à des vents de  $11-12 \text{ km h}^{-1}$ ) de secteur NE et une de secteur NO, associée à des vents de  $\sim 8 \text{ km h}^{-1}$ . La proximité de ces sources par rapport au site et le fait qu'elles soient associées à de fortes concentrations en BC et OM, tendent à attribuer ces émissions à des processus de combustion locale. De plus, les directions de transport mises en évidence coïncident avec les pics de concentrations observés le matin et le soir (voir Figure 3.7), ce qui relierait ces émissions aux activités anthropiques locales. Ces résultats combinés avec les

sources locales de LCOA, HOA et COA identifiées précédemment permettent d'attribuer plus spécifiquement ces émissions au trafic, aux activités domestiques comme les activités de cuisson domestique et, dans le cas des Chl et LCOA, à l'incinération des déchets au niveau des décharges à ciel ouvert. Les graphes NWR de BC et  $\text{NO}_3$  suggèrent des influences à la fois locales et régionales pour ces deux composés. Leurs cartes PSCF indiquent que la part régionale pourrait provenir d'émissions anthropiques en provenance de Dakar (~1 million d'habitants dans la ville et ~3 dans la métropole), avec une direction privilégiée de transport en partie maritime, le long de la côte d'Afrique de l'Ouest.

La Figure 3.11(a-b) met en évidence une origine océanique d'une partie des OM (avec des concentrations modérées), mais également des  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$  et  $\text{NH}_4$ . Les vitesses de vents associées sont faibles le long de la côte, et plus élevées pour une direction de transport perpendiculaire à la côte (sud-ouest). Ceci impliquerait un transport ou une formation des particules soufrées au-dessus de l'océan plutôt qu'une émission directe de sulfates par les embruns marins (Ovadnevaite et al., 2012). Comme mentionné précédemment, les émissions de DMS et d'espèces organo-soufrées sous forme gazeuse par les micro-organismes pourraient expliquer les concentrations plus importantes en  $\text{SO}_4$  et OM observées lorsque le site est influencé par des vents d'ouest.

Les concentrations mensuelles en chlorophylle-a sont des produits satellitaires (Ocean biology processing group, 2003) couramment employés pour rendre compte des blooms planctoniques ou de fortes concentrations en algues dans les océans. Celles correspondant aux différents mois de la POI-1 SHADOW sont reportées en Annexe 2 Figure A2.3. Les niveaux de chlorophylle-a supérieurs à  $1 \text{ mg m}^{-3}$  au large des côtes d'Afrique de l'Ouest laissent supposer une présence relativement importante d'organismes microscopiques pouvant contribuer aux émissions d'aérosols biogéniques. Ces émissions seraient une explication possible à l'augmentation des  $\text{SO}_4$ , et des organo-chlorés (LCOA). De plus, ces espèces peuvent également être émises par les activités anthropiques de villes plus distantes comme Dakar, et dont les émissions seraient transportées jusqu'à l'océan puis ramenées sur M'Bour au travers de vents d'ouest, ce qui s'observe au travers des cartes PSCF des  $\text{NO}_3$  et des MO-OOA (Figure 3.10). En revanche, les cartes PSCF des  $\text{SO}_4$  (probablement sous la forme  $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$  au vu de la carte PSCF du  $\text{NH}_4$ ) obtenus à partir des rétro-trajectoires sur 48h (Figure 3.11c) et 120h (Annexe 2, Figure A2.5) tend à leur attribuer une origine majoritairement biogénique. Cette hypothèse est également soulignée par la distinction de leurs origines géographiques par rapport aux cartes PSCF des MO-OOA,  $\text{NO}_3$  et BC, qui sont des espèces résultant davantage des processus de combustion. Des phénomènes similaires ont été reportés à l'issue d'une caractérisation chimique long terme des  $\text{PM}_{10}$  conduite aux îles du Cap Vert (Fomba et al., 2014), ayant montré que les masses d'air marines étaient constituées de 10% de sulfates en moyenne et 3,5% d'OM d'origine biogénique.

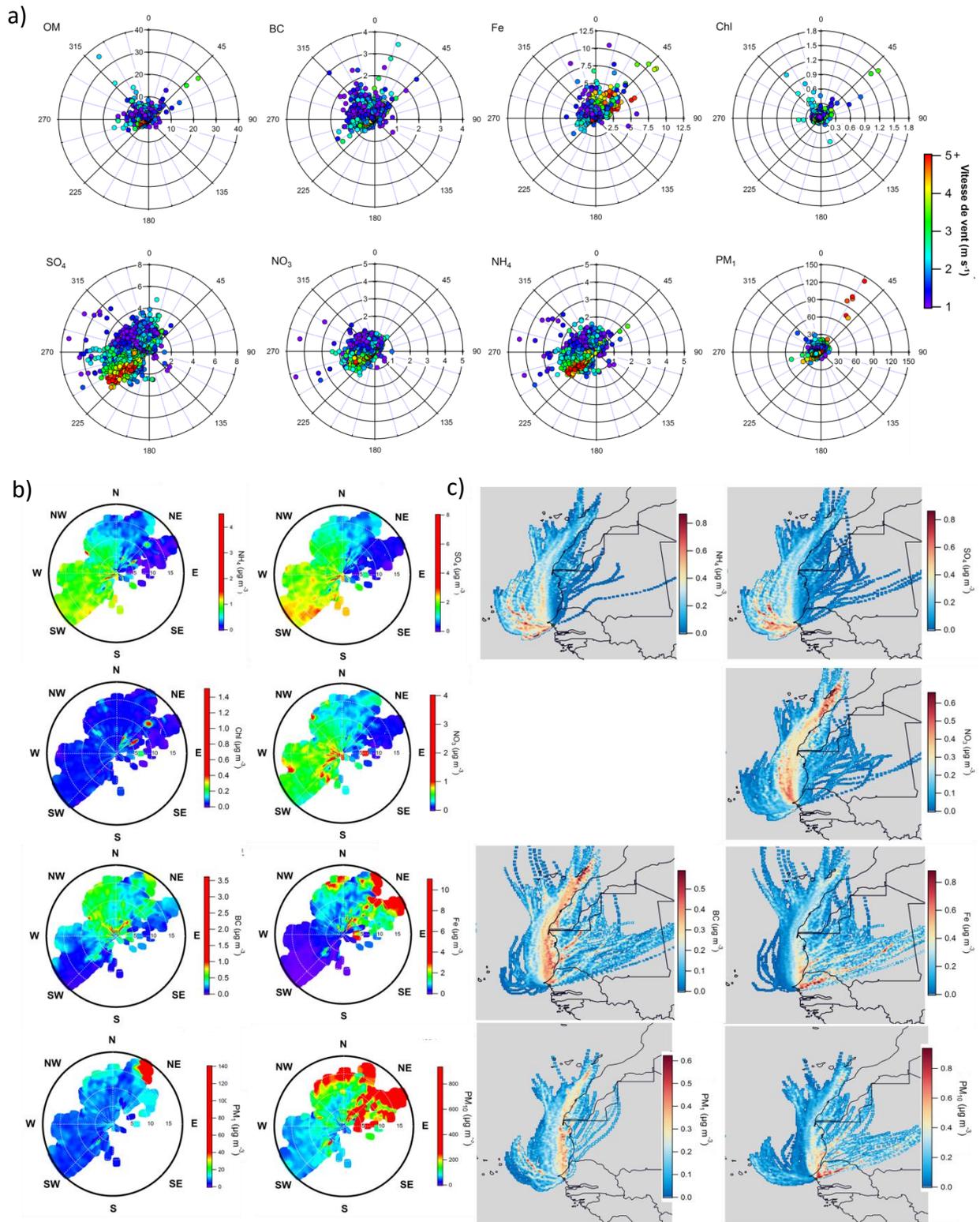


Figure 3.11 (a) Roses de pollution des différentes espèces identifiées et (b) graphes NWR et (c) cartes PSCF associés aux espèces présentant une origine régionale durant la POI-1.

Au regard des graphes NWR du Fe, des PM<sub>1</sub>, PM<sub>10</sub> ainsi qu'une part des OOA, une origine régionale de ces espèces est clairement constatée, avec des concentrations maximales liées à des masses d'air en provenance du NE et transportées jusqu'au site par des vents dont la vitesse dépasse 20 km h<sup>-1</sup>. La rose de pollutions des PM<sub>1</sub> présente des maximums dans la

même direction avec des concentrations supérieures à  $60 \mu\text{g m}^{-3}$ , correspondant aux périodes de tempêtes de poussières qui ont lieu vers fin mars et début avril. Les cartes PSCF de ces espèces mettent clairement en évidence une source de poussières sahariennes située au NE du site, cet apport de MD par des vents de secteurs nord et nord-est ayant déjà été mis en évidence durant AMMA par Flament et al. (2011). Cependant le graphe NWR du Fer indique des zones-sources potentielles plus proches du site, avec des niveaux de concentrations en Fer supérieurs à  $2 \mu\text{g m}^{-3}$  en direction du NE, ce qui laisse à penser qu'une part du Fe – et donc des MD – aurait une origine plutôt locale que l'on peut attribuer à une resuspension des poussières causée par le trafic. Il est important de noter qu'à nouveau le Fer semble montrer davantage de similitudes avec les origines des  $\text{PM}_{10}$ , dominés par les MD, alors que les  $\text{PM}_1$  sont plutôt dominés par les NR.

#### ***3.1.2.4 Conclusion sur les origines géographiques des espèces mesurées en surface***

Les premières informations sur les origines des espèces mesurées à M'Bour sont obtenues par les clusters formés par regroupement des rétro-trajectoires sur 48h. Ces dernières mettent clairement en évidence 3 couloirs de transport favorisés par les masses d'air arrivant sur le site en surface, une minorité purement continentale, une nette majorité d'entre elles longeant les côtes sénégalaises et mauritaniennes et enfin un couloir purement océanique. Seuls les journées continentales et brise de mer présentent respectivement un et deux clusters purement continentaux. Les événements de MD associant de fortes concentrations en Fer ont été observés au cours de ce type de journée, confirmant l'influence de la source saharienne de MD sur le site. Le cluster purement océanique n'est lui rencontré que pour les journées marines, soulignant l'influence d'aérosols marins sur le site. Le dernier cluster majoritaire est lui rencontré pour les trois types de journée, cependant le fait que la trajectoire moyenne combine passage au-dessus de l'océan et de Dakar avant son arrivée sur le site laisse supposer un mélange potentiel entre composés naturels et anthropiques.

Les  $\text{SO}_4$  ainsi qu'une partie des LCOA mesurés en plus fortes concentrations lors des journées marines présentent des origines clairement océaniques, les graphes NWR et cartes PSCF pointant en direction d'émissions par les micro-organismes à l'ouest des côtes sénégalaises.

Les OM, et notamment les HOA, COA, LO-OOA et la part plus locale des LCOA, sont attribuées à de la combustion anthropique locale, avec des émissions par les véhicules en provenance de M'Bour (NE) avec les HOA et BC généralement produits lors de la combustion de carburants fossiles. Ces transports engendrent également une resuspension des MD déposées sur les routes et observables au travers du Fe dans la fraction submicronique. Les activités de cuisson domestique, mises en évidence par les COA, proviennent principalement du NO du site et pointent en direction du quartier de Saly où de nombreux restaurants sont implantés.

Enfin des sources spécifiques ont été mises en évidence par un nouveau profil type d'organique, le LCOA, ces sources d'émissions auxquels sont également associés une part des HOA et LO-OOA pointent en direction des décharges à ciel ouvert, au sein desquels la combustion de déchets plastiques entraîne l'émission d'organo-chlorés. Notons que le fumage de poissons représente une seconde source à l'origine de ce type d'espèces.

## 3.2 Propriétés optiques des aérosols

### 3.2.1 In situ

La Figure 3.12a présente les séries temporelles journalières des mesures en surface de coefficients de diffusion dans les  $PM_{10}$  et de coefficients absorption dans les  $PM_{1}$ , ainsi que les exposants d'Ångström associés.

Notons d'abord que les valeurs moyennes des coefficients de diffusion et d'absorption obtenues sur l'ensemble de la POI-1 sont respectivement de  $134$  et  $10 \text{ Mm}^{-1}$ , avec un SAE moyen de  $-0,12$  et un AAE moyen de  $1,32$ . La valeur moyenne d'AAE à M'Bour est clairement en dessous des valeurs d'AAE reportées pour les poussières sahariennes (voir Tableau 2.7 - Chapitre 2), ce qui suggère l'influence d'un mélange de composés absorbants.

Ces valeurs sont en revanche du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les  $PM_{1}$  sur le Pic de Manora dans le centre de la région indienne de l'Himalaya durant la période de pré-mousson, période sous influence de poussières désertiques (Dumka et al., 2015). D'un autre côté, le SAE mesuré dans les  $PM_{10}$  est lui typique de la présence de contenus élevés en MD pour la région. Des valeurs de SAE ( $PM_{10}$ ) entre  $-0,14$  et  $-0,10$  ont par exemple été mesurées à Tinfou (Maroc) durant la campagne SAMUM, pour de fortes concentrations en poussières minérales (Schladitz et al., 2009). En revanche, la valeur moyenne du coefficient de diffusion ( $229 \text{ Mm}^{-1}$  dans les  $PM_{10}$ ) est presque deux fois inférieure à celle mesurée par Dumka et al. (2015). Cette différence laisse supposer des contenus moins importants en particules diffusantes dans les  $PM_{10}$  sur notre site, probablement causé par des niveaux plus faibles en MD.

Les séries temporelles de la POI-1 présentées Figure 20a mettent en évidence l'impact des tempêtes de poussières désertiques sur les propriétés optiques mesurées au niveau du sol et cela indépendamment de la fraction de taille considérée. En effet, les plus fortes valeurs ont été mesurées entre le 29 mars et le 1<sup>er</sup> avril avec des moyennes journalières allant jusqu'à  $400 \text{ Mm}^{-1}$  pour les coefficients de diffusion et jusqu'à  $40 \text{ Mm}^{-1}$  pour les coefficients d'absorption. Le SAE atteint en parallèle son minimum avec une valeur de  $-0,53$ , largement inférieure à la valeur moyenne sur la POI-1 ( $-0,12$ ), de telles valeurs indiquent une domination de la diffusion par des aérosols du mode grossier. L'AAE atteint au cours de ces mêmes journées son maximum, avec une valeur de  $2,5$ . Dans leur étude, Ealo et al. (2016) reportent un AAE de  $1,3$  à  $2,5$  lors de l'influence de MD dans les  $PM_{10}$  mesurés au nord de Barcelone. Bergstrom et al. (2007) ont mesuré à Porto Rico (pour l'ensemble des particules en suspension) un AAE de  $2,3$  pour des MD en provenance d'Afrique du Nord durant la

campagne PRIDE (2002). Au vue de ces valeurs d'AAE, notre moyenne journalière de 2,5, nettement supérieure à l'AAE généralement attribué à des BC issus de la combustion de carburants fossiles, rend compte de l'impact des MD (par l'intermédiaire du Fer) sur les mesures d'absorption, y compris dans les  $PM_{10}$ . L'évènement de resuspension de poussières du 10-11 avril est également observable à l'échelle journalière même s'il se révèle bien moins intense. Le site de M'Bour se trouvant principalement sous influence océanique (journées de types marines) après le 26 avril, les valeurs d'absorption sont globalement plus faibles lors de cette période de transition vers la mousson car moins influencées par les MD comme le montre la Figure 3.3.

Les profils journaliers d'absorption et de diffusion de la Figure 3.12b ont en commun un pic intense à 8h ( $20 \text{ Mm}^{-1}$ ) lorsqu'on ne considère que le début de la POI-1 (période avec mesures néphélogométriques), celui-ci étant moins prononcé au cours de la seconde moitié de la POI-1, ce qui pourrait s'expliquer par une diminution de l'apport en particules absorbantes en début de journée lorsque le site est sous influence océanique. La diffusion dans les  $PM_{10}$  est plus élevée au cours de la journée et reste minimale entre 20h et 6h ( $\pm 120 \text{ Mm}^{-1}$ ), plage horaire durant laquelle les vitesses de vents sont les plus faibles, et les concentrations en  $PM_{10}$  diminuent (Figure 3.7). De tels profils journaliers ont été également observés en Europe, et sont caractéristiques de sites urbains influencés par des activités humaines le matin et le soir, par exemple à Grenade (Lyamani et al., 2008), où des pics intenses sont observés autour de 8h-9h et plus modérément le soir entre 19 et 21h. On notera que nos valeurs de coefficients de diffusion sont davantage impactées par la présence de MD, avec des minima/maxima supérieurs à ceux du site espagnol (120/180 contre 60/160  $\text{Mm}^{-1}$ ). Le profil journalier de l'AAE est particulier, caractérisé par une augmentation à partir de 9h, puis un maximum de 1,65 atteint en milieu de journée et une décroissance jusqu'à une valeur de 1,4 en fin de journée. Ce comportement peut s'expliquer par une variation des proportions en Fe et BC, avec des niveaux faibles en Fer et plus élevés en BC, au cours du pic matinal. A l'opposé, les BC ont tendance à diminuer au cours de la journée, à l'exception des pics de 12 et 20h, alors que le Fer augmente tout au long de la journée, du fait des vents plus forts qui entraînent le soulèvement de poussières locales.

La Figure 3.12b montre que le SAE mesuré dans les  $PM_{10}$  reste globalement négatif, ce qui confirme que le coefficient de diffusion en surface dans les  $PM_{10}$  est dominé par les propriétés diffusantes des MD. On notera toutefois des variations tout au long de la journée avec des pics à 8h, 15h et 21h traduisant un changement dans la distribution en taille, qui pourrait trouver son origine dans une augmentation de la fraction en particules fines liée aux émissions anthropiques ou à leur retour durant les phénomènes de brise de mer. On remarquera que le profil journalier de SAE est relativement proche de celui des  $PM_{10}$  pour les jours sous influence continentale et de brise de mer (Figure 3.7). Les mesures de diffusion ayant fonctionné jusqu'au 26 avril seulement, période largement sous influence continentale, elles demeurent principalement influencées par les propriétés des MD qui dominant la fraction grossière.

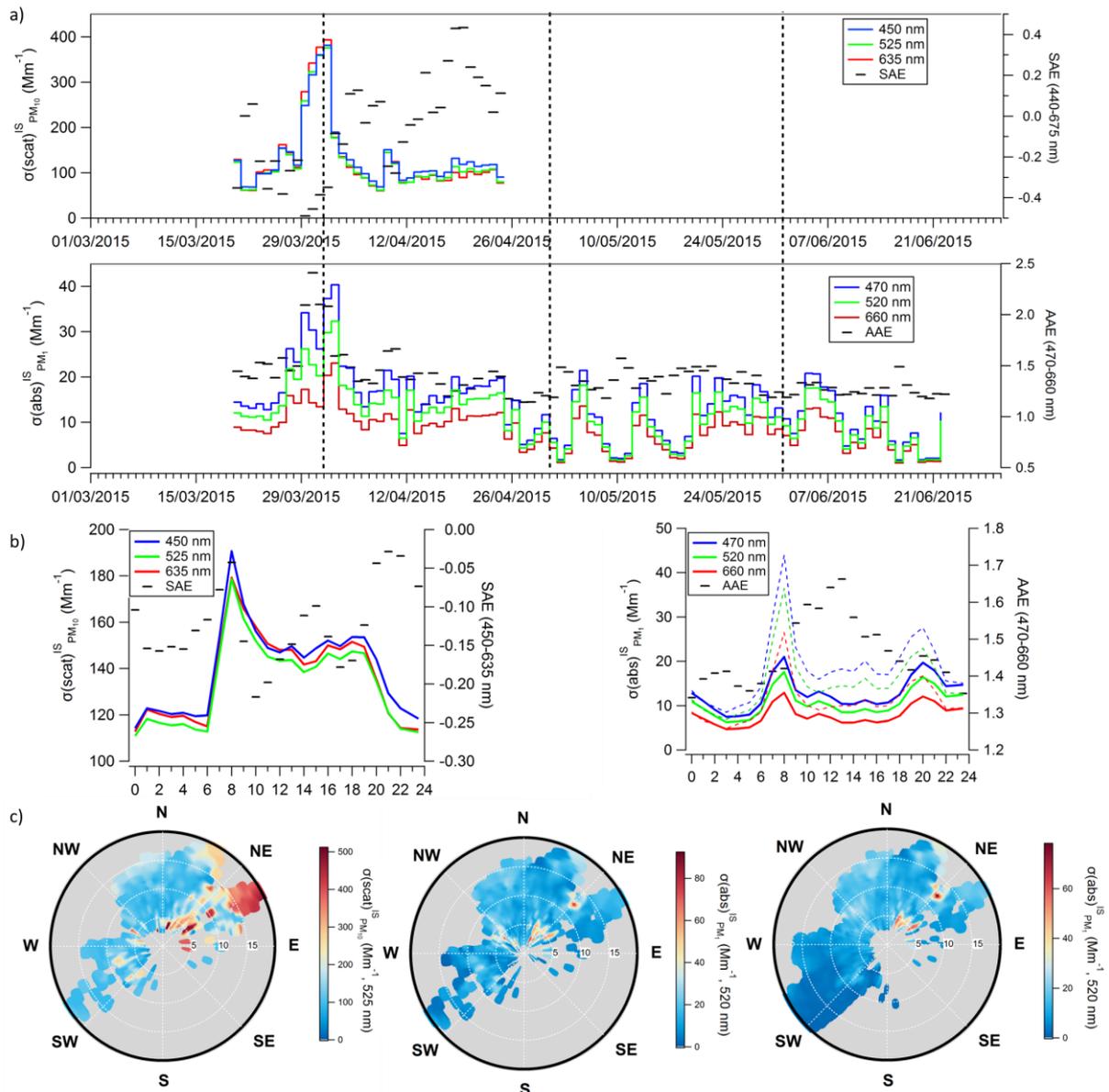


Figure 3.12 (a) Séries temporelles journalières des mesures in situ en surface de (haut) coefficients de diffusion et SAE associés dans les  $\text{PM}_{10}$  et (bas) coefficients d'absorption et AAE associés dans les  $\text{PM}_1$ , (b) Profils journaliers associés avec en pointillés les profils d'absorption correspondant à la période où ont eu lieu les mesures de diffusion et (c) graphe NWR des grandeurs extensives avec de gauche à droite, le coefficient d'extinction dans les  $\text{PM}_{10}$ , le coefficient d'absorption coïncidant avec les mesures du coefficient de diffusion, et le coefficient d'absorption dans les  $\text{PM}_1$  sur l'ensemble de la POI-2.

Les graphes NWR (Figure 3.12c) de ces deux grandeurs extensives mettent en évidence une majorité de sources localisées au Nord-Est de M'Bour. Les coefficients de diffusion des  $\text{PM}_{10}$  associent des sources à la fois locales et régionales aux particules diffusantes. Les sources possibles d'émissions de ce type de particules autour du site sont : la région saharienne avec des émissions fréquentes de MD et l'Océan Atlantique avec l'émission de SS. Or, les coefficients de diffusion les plus intenses, associés à des vents de plus de  $20 \text{ km h}^{-1}$ , pointent clairement en direction du Sahara, faisant des MD les principaux responsables de la diffusion mesurée en surface dans les  $\text{PM}_{10}$  à M'Bour. D'un autre côté les maxima de coefficients d'absorption ( $\text{PM}_1$ ) semblent être principalement liés à des sources locales, avec des

composés absorbants principalement émis au nord-est du site tout au long de la POI-1. Ces sources, mises en évidence dans la section 3.1.2, sont liées aux activités humaines de combustion et de resuspension des MD par le trafic automobile. Notons qu'une source locale plus ponctuelle (mars-avril) est observée au nord-ouest du site pour des vitesses de vents inférieures à  $5 \text{ km h}^{-1}$ , mettant en avant l'impact des émissions anthropiques en provenance du quartier de Saly sur les niveaux d'absorption mesurés à M'Bour sur les deux premiers mois de la POI-1.

## 3.2.2 Télédétection

### 3.2.2.1 Lidar

A M'Bour sur l'ensemble de la POI-1, la valeur moyenne d'extinction (à 532 nm) mesurée à 300 m d'altitude au moyen du Lidar Cimel est de  $0,27 (\pm 0,16) \text{ km}^{-1}$ . Cette valeur est représentative de fortes charges en aérosols au niveau de la surface. Nos valeurs sont légèrement supérieures à celle de  $0,21 \text{ km}^{-1}$  obtenue en surface (par extrapolation du signal corrigé de l'altitude) à M'Bour au printemps et en été (Mortier et al., 2016). Les valeurs de coefficients d'extinction les plus importantes en surface sont généralement rencontrées en été, cette augmentation saisonnière étant liée à un transport de SS à basse altitude.

Les profils Lidar moyens et médians d'extinction (en  $\text{km}^{-1}$ ) mensuels mesurés durant la POI-1 sont présentés Figure 3.13. Ces profils mettent en évidence la distribution verticale de l'ensemble des aérosols depuis 0,3 km jusqu'à une altitude de 6 km. En mars, la couche d'aérosols s'étend de la surface – où le maximum d'extinction de  $0,20 \text{ km}^{-1}$  est atteint – jusqu'à 3 km où, après une décroissance relativement constante, l'extinction atteint  $0,02 \text{ km}^{-1}$ . En avril, on observe une double couche, avec la première, proche de la surface, dont l'extinction autour de 500m atteint  $\sim 0,23 \text{ km}^{-1}$  et la seconde légèrement au-dessus d'un kilomètre s'étendant jusqu'à 4,8 km d'altitude ( $0,02 \text{ km}^{-1}$ ). Mars et avril correspondant à la fin de la saison sèche, les aérosols mesurés en dessous de 3 km d'altitude durant cette période sont plutôt associés à des MD. Le transport de ces derniers étant limité, à plus haute altitude, par des vents contraires en provenance de l'ouest (océaniques), comme cela a pu être mis en évidence par Chiapello et al. (1995) aux îles du Cap Vert. Cette saisonnalité de l'altitude du transport des MD a notamment été confirmée par l'étude menée en Afrique de l'Ouest de 2007 et 2013 par Senghor et al. (2017), au moyen des profils verticaux du lidar CALIOP embarqué sur le satellite CALIPSO. Les auteurs montrent en effet que le transport des MD, de mars à mai, s'effectue depuis la surface jusqu'à 4 km d'altitude (entre les latitudes de 12 et 21° N et à la longitude de 20° O). L'étude de Léon et al. (2009) menée à M'Bour pour les mois d'avril 2006 à 2008, reporte également des couches de MD allant jusqu'à 5 km. Toutefois, une étude climatologique des profils Lidar aérosols à M'Bour de 2003 à 2014 a souligné qu'au printemps et en été l'augmentation de l'extinction en surface jusqu'à 3 km est attribuée au transport d'aérosols marins en surface, qui vient s'ajouter à celui des MD qui a lieu jusqu'à 3 km d'altitude (Mortier et al., 2016). Il apparaît donc possible

que la couche située entre 1 et 4 km, en avril, puisse être le résultat d'un mélange entre MD et aérosols marins.

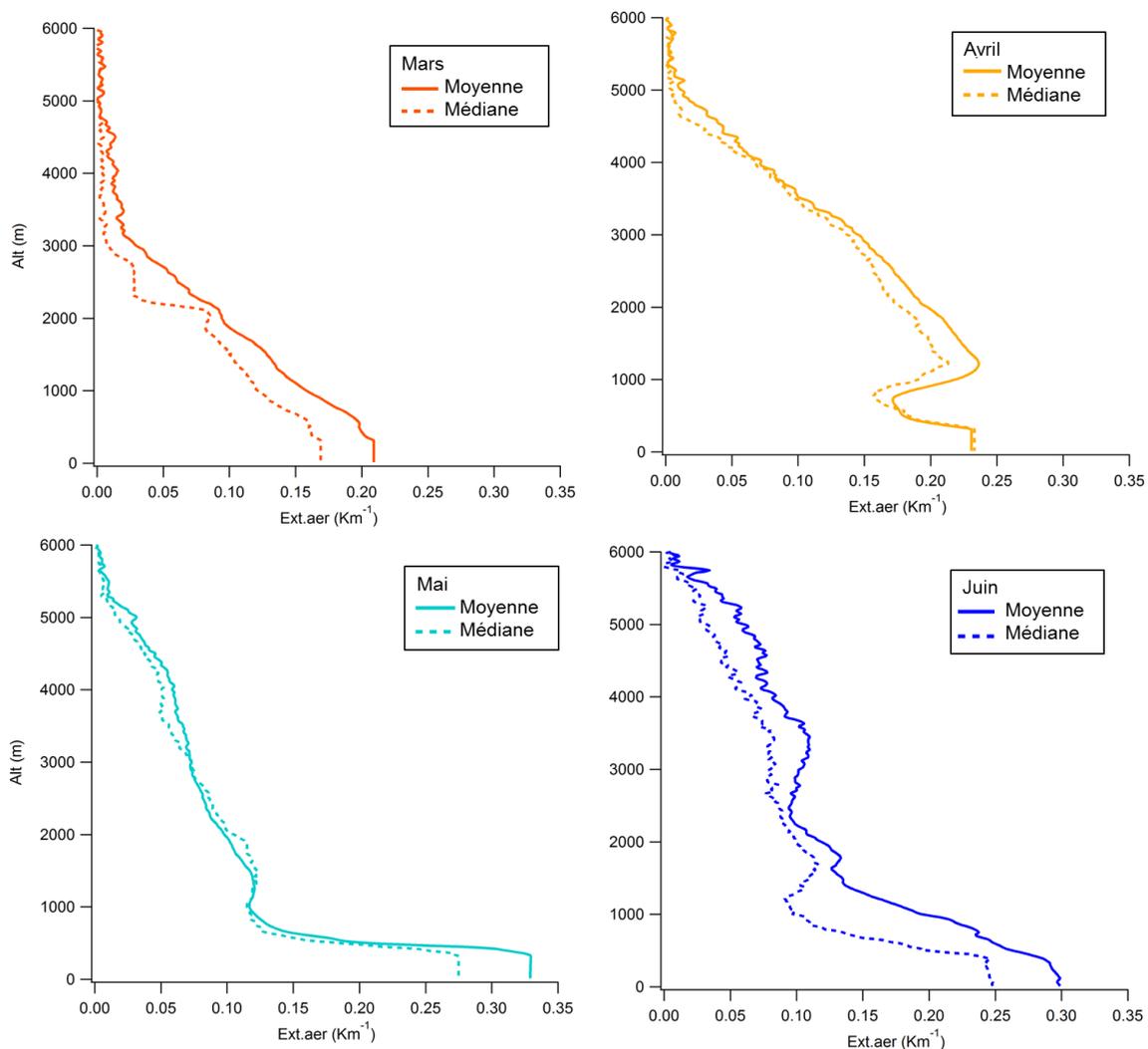


Figure 3.13. Profils Lidar mensuels moyens (trait plein) et médians (pointillés) des coefficients d'extinctions des aérosols exprimés en  $\text{km}^{-1}$  de 0,3 à 6 km d'altitude au cours de la POI-1 à la longueur d'onde de 532 nm.

Durant les mois de mai et juin, les profils Lidar indiquent la présence d'aérosols principalement au niveau de la surface avec des coefficients d'extinction moyens compris entre  $0,30$  et  $0,35 \text{ km}^{-1}$ , qui décroissent rapidement jusqu'à  $1-1,5 \text{ km}$  où l'extinction atteint des valeurs d'environ  $0,10 \text{ km}^{-1}$ . On notera que même au-dessus de  $4-5 \text{ km}$  les valeurs d'extinction restent supérieures à  $0,05 \text{ km}^{-1}$  soulignant des niveaux globalement plus élevés sur l'ensemble de la colonne.

Les masses d'air atteignant le site en surface au cours de ces deux mois proviennent soit purement du secteur océanique ou ont séjourné durant une majeure partie de leur transport au-dessus de l'océan (voir clusters des journées de type marine (Figure 3.8)). Ces masses d'air sont susceptibles d'amener davantage de sels marins (principalement dans la fraction grossière) au niveau du sol. En été, le transport de masses d'air en provenance du continent s'effectue au-dessus de la couche limite, ou dans notre cas, au-dessus de la

couche en surface. Ces masses d'air chargées en MD sont transportées au sein d'une couche communément appelée couche d'air saharienne, ce phénomène saisonnier ayant été mis en évidence à M'Bour par Léon et al. (2009). Du fait que les SS sont des particules majoritairement supermicroniques (Clarke et al., 2003; Li-Jones and Prospero, 1998; Pérez et al., 2008), cette dynamique au niveau de la surface pourrait partiellement expliquer les faibles niveaux en indéterminés mesurés en surface en juin dans les  $PM_{10}$  (cf. histogramme des moyennes mensuelles, Chapitre 4 Figure 4.1). Les profils Lidar ne montrent pas de couche d'aérosols en altitude, cela ne permet cependant pas de discriminer la présence d'aérosols de BB généralement transportés en altitude de façon plus ponctuelle. Toutefois, notre période de mesures se situant à la transition entre saisons sèche et humide, et d'après les mesures du Lidar-LILAS (Veselovskii et al., 2016), les analyses par microscopie électronique des filtres (en surface et en altitude) (Unga, 2017) et les mesures photométriques (PLASMA) aéroportées, aucun évènement de BB n'a été détecté durant la POI-1.

### 3.2.2.2 Mesures photométriques

En terme d'épaisseur optique en aérosol (AOT), la POI-1 présente une valeur moyenne journalière de 0,69 (0,18 - 2,83) à 440 nm associée à un exposant d'Ångström moyen de 0,15 (0,04-0,44) ; ces valeurs indiquent qu'à cette période de l'année la colonne atmosphérique est majoritairement sous l'influence de particules grossières. La Figure 3.14 montre que l'AOT varie mensuellement de 0,49 (en mars) à un maximum de 0,79 (en avril) soulignant des contenus élevés en particules au cours des 4 mois de campagne. Les mêmes tendances sont observées pour l'AOT du mode fin (à 440 nm), avec un minimum en mars de 0,12 et un maximum en avril de 0,25, signifiant que l'augmentation de la charge en aérosols est liée à une augmentation des deux modes. La décroissance des moyennes mensuelles de l'AE observée de mars (AE de 0,26) à juin (AE de 0,08) est très probablement causée par une augmentation de la fraction grossière en aérosols (MD et éventuellement SS). Nos valeurs d'AOT mensuelles ainsi que sur l'ensemble de la POI-1 sont supérieures à la valeur mensuelle maximale généralement observée en juin à M'Bour avec une moyenne de 2003 à 2014 de 0,57, elles sont également supérieures à celles mesurées au printemps (0,48) ou en été (0,57) (Mortier et al., 2016).

Afin de mieux comprendre ces variations mensuelles, les moyennes journalières de l'AOT et de l'AE sont présentées dans la Figure 3.14b. Globalement, et cela même pour les mois de mars et mai dont les valeurs mensuelles sont les plus basses, elles montrent qu'une grande majorité des journées de la POI-1 offrent des niveaux en AOT supérieurs à 0,3 ainsi que des AE inférieurs à 0,5 ; confirmant les fortes charges en aérosols grossiers à l'échelle journalière. On constate que les jours associant de fortes valeurs d'AOT ( $> 1$ ) et de faibles valeurs d'AE ( $< 0,2$ ) sont surtout rencontrés durant les mois d'avril et de juin avec respectivement 7 et 4 jours. Il est important de noter qu'un évènement intense de MD est mesuré sur la colonne le 15 juin avec un AOT de 3,25 et un AE de -0,01. Le fait que de telles variations ne soient mesurées dans aucune des fractions en surface pourrait signifier que ces

charges en aérosols seraient davantage réparties sur la colonne qu'au niveau du sol. En revanche, les évènements de MD du 29 mars au 01 avril et autour du 10 avril, avec des AOT respectifs de 0,9 et 1,55, ont un impact en surface avec des mesures de  $PM_{10}$  allant de 430 à 507  $\mu\text{g m}^{-3}$  lors du premier évènement, et des niveaux en  $PM_1$  atteignant 42,4  $\mu\text{g m}^{-3}$  au cours du second. De même, des concentrations importantes mesurées en surface ne sont pas nécessairement associées à de fortes valeurs sur la colonne, c'est par exemple le cas des 21-22 mai, où des valeurs journalières de 174-175  $\mu\text{g m}^{-3}$  sont atteintes dans les  $PM_{10}$  alors que l'AOT demeure à un niveau moyen (0,69-0,62). Ces différences entre mesures en surface et mesures de télédétections seront approfondies dans le Chapitre 5.

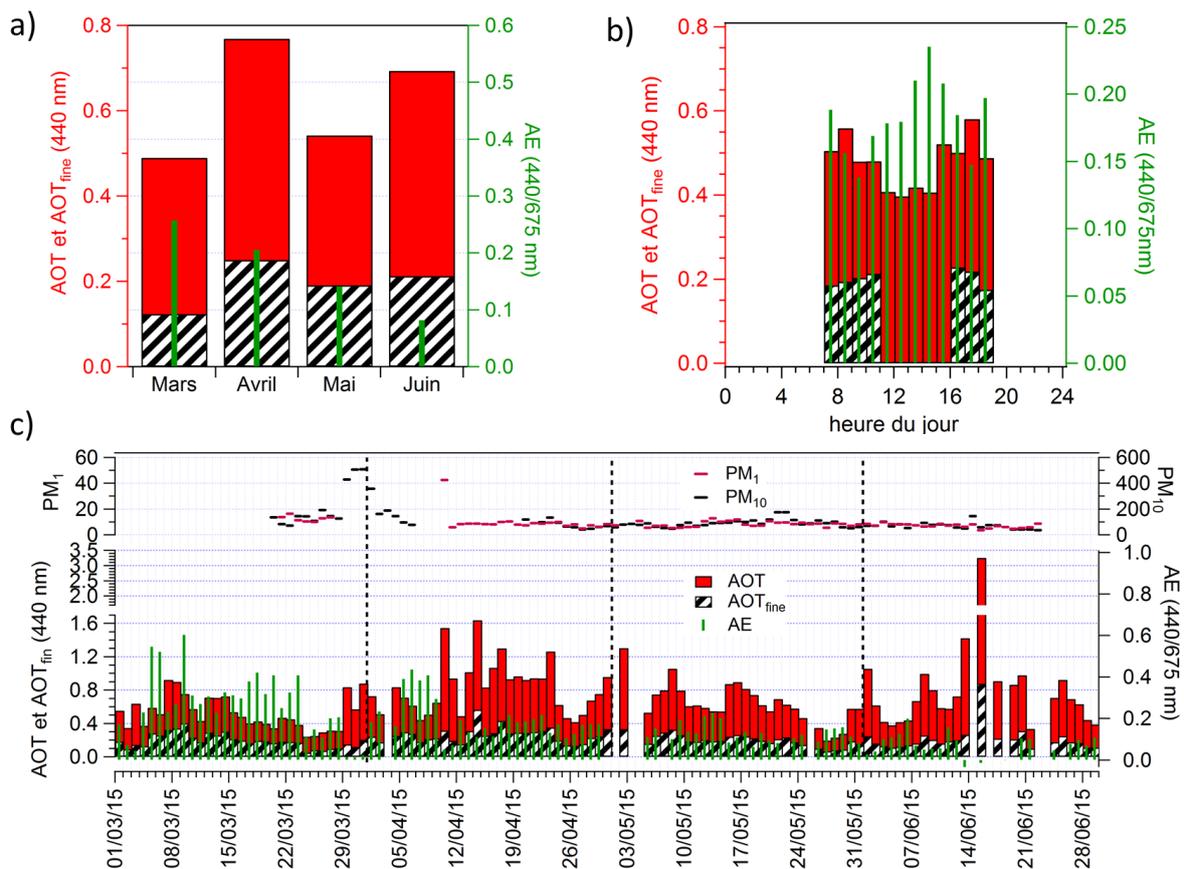


Figure 3.14 (a) Moyennes mensuelles, (b) profils journaliers des AOT total et du mode fin à 440 nm et de l'AE entre 440 et 675 nm mesurés à partir des données AERONET et (c) moyennes journalières des AOT total et du mode fin à 440 nm et de l'AE entre 440 et 675 nm en plus de celles des  $PM_1$  et  $PM_{10}$  mesurées en surface durant la POI-1.

Au regard du profil journalier de la charge en aérosols – limité par les heures d'ensoleillement des mesures passives – seules de faibles variations ont lieu entre 7h et 18h, la différence entre la valeur maximale et minimale d'AOT étant de 0,18. On note toutefois la présence de deux pics, le premier à 8h (0,56) et le second à 17h (0,58). Le pic de 17h coïncidant avec l'AE le plus faible (0,15) nous indique que l'augmentation de la charge en aérosols à cette heure pourrait être liée à un apport d'aérosols du mode grossier dans la colonne atmosphérique. Les charges les plus faibles sont rencontrées entre 11h et 14h, avec

des valeurs d'AOT autour de 0,40. On remarquera également que les maximums d'AE ( $> 0,20$ ) ont lieu entre 13h et 15h, mettant en évidence une variation de la distribution en taille vers des particules plus fines. Mortier et al. (2016) reporte, à M'Bour, une tendance journalière relativement similaire, avec des pics en début et fin de journée. La seule différence est observée pour le pic du soir qui apparaît à 19h, ce qui peut s'expliquer par le fait que nos mesures soient moyennées sur 3 mois alors que son étude se base sur un jeu de données de plusieurs années. Ceci rend compte d'une possible saisonnalité des variations journalières de l'AOT.

Les distributions en taille présentées dans la Figure 3.15, ainsi que les valeurs mensuelles des ratios entre concentrations volumiques du mode grossier et du mode fin ( $V_c/V_f$ ) de 14 à 18 entre mars et juin, soulignent à nouveau la domination du mode grossier tout au long de la période. On distingue des distributions moyennes bimodales avec des aérosols dont les rayons sont centrés autour de  $\sim 0,10$  et  $2,2 \mu\text{m}$ . Cette distribution est cohérente avec les observations faites par Mortier et al. (2016), au printemps et en été, avec une distribution bimodale autour de  $0,1$  pour le mode fin et de  $1,7 \mu\text{m}$  pour le mode grossier. Un mode intermédiaire, centré autour de  $0,6 \mu\text{m}$ , semble légèrement se détacher du mode grossier. Une distribution dans ce cas trimodale, bien que rare, a déjà été reportée à Ilorin (Niger) par Eck et al. (2010) pour des cas de MD et de mélange, il suggère cependant une attribution de ce mode à des sources rares en MD de taille moyenne en provenance du sud du Sahara.

La distribution volumique des particules montre des niveaux faibles du mode fin, ce dernier est particulièrement faible en mai et juin avec une diminution de 39% par rapport à mars-avril ; confortant les valeurs mensuelles d'AE plus élevées mesurées sur les deux premiers mois de la POI-1 (Figure 3.14a). Ceci nous indique que la contribution des particules fines sur la colonne atmosphérique est relativement faible tout au long de la période. Pour les aérosols du mode grossier, leurs intensités sont maximales en avril ( $0,45 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ ) et juin ( $0,42 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ ) et minimales en mars et mai ( $0,24-0,29 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ ). On notera que ces tendances du mode grossier sont similaires à celles de l'AOT (Figure 3.14a) et confirment l'attribution des fortes charges en aérosols à des particules du mode grossier.

Les valeurs mensuelles de SSA de la Figure 3.15c, avec des moyennes supérieures à 0,9 sur l'ensemble de la POI-1, traduisent surtout la présence d'aérosols diffusants. La dépendance spectrale, plus marquée dans les courtes longueurs d'onde, nous renseigne également sur la taille importante de ces particules. La dépendance spectrale des SSA que l'on observe à M'Bour est similaire au profil de SSA typique des MD en provenance des îles du Cap Vert (Dubovik et al., 2002) avec une absorption dans les courtes longueurs d'onde causée par les oxydes de Fer contenus dans les MD (Bergstrom et al., 2007; Lafon et al., 2006). La POI-1 serait donc principalement dominée par des MD au niveau de la colonne. Les spectres du SSA situés entre 0,92 (à 440 nm) et 0,98 (à 875 et 1020 nm) en avril et juin corroborent l'hypothèse que ces mois sont principalement influencés par des MD. Le mois de mars offre une dépendance spectrale similaire à avril et juin, en revanche ses valeurs de

SSA sont légèrement plus faibles (0,91 à 440 nm ; 0,96 à 1020 nm), ce qui pourrait suggérer la présence de MD mélangées à des particules plus absorbantes. Les valeurs maximales de SSA sont obtenues en mai avec 0,94 à 440 nm et 0,98 entre 675 et 1020 nm. Cette dépendance spectrale plus modérée traduit la présence de particules plus diffusantes que l'on peut expliquer soit par une diminution en composés absorbants soit par un mélange de MD avec des particules diffusantes telles que les SS (Dubovik et al., 2002).

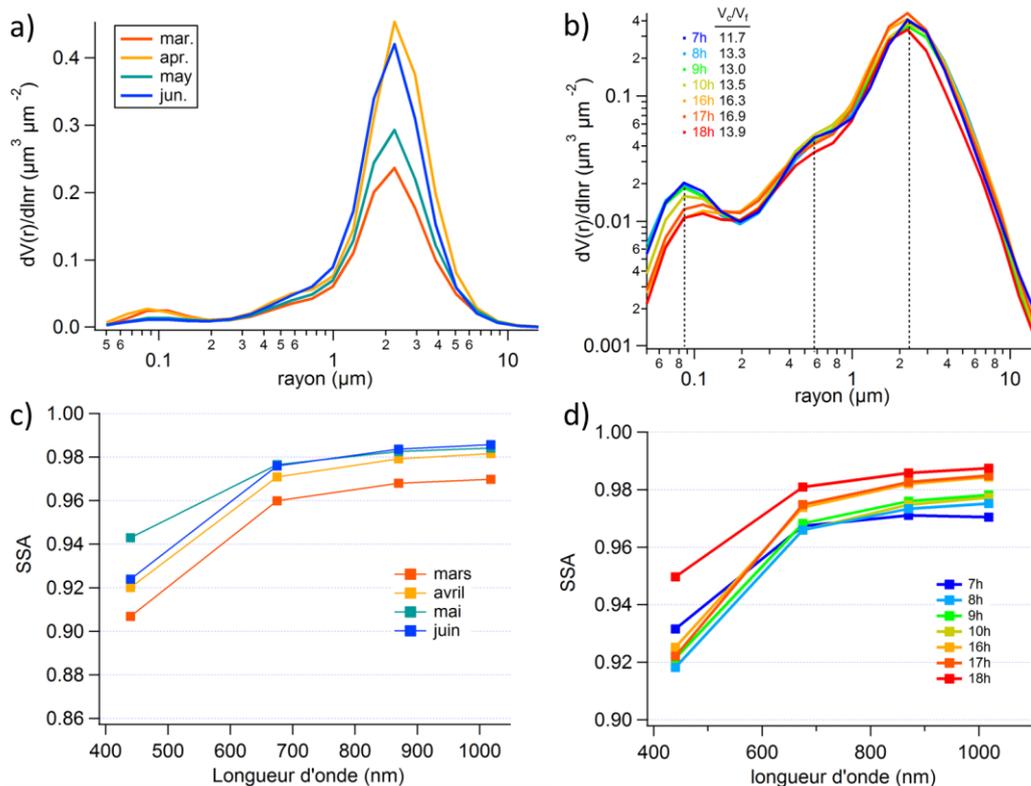


Figure 3.15. (a) Moyennes mensuelles et (b) horaires des distributions en taille volumiques des particules et (c) moyennes mensuelles et (d) horaires de la dépendance spectrale du SSA mesurée au cours de la POI-1 à partir des données AERONET.

Les profils horaires de la distribution en taille et de la dépendance spectrale du SSA ont été tracés Figure 3.15 (b et d) en plus des rapports de  $V_c/V_f$ , afin de mieux appréhender la nature des particules influençant le site au cours de la journée. Il a ainsi été mis en évidence que la distribution en taille varie avec une diminution progressive du mode fin de 7h et 18h (de  $0,02$  à  $0,01 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ ). L'intensité du mode grossier est quant à elle plus variable, son minimum étant atteint à 18h alors que son maximum est atteint une heure avant ( $0,45 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ ) et s'accompagne d'un rapport  $V_c/V_f$  de 16,9 (max). Ceci vient confirmer l'hypothèse faite précédemment, à savoir que le pic en AOT de 17h (Figure 3.14b) est causé par un apport en particules grossières. Des intensités élevées sont également observées à 7h-8h ( $0,41$ - $0,38 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ ), coïncidant avec le pic matinal d'AOT, ce qui souligne l'influence des particules grossières sur les variations d'AOT aussi bien à l'échelle journalière que mensuelle.

Les variations journalières du SSA dénotent, par leurs dépendances spectrales marquées à 440 nm (0,92-0,95 contre 0,97-0,99 entre 670 et 1020 nm), de l'influence constante et forte des MD tout au long de la journée. Le SSA de 18h présente une dépendance spectrale plus faible ainsi qu'un SSA à 440 nm de 0,95, ce qui traduit une diminution des composés à l'origine de cette dépendance spectrale que l'on pourrait imputer à une diminution de la charge en MD. Cela justifierait, dans le même temps, les faibles volumes du mode grossier observés sur la colonne en fin de journée (Figure 3.15b). Les heures où la dépendance spectrale du SSA est la plus marquée et de ce fait fortement influencée par les MD sont : 16h et 17h. Nous avons déterminé précédemment que le pic de 17h était associé à une forte charge en aérosols par son AOT de 0,58 principalement dominée par le mode grossier, par son faible AE (0,15) et au vu de sa distribution en taille. A 17h, la colonne atmosphérique est donc dominée par des MD. De 7h à 9h, le SSA est légèrement plus faible entre 670 et 1020 nm, ce qui souligne l'apport, très modéré, de composés plus absorbants. Ces heures correspondent également à une légère augmentation du mode fin (0,02) et des valeurs plus intenses du mode grossier, ce qui ne permet pas de discriminer un mélange entre MD (grosses particules) et d'autres composés absorbants (particules fines) ou simplement l'apport de davantage de MD plus absorbants distribués dans les deux modes.

### 3.2.3 Conclusions et interprétation des mesures de propriétés optiques

Les coefficients de diffusion mesurés au niveau du sol dans les  $PM_{10}$  à M'Bour sont principalement influencés par des sources régionales de particules diffusantes situées au NE du site, qui pointent donc vers le désert saharien avec une domination des MD sur les propriétés optiques de la fraction grossière entre mi-mars et mi-avril. Ceci est notamment mis en évidence lors des événements de poussières avec des maximums du coefficient de diffusion et des minimums de SAE. Les mesures d'absorption dans les  $PM_1$  ont également été impactées par les MD, les moyennes journalières des coefficients d'absorption et d'AAE (>2) les plus élevées étant observées durant les événements de MD de fin mars et début avril. Ces mesures soulignent les propriétés de diffusion et d'absorption des MD et leur impact à la fois sur la fraction fine et grossière.

Néanmoins, ces événements demeurent ponctuels et ne représentent pas les sources majoritaires en composés absorbants. En effet, les émissions locales restent les sources contribuant le plus à l'absorption mesurée sur le site. L'AAE moyen de 1,32 confirme qu'en absence de BrC, M'Bour est principalement sous l'influence de composés absorbants constitués d'un mélange de BC (AAE  $\approx$  1) – émis lors des processus de combustion – et de MD (AAE > 2) provenant aussi bien du Sahara que de M'Bour, avec des processus de resuspension locale des MD (soulèvement par les vents et trafic automobile).

On a pu remarquer que les cycles journaliers des coefficients de diffusion et d'absorption sont les plus intenses le matin, témoignant des fortes activités anthropiques émettrices à la fois de BC dans les  $PM_1$  et de MD dans les deux fractions. Des niveaux plus modérés sont rencontrés le reste de la journée pour le coefficient de diffusion, avec des minimums

rencontrés entre 22h et 6h, ces variations sont relativement similaires au profil journalier des vitesses de vents. Les phénomènes de mise en suspension des poussières étant fortement dépendant des dynamiques de vents en surface, ceci confirme l'attribution majoritaire de la diffusion dans les  $PM_{10}$  aux MD d'origine naturelle.

L'absorption de la fraction submicronique est, elle, plus clairement dominée par les activités anthropiques, avec des niveaux minimums observés en dehors des pics de 8h et 20h. Durant ces pics, les AAE sont plus faibles indiquant une contribution plus importante de BC tandis qu'en milieu de journée les MD semblent contribuer de façon plus importante avec un AAE plus proche de 2 en milieu de journée. Les phénomènes de brise de mer ont un léger impact sur les propriétés optiques avec un pic vers 15h augmentant légèrement l'absorption et le SAE mais diminuant la diffusion, soulignant un faible apport en particules absorbantes et une diminution en composés diffusants.

Les observations faites par le Lidar et le photomètre apportent des informations supplémentaires sur la charge en particules au sein de la colonne atmosphérique ainsi que sur leur distribution verticale. Sur l'ensemble de la POI-1, la charge totale en aérosols reste élevée tout au long de la période avec une AOT moyenne de 0,69, supérieure aux valeurs généralement rencontrées à cette période à M'Bour. Les mesures photométriques en ciel diffusé nous ont également renseignées sur la distribution en taille très nettement dominée par les particules du mode grossier ainsi que sur les propriétés majoritairement diffusantes de ces aérosols. La dépendance spectrale du SSA au niveau de la colonne est accentuée dans les courtes longueurs d'onde, ce qui atteste que ces particules grossières sont, en majeure partie, composées de MD.

Avril offre les niveaux les plus élevés en aérosols, avec un AOT moyen proche de 0,8 et un AE de 0,2, caractéristique de l'influence des MD. La distribution verticale s'effectue sur deux couches, avec une première en surface et une seconde s'étalant de 1,5 à 5 km. Ce transport des masses d'air à basse altitude, en plus de l'influence majoritairement continentale observée lors des deux premiers mois de la POI-1 (Figure 2.4a et Figure 3.8), montre que ces événements ont impacté la colonne aussi bien en altitude qu'en surface, permettant leur observation par les mesures in situ. Le mois de mars est en comparaison nettement plus modéré, avec un AOT moyen inférieur à 0,5 et un AE supérieur à 0,25, les niveaux d'AOT du mode fin restant pour autant relativement faibles, cette variation étant surtout due à une diminution de l'intensité du mode grossier.

Les mois de mai-juin avec des AOT respectifs de 0,54 et 0,69 et présentant des valeurs d'AE très faibles indique que les aérosols sont surtout présents au niveau de la surface. Les coefficients d'extinction décroissent rapidement de plus de  $0,25 \text{ km}^{-1}$  à 300 m à  $0,10 \text{ km}^{-1}$  avant le premier kilomètre, leur niveau restant cependant supérieurs à  $0,05 \text{ km}^{-1}$  jusqu'à 4-5 km d'altitude. Les masses d'air qui atteignent le site en surface au cours de ces mois proviennent principalement de l'océan (Figure 2.4a et Figure 3.8). Ainsi ces fortes charges en aérosols observées au niveau de la surface, associées à des AE faibles et à une domination

du mode grossier, tendront à être attribuées à un mélange de SS et de MD. Cela se confirme notamment au mois de mai, avec une dépendance spectrale du SSA moins marquée et des valeurs de SSA supérieures à 0,94 sur l'ensemble de la gamme spectrale.

## Chapitre 4. Seconde Période d'Observation Intensive (POI-2)

Dans ce chapitre, de manière similaire au chapitre 3, nous présenterons dans une première partie la composition chimique et les différentes sources d'émissions des aérosols submicroniques observés en surface à M'Bour durant la POI-2 SHADOW, c'est-à-dire entre novembre 2015 et janvier 2016. Dans une seconde partie, les propriétés optiques mesurées sur la colonne atmosphérique seront analysées. Pour finir, une comparaison sera effectuée entre les deux POIs en termes de propriétés physico-chimiques et de sources d'aérosols influençant le site.

### 4.1 Composition chimique et identification des sources de PM<sub>1</sub>

#### 4.1.1 Composition chimique des PM<sub>1</sub> et variabilité temporelle

##### 4.1.1.1 Concentrations massiques des NR-PM<sub>1</sub>, PM<sub>1</sub> et PM<sub>10</sub>

Nous nous concentrons d'abord sur les valeurs et la variabilité des concentrations en PM<sub>10</sub>, PM<sub>1</sub> et NR-PM<sub>1</sub> mesurées en surface, afin de vérifier si des liens éventuels pourraient déjà se dégager aussi bien en termes de variabilité que de rapports entre les différentes fractions. Durant la POI-2 SHADOW, on a observé en surface de fortes concentrations en PM<sub>10</sub> avec une moyenne de 203  $\mu\text{g m}^{-3}$  et des minimum et maximum respectifs de 7 et 992  $\mu\text{g m}^{-3}$  (à la résolution de 30min). On remarque que la valeur moyenne de PM<sub>10</sub>, mesurée à M'Bour entre novembre 2015 et janvier 2016, est significativement supérieure à celle reportée pour les hivers 2006 à 2014 à M'Bour par Mortier et al. (2016) (149  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), et également au-dessus de la valeur médiane mensuelle maximale de 144  $\mu\text{g m}^{-3}$ , reportée pour les mois de janvier à M'Bour sur la période 2006-2010 par Kaly et al. (2015). On notera que la moyenne des concentrations journalières en PM<sub>10</sub> atteint la valeur de 204  $\mu\text{g m}^{-3}$ , qui est une valeur déjà quatre fois supérieure au seuil journalier de 50  $\mu\text{g m}^{-3}$  recommandé par l'OMS pour l'exposition aux PM<sub>10</sub>. Cette valeur seuil est d'ailleurs dépassée 39 jours sur l'ensemble des 66 jours de mesures chimiques que compte la POI-2 (soit 60% du temps). La valeur journalière minimale de 39  $\mu\text{g m}^{-3}$  est également un indicateur de l'influence quasi permanente, en surface, des particules grossières sur le site de M'Bour. La valeur maximale journalière de PM<sub>10</sub> de 785  $\mu\text{g m}^{-3}$  met en évidence les événements extrêmes de poussières désertiques qui ont eu lieu au cours de la POI-2. Ceci fait de M'Bour un site fortement exposé à la pollution par les particules grossières en hiver.

Si l'on s'attarde maintenant sur les niveaux en particules plus fines mesurées à M'Bour, on voit que les PM<sub>1</sub> présentent une moyenne 13 fois plus faible avec 18,1  $\mu\text{g m}^{-3}$  durant la POI-2, variant de 0,7 à 104,8  $\mu\text{g m}^{-3}$  (à 30 min). On remarquera que la valeur moyenne en PM<sub>1</sub> à M'Bour en hiver est aussi élevée que celles reportées dans des villes comme Paris (15,7  $\mu\text{g m}^{-3}$  - Petit et al., 2015), Atlanta – où les NR-PM<sub>1</sub> représente la quasi-totalité des PM<sub>1</sub> avec

16,8  $\mu\text{g m}^{-3}$  – ou Ispra (15,3  $\mu\text{g m}^{-3}$  - Bressi et al., 2016). Notre moyenne est également supérieure aux niveaux de  $\text{PM}_1$  mesurés dans d'autres sites ruraux en Europe comme Cabauw, avec 9,1  $\mu\text{g m}^{-3}$  (Schlag et al., 2016), ou Montseny, 7,3  $\mu\text{g m}^{-3}$  (Minguillón et al., 2015). De plus, la valeur maximale journalière atteint 41,1  $\mu\text{g m}^{-3}$ , valeur supérieure au seuil d'exposition aux  $\text{PM}_{2.5}$ , de 25  $\mu\text{g m}^{-3}$  en moyenne annuelle, recommandé par l'Union Européenne (Directive 2008/50/EU).

La valeur moyenne en  $\text{NR-PM}_1$ , de 5,4  $\mu\text{g m}^{-3}$ , est cependant très inférieure à la moyenne de  $\text{PM}_1$ , cette différence indiquant une part importante de matériel réfractaire dans la fraction submicronique, de l'ordre de 65% en moyenne sur la POI-2. En revanche, la valeur maximale de 90,7  $\mu\text{g m}^{-3}$ , proche de celle des  $\text{PM}_1$  totales, traduit une contribution des  $\text{NR-PM}_1$  aux  $\text{PM}_1$  assez variable au cours de la POI-2. Notons également que la différence entre niveaux de  $\text{PM}_1$  et  $\text{NR-PM}_1$  mesurés à M'Bour est la plus marquée des sites où ont eu lieu des campagnes ACSM, confirmant la forte contribution des  $\text{PM}_1$  réfractaires ( $\text{R-PM}_1$ ) à la fraction submicronique des aérosols à M'Bour (Chapitre 3, Tableau 3.2). Pour rappel, les espèces réfractaires susceptibles d'être rencontrées au cours de l'hiver à M'Bour dans les  $\text{PM}_1$  sont : les MD, certains aérosols issus de la combustion de biomasse ou de carburants fossiles (BC, BrC) et les SS. Nos mesures de  $\text{PM}_1$  et  $\text{NR-PM}_1$  sont cohérentes avec celles obtenues précédemment à M'Bour dans les  $\text{PM}_2$ , durant la saison sèche d'AMMA (février 2006) (Flament et al., 2011). En effet, ces auteurs ont montré que la contribution des MD dans les  $\text{PM}_2$  pouvait varier de 18 à 77%, celle de l'EC de 2 à 3 %, et celle des ions solubles pouvait atteindre 20%.

Malgré une forte variabilité (valeurs entre < 1 et 80%) sur la période, les  $\text{PM}_1$  représentent en moyenne 9% des  $\text{PM}_{10}$  (Figure 4.1.b), ce rapport pouvant aller de 0,2%, sous influence de masses d'air continentales (min 0 ; max 80%) à 10% sous influence de masses d'air marines (min 0 ; max 36%). De plus ces deux fractions montrent des variabilités temporelles assez proches, le coefficient de corrélation entre  $\text{PM}_1$  et  $\text{PM}_{10}$  sur l'ensemble de la période étant de 0,59 ( $n = 901$ , voir Figure 4.1a et b), avec une corrélation plus importante sous influence continentale (principal secteur de vent, Figure 4c-d) avec  $r = 0,61$  ( $n = 663$ ). En revanche, pour les masses d'air marines cette corrélation entre  $\text{PM}_1$  et  $\text{PM}_{10}$  disparaît,  $r = 0,38$  ( $n = 117$ ). Ceci pourrait s'expliquer par une domination des MD, matériaux réfractaires, dans les deux fractions lorsque le site se trouve influencé en surface par des masses d'air continentales, cette tendance étant moins marquée au sein des masses d'air en provenance de l'océan.

Cela se confirme au travers de la Figure 4.1c, celle-ci mettant en évidence qu'à M'Bour, entre novembre et janvier, les  $\text{NR-PM}_1$  ne représentent qu'une fraction minoritaire des aérosols submicroniques, avec seuls quelques points situés sur la droite 1:1. On constate une plus forte influence des  $\text{R-PM}_1$  lorsque les masses d'air proviennent du secteur continental avec une pente de 0,06 en comparaison de 0,15 sous influence de masses d'air marines. Ceci vient appuyer l'hypothèse faite précédemment que la majorité des espèces réfractaires

mesurées dans les PM<sub>1</sub> au cours de la POI-2 seraient attribuables aux MD. De plus, des études antérieures ont montré qu'en hiver le transport des MD en Afrique de l'Ouest s'effectue principalement près de la surface à des altitudes inférieures de 3 km (Chiapello et al., 1995), phénomène également mis en évidence par les profils Lidar d'extinction qui seront discutés plus en détail dans la section 4.2.2. Les évolutions temporelles des NR-PM<sub>1</sub> et des PM<sub>1</sub> ne montrent pas de corrélation particulière, le coefficient de corrélation restant inférieur à 0,20 (n = 1655) sur l'ensemble de la POI-2, et également faible quelle que soit l'origine des masses d'air (continentale : r = 0,18; marine : r = 0,36).

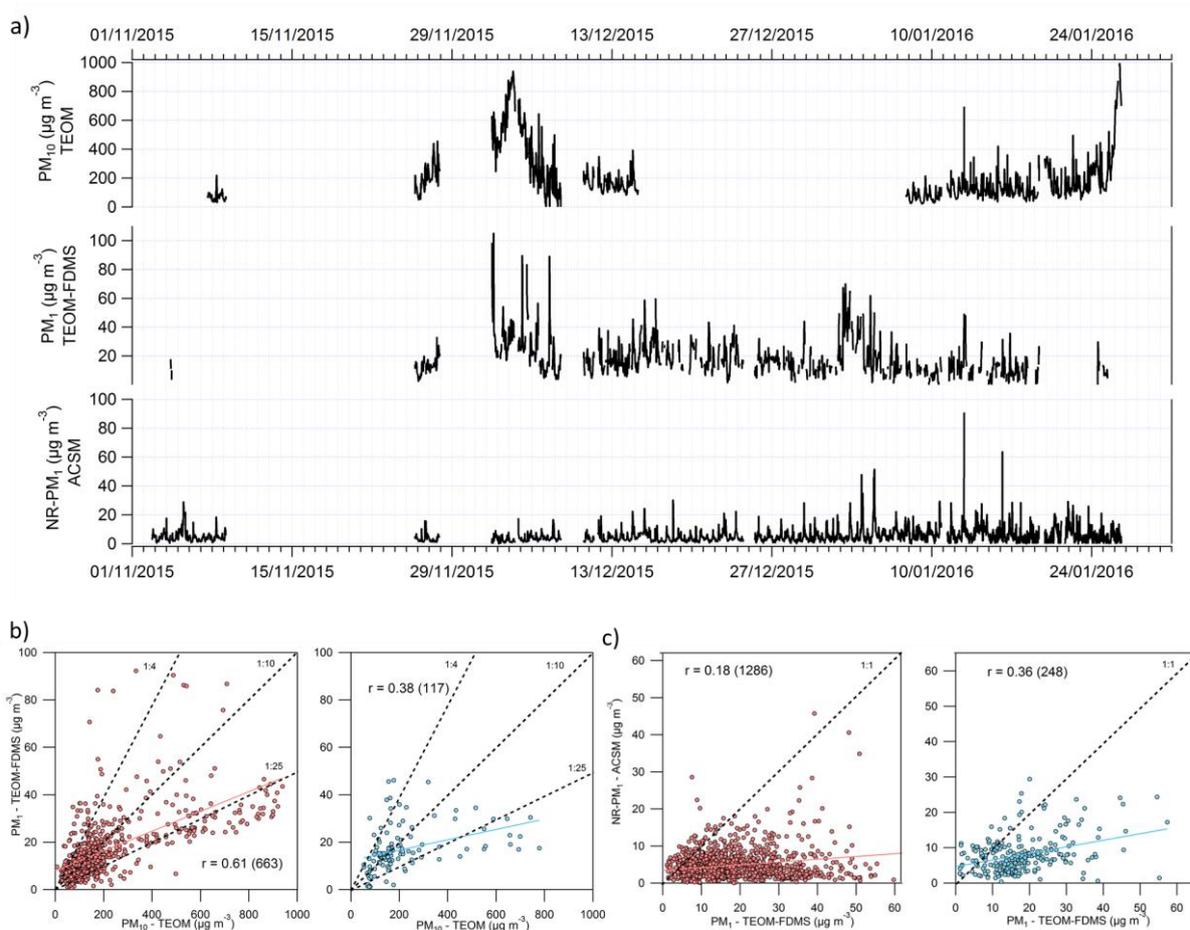


Figure 4.1. (a) Séries temporelles moyennées sur 30 minutes des NR-PM<sub>1</sub>, PM<sub>1</sub> and PM<sub>10</sub> mesurées durant la POI-2, (b) diagramme de dispersion des PM<sub>1</sub> vs PM<sub>10</sub> et (c) NR-PM<sub>1</sub> vs PM<sub>1</sub> moyennés sur 30 minutes lorsque le site se trouve sous influence de masses d'air continentales en rouge et marines en bleu. Les lignes en pointillés représentent les rapports entre les différentes variables.

#### 4.1.1.2 Concentrations en composés absorbants dans les PM<sub>1</sub>

Après application de la méthode 2 de déconvolution des composés absorbants, décrite dans le chapitre 2 section 3.2.4, les valeurs moyennes de concentrations en BC, BrC et Fe recalculées à partir des mesures d'absorption durant la POI-2 sont respectivement de (1,6 ± 1,7), (0,4 ± 0,5) et (1,9 ± 2,5) μg m<sup>-3</sup>. Cette correction a entraîné une réduction moyenne de 18% des concentrations en BC. La valeur maximale de BC en POI-2 est de 26,9 μg m<sup>-3</sup>,

obtenue lors d'un épisode ponctuel de pollution durant la nuit du 3 novembre 2015. Nous tendrons à attribuer à des sources de combustion locales ces concentrations intenses et ponctuelles (durée inférieure à 1 heure) en BC, ces derniers covariant modérément ( $r = 0,61$ ) avec le traceur  $m/z$  57 mesuré par l'ACSM (Figure 4.2a). On remarquera que quels que soient les secteurs de vents les niveaux médians de BC sont autour de  $1,0 \mu\text{g m}^{-3}$  (Figure 4.2). La valeur moyenne de BC de  $1,6 \mu\text{g m}^{-3}$  obtenue durant la POI-2 correspond à la limite basse des gammes de concentrations observées à Djougou (Bénin) durant AMMA, comprises entre  $1$  et  $4,5 \mu\text{g m}^{-3}$ , pour les mois de novembre à janvier 2005-2007 (Lioussé et al., 2010). Cette valeur moyenne est en revanche très inférieure aux concentrations moyennes en BC de  $11$  à  $41 \mu\text{g m}^{-3}$  mesurées dans les  $\text{PM}_{2,5}$ , respectivement, de zones péri-urbaines et rurales de Gambie (Zhou et al., 2014) et à la valeur moyenne de  $13 \mu\text{g m}^{-3}$  mesurée dans les  $\text{PM}_{2,5}$  à Dakar entre novembre et avril par Doumbia et al. (2012).

Avec une concentration moyenne de  $0,39 \mu\text{g m}^{-3}$  durant la POI-2, les BrC apparaissent comme les composés absorbants les moins abondants en moyenne, en comparaison au Fe et au BC. La Figure 4.2b montre, comme nous l'avons déjà observé pour les BC, que les valeurs médianes de BrC restent relativement constantes,  $0,23$ - $0,24 \mu\text{g m}^{-3}$ , quelle que soit l'origine des masses d'air. Nous observons une corrélation très significative entre les concentrations de BrC et BC ( $r = 0,81$ , Figure 4.2c), ce qui constitue une première indication quant à de possibles sources communes entre ces deux espèces, ainsi qu'avec une partie des OM ( $r = 0,64$ ). Ceci s'explique par les nombreuses sources d'émissions de BrC, ces derniers pouvant être produits aussi bien par oxydation de composés biogéniques que par des processus de combustion. Ces processus de combustion correspondent notamment à de la combustion lente de biomasse, qui est un phénomène que nous avons observé au sein des décharges durant la POI-1, et à de la combustion résidentielle de charbon (Andreae and Gelencsér, 2006; Yan et al., 2017), émettrices également de BC et d'OM. Nous observons des corrélations modérées entre les concentrations de BrC et de  $\text{NO}_3$  ( $r = 0,54$ ) et entre celles de BC et  $\text{NO}_3$  ( $r = 0,52$ ). Etant donné la nature semi-volatile des nitrates (émissions majoritairement locales), on peut supposer qu'une part des émissions de BC et BrC proviennent de combustions locales. La Figure 4.2b montre que les fortes valeurs de BrC et  $\text{NO}_3$  sont associées à de faibles vitesses de vent, et donc à des masses d'air stagnantes, confirmant leurs origines locales. Il est à noter que dans ces conditions, il est possible que les concentrations en BrC soient sous-estimées, du fait de leur oxydation, notamment par les radicaux  $\text{NO}_3$  (Lin et al., 2015), qui augmente leurs propriétés d'absorption dans l'UV.

Concernant les niveaux de concentrations en Fer obtenus durant la POI-2, la Figure 4.2b montre cette fois une différence marquée selon le type de masses d'air, avec une valeur médiane deux fois plus élevée lorsque le site se trouve sous influence continentale (médiane de  $1,6 \mu\text{g m}^{-3}$ ) par rapport au cas où le site est sous influence marine ( $0,7 \mu\text{g m}^{-3}$ ). On peut noter également que la concentration moyenne en fer mesurée à M'Bour pendant la POI-2 ( $1,6 \mu\text{g m}^{-3}$ ) est très supérieure à la valeur de  $0,1 \mu\text{g m}^{-3}$  dans les  $\text{PM}_1$ , reportée par Val et al. (2013) pour la ville de Dakar, en l'absence d'évènement de poussières cependant. Les

centiles 10 et 90 des concentrations en fer de la POI-2 sont respectivement de 0,5 et 3,8  $\mu\text{g m}^{-3}$ , des valeurs qui sont du même ordre de grandeur que celles mesurées aux îles Canaries dans les TSP par Bergametti et al. (1989), comprises entre 0,1 et 5,5  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

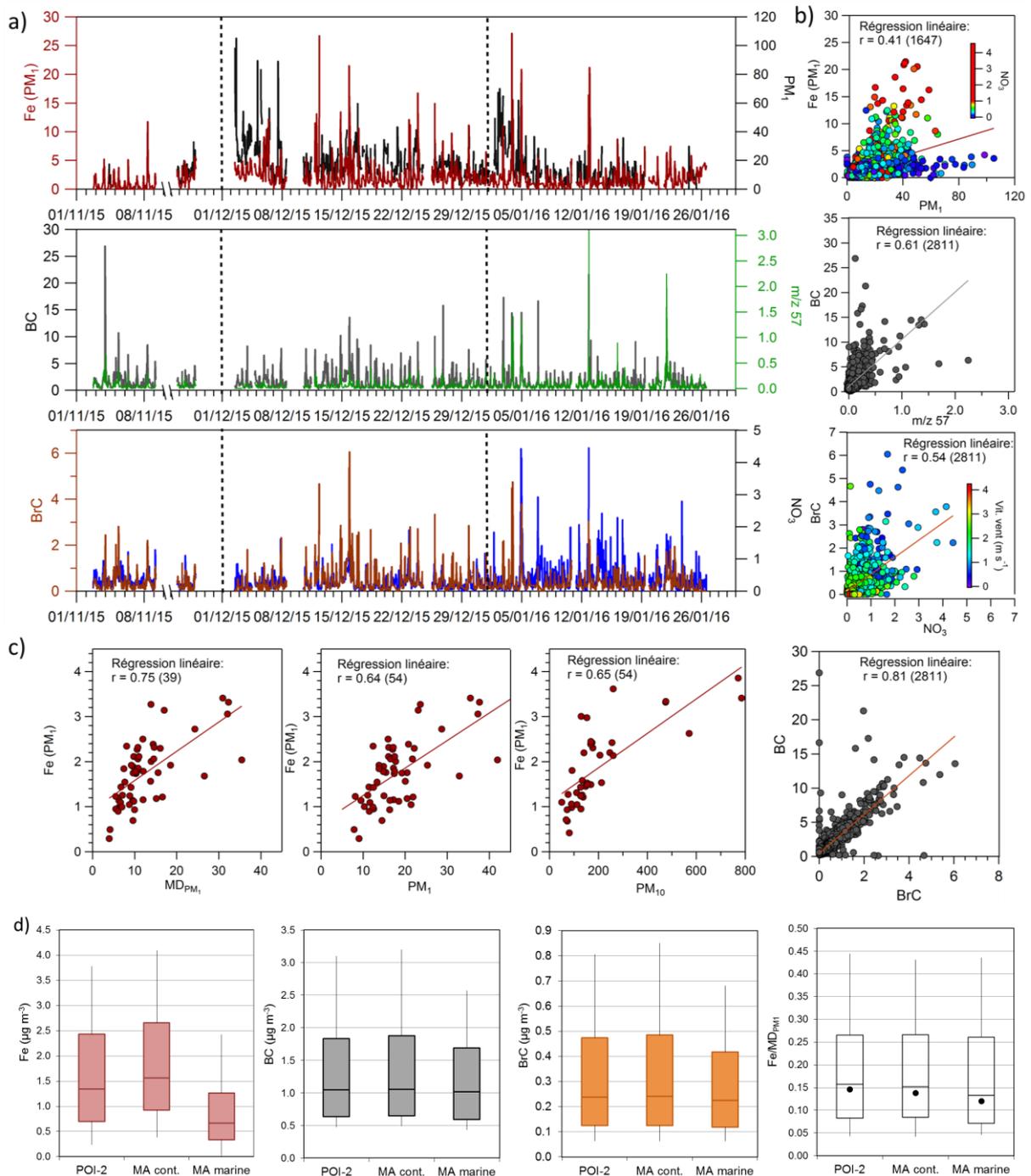


Figure 4.2. (a) Séries temporelles (haut) des concentrations en Fe et  $\text{PM}_{10}$  (en  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), (milieu) des concentrations en BC et du  $m/z\ 57$  ( $\text{ng m}^{-3}$ ) et (bas) des concentrations en BrC et du  $m/z\ 60$  ( $\text{ng m}^{-3}$ ) moyennées sur 30 minutes et (b) diagrammes de dispersion associés avec leurs régressions linéaires respectives sur 30 minutes. (c) Diagrammes de dispersion du Fer avec les  $\text{MD}_{\text{PM}_{10}}$ ,  $\text{PM}_1$  et  $\text{PM}_{10}$  moyennés sur 24h et des concentrations en BC en fonction de BrC moyennées sur 30 minutes. (d) Boîtes à moustaches (de gauche à droite) du Fe, BC, BrC et du rapport en  $\text{Fe}/\text{MD}_{\text{PM}_{10}}$  sur l'ensemble de la POI-2 et en fonction des origines continentale et marines des masses d'air (MA).

Nous avons ensuite comparé la série temporelle du Fe à celles des MD submicroniques, des  $PM_1$  et des  $PM_{10}$ , afin de s'assurer que nos concentrations sont bien représentatives des variations en MD. Les concentrations en MD dans les  $PM_1$  ont été calculées suivant l'équation 3.1 (cf Chapitre 3) et en faisant l'hypothèse forte que les SS étaient négligeables dans cette fraction. Cependant à la résolution de 30 minutes, aucune corrélation n'est observée entre le Fe et  $MD_{PM_1}$ ,  $PM_1$  et  $PM_{10}$  avec respectivement des coefficients de corrélation de 0,07 ; 0,41 et 0,37. En revanche, pour les moyennes journalières nous obtenons des coefficients de corrélations respectivement de 0,54, 0,56 et 0,75 entre le Fe et les  $MD_{PM_1}$ ,  $PM_1$  et  $PM_{10}$ . Ceci suggère que les concentrations en fer que nous avons estimées sont plus représentatives des MD à l'échelle journalière qu'à haute résolution temporelle (30 mn).

Le diagramme de dispersion entre Fe et  $PM_1$  (30 min), Figure 4.2a, présente deux tendances : (i) les points associant de fortes concentrations en Fe à des concentrations plus modérées en  $PM_1$  et (ii) ceux associant de faibles concentrations en Fe à des valeurs intenses en  $PM_1$ . Dans le premier cas, ces points coïncident avec de fortes valeurs de m/z 60 et  $NO_3$ , ce qui pourrait résulter soit d'un mélange interne entre composés carbonés et Fe, phénomène déjà observé à M'Bour durant AMMA par Deboudt et al. (2010) ainsi que par Hand et al. (2010) avec des mélanges internes de BB et de MD, ou d'une surestimation du Fe lié à un recouvrement des gammes spectrales d'absorption des BrC oxydés (Lin et al., 2015). De plus, l'étude de Takahama et al. (2008) a également permis l'observation d'un recouvrement de BrC (*tar balls*) par des oxydes de Fer dans des échantillons aéroportés de la campagne ACE-Asia, un tel recouvrement pourrait conduire à un léger biais dans nos estimations. Enfin, les concentrations en Fer atteignent une valeur maximale de  $27,1 \mu\text{g m}^{-3}$  le 3 janvier 2016 à 20h20. Ces fortes charges en Fer sont accompagnées de fortes concentrations en OM (dont un pic de m/z 60 à  $0,15 \mu\text{g m}^{-3}$ ), de BC et de BrC. De plus les vents influençant le site durant ce pic proviennent du secteur Nord et sont de faible intensité avec des vitesses inférieures à  $1 \text{ m s}^{-1}$ . De telles conditions tendent à associer ces émissions à des activités anthropiques locales dont une part semble liée à de la combustion de biomasse. Une concentration en Fer dans les  $PM_1$  aussi élevée, peut suggérer une surestimation ponctuelle dans la quantification du Fer. En effet, comme nous venons de l'expliquer il est possible que certains BrC possèdent une absorption plus importante dans l'UV selon les transformations subit durant leur transport. Or l'application de la méthode 2 de déconvolution implique de considérer une dépendance spectrale constante pour chaque espèce (principe de la modélisation PMF), ce qui entraînerait dans notre cas une surestimation de l'absorption attribuée au Fer au détriment de celle des BrC, conduisant ainsi à une surestimation (respectivement sous-estimation) des concentrations en Fer (respectivement BrC).

Nous avons, comme pour la POI-1, calculé les rapports en  $Fe/MD_{PM_1}$  afin de les comparer à ceux issus de la littérature et reportés dans le Tableau 3.1 (Chapitre 3). Nous obtenons ainsi des moyennes en  $Fe/MD_{PM_1}$  de 15% sous influence de masses d'air continentales et de 12% sous influence de masses d'air marines, les 10 et 90<sup>e</sup> centiles allant de 5 à 45% sur

l'ensemble de la POI-2. La valeur de 45% du rapport entre Fer et MD<sub>PM<sub>1</sub></sub>, comme nous venons de le mentionner, témoigne d'une probable surestimation des concentrations en Fer. Le rapport de Fer/MD<sub>PM<sub>1</sub></sub> obtenu en POI-2 reste significativement supérieur à la valeur de 7,8% reportée par Val et al. (2013) à Dakar pour des mesures sur filtres effectuées entre les 5 et 7 décembre 2009. Ces valeurs de 12-15% sont également supérieures aux ratios reportés par des travaux menés sur la fraction en Fer dans les poussières sahariennes, mais dont la plupart ont été effectués pour des particules supermicroniques (voir Tabelau 3.1, chapitre 3). La fraction plus importante de Fer dans les MD que nous avons obtenue durant la POI-2 peut s'expliquer par le fait que nos mesures sont effectuées dans la fraction fine, au sein de laquelle les concentrations en hématite sont probablement plus importantes (Journet et al., 2014; Kandler et al., 2009).

#### **4.1.1.3 Composition chimique moyenne des PM<sub>1</sub>**

La concentration moyenne en NR-PM<sub>1</sub> mesurée à M'Bour durant la POI-2 est de 5,4 µg m<sup>-3</sup> avec des concentrations sur 30 minutes allant de moins de 1,0 µg m<sup>-3</sup> à un maximum de 90,7 µg m<sup>-3</sup>. La forte variabilité des concentrations en NR-PM<sub>1</sub> à cette résolution temporelle dénote des conditions extrêmes rencontrées sur le site en termes de pollution par les particules fines, avec des niveaux représentatifs d'une bonne qualité de l'air et à l'opposé des évènements intenses de pollution. Ces évènements de pollution restent cependant ponctuels et impactent assez peu les niveaux de concentrations à l'échelle de la journée, avec des valeurs journalières variant entre 2,5 et 10,4 µg m<sup>-3</sup>.

La composition chimique moyenne des NR-PM<sub>1</sub> mesurés à M'Bour pendant la POI-2 SHADOW, entre novembre 2015 et janvier 2016, rend compte d'une très large domination des espèces organiques (74%), suivi du sulfate (11%), de l'ammonium (8%), du nitrate (6%) et du chlorure (<1%). Une telle composition est comparable à celles observées sur les sites urbains de Hong Kong (Sun et al., 2016), Atlanta (Budisulistiorini et al., 2014) ou New-York (Ng et al. 2011). La contribution dominante des OM aux concentrations en NR-PM<sub>1</sub> a également été reportée en Afrique du sud durant la saison sèche par Tiitta et al. (2014). On notera que cette augmentation de la fraction en OM, par rapport à la POI-1, s'effectue en parallèle d'une augmentation de la fraction en BC. Le site de M'Bour étant plus fréquemment influencé par des masses d'air continentales en POI-2 qu'en POI-1, ces fortes contributions des espèces organiques semblent être liées aux sources continentales anthropiques qui ont déjà été mises en évidence au cours de la POI-1 et auxquelles viennent s'ajouter les OM issus de feux de biomasse. A contrario, l'influence réduite des masses d'air en provenance du secteur océanique au cours de la POI-2 – uniquement lors de phénomènes de brise de mer – pourrait être à l'origine des faibles contributions en SO<sub>4</sub>.

La Figure 4.3 présente les compositions chimiques moyennes des espèces identifiées (NR-PM<sub>1</sub>, BC, BrC et Fe) et des PM<sub>1</sub> (recalculées par fermeture chimique) au cours de la POI-2 et selon les masses d'air influençant le site de M'Bour au niveau de la surface. Les fortes concentrations en OM rencontrées durant la POI-2 en font la fraction majoritaire des

espèces déterminées avec des contributions de 42, 43 et 48% respectivement pour toute la POI-2, les masses d'air continentales, et marines (Figure 4.3a). En revanche, cette contribution des OM ne correspond qu'à 15% de la fraction submicronique totale, qui est clairement dominée par les indéterminés (Figure 4.3b). En effet, d'après les diagrammes de composition chimique des PM<sub>1</sub>, la contribution en matériel indéterminé est de 60, 60 et 51% respectivement sur la POI-2, sous influence continentale, et sous influence marine.

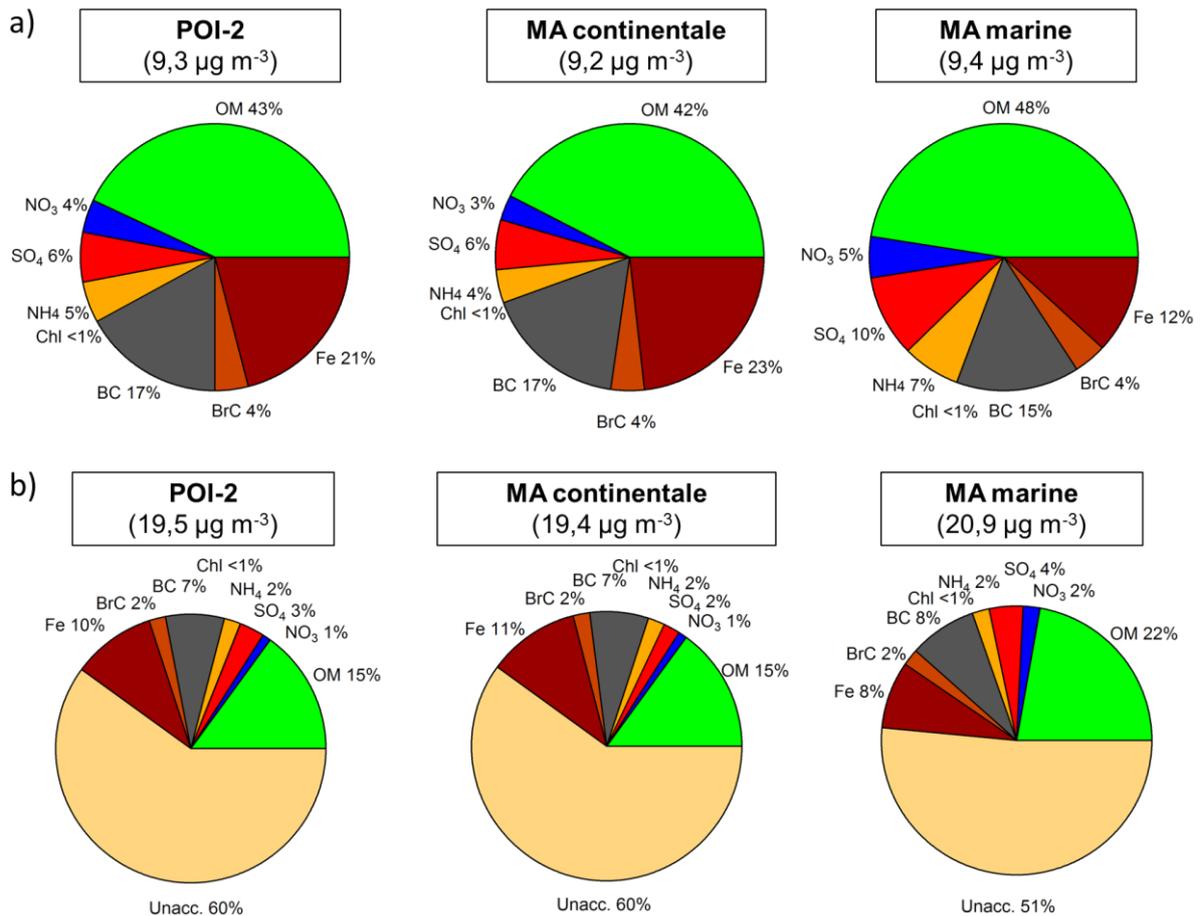


Figure 4.3. Diagrammes des contributions moyennes des (a) NR-PM<sub>1</sub>, BC, BrC et Fe et (b) des PM<sub>1</sub> totaux pour la POI-2, et lorsque le site se trouve sous influence de masses d'air (MA) continentales ou marines (avec les concentrations moyennes en  $\mu\text{g m}^{-3}$  entre parenthèses).

Comme souligné précédemment, le site de M'Bour étant sous influence continentale durant 75% de la POI-2, les observations de la composition chimique pour le secteur de vent continental et pour l'ensemble de la POI-2 sont très proches, les variations entre leurs diagrammes ne dépassant pas 1%. Sous influence continentale, le Fe est le deuxième composé le plus abondant des espèces quantifiées avec une contribution moyenne de 23%, suivi par les BC avec 17%, les fractions respectives de ces espèces dans les PM<sub>1</sub> étant de 11 et 7%. Indépendamment de la fraction totale considérée, les espèces inorganiques et BrC restent minoritaires lorsque le site est influencé par des masses d'air continentales en surface. On constate que la composition chimique change lorsque le site est sous influence

de masses d'air marine. En effet, au sein des espèces quantifiées (respectivement dans les PM<sub>1</sub>) les fractions en OM, SO<sub>4</sub> et NO<sub>3</sub> augmentent respectivement de 6 (7), 4 (2) et 2 (1)% alors que le Fe passe d'une contribution de 23 (11) à 12 (8)%. La diminution de 9% en matériel indéterminé et les contributions relativement constantes des BC et BrC sous influence de vents marins suggèrent que la brise de mer ramènerait sur le site une partie des composés transportés au large par des masses d'air en provenance du continent. L'augmentation des OM et des inorganiques au cours des phénomènes de brise de mer pourrait s'expliquer de deux façons : soit le site est alors influencé par des émissions planctoniques naturelles générant à la fois des nss-SO<sub>4</sub> produits par dégradation du DMS ainsi que des organo-nitrés (diméthyle et diéthyle d'ammonium, composés organiques les plus abondants des aérosols submicroniques marins après la diméthylamine selon Facchini et al. (2008) issus de la réaction entre composés organiques et amines biogéniques composant les organismes vivants (Charlson et al., 1987; Fitzgerald, 1991; O'Dowd et al., 1997) ; soit il s'agit de l'influence des activités anthropiques des villes situées le long des côtes d'Afrique de l'Ouest et/ou des bateaux empruntant le couloir maritime situé le long de ces côtes, qui émettent également des SO<sub>4</sub>, OM et NO<sub>3</sub>.

La Figure 4.4 met en évidence des corrélations significatives entre BC et OM, et BrC et OM avec des coefficients de corrélation compris entre 0,60 et 0,66 indépendamment des secteurs d'influence, soulignant des sources communes entre ces trois espèces généralement émises par des processus de combustion. En revanche, les rapports BC/OM et BrC/OM sont plus variables, avec respectivement des valeurs de 0,69 et 0,14 lorsque les masses d'air arrivent du continent, et de 0,43 et 0,09 pour les cas de brises de mer. Ces observations sont appuyées par des valeurs de pentes plus faibles sous influence océanique entre BC et OM (MA marine : 0,18 ; MA continentale : 0,25) et entre BrC et OM (MA marine : 0,05 ; MA continentale : 0,08) et confirment l'apport supplémentaire de matière organique et possiblement d'origine naturelle par les masses d'air marines, comme mis en évidence à partir de la Figure 4.3. Une double tendance peut également être observée sur les diagrammes de dispersion des BC et BrC par rapport aux OM sous influence marine, suggérant différentes sources de combustion amenées au sein des MA marines.

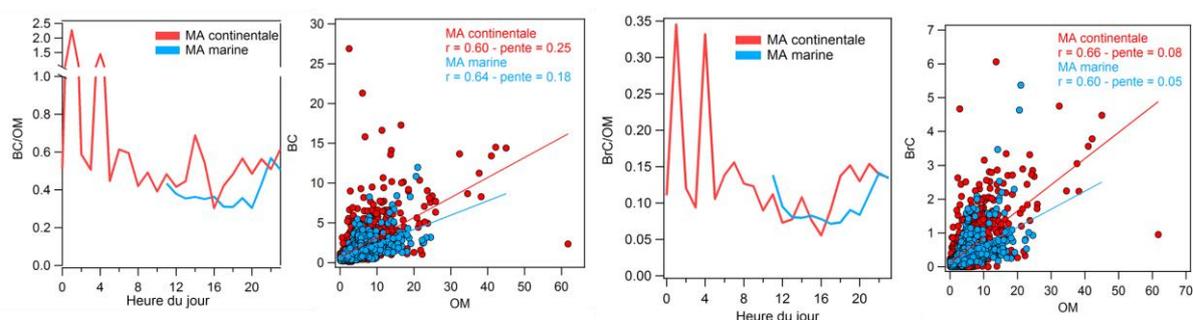


Figure 4.4. Profils journaliers et diagramme de dispersion des concentrations (en  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) en fonction des MA continentales et marines pour (gauche) BC/OM et (droite) BrC/OM.

#### 4.1.1.4 Variabilité de la composition chimique des PM<sub>1</sub>

La Figure 4.5 présente les séries temporelles des espèces NR-PM<sub>1</sub>, des composés absorbants et des indéterminés, à une résolution de 30 minutes et en moyenne journalière au cours de la POI-2. Le pas de temps de 30 minutes a permis la détection d'une cinquantaine d'évènements de pollutions, caractérisés par des concentrations en NR-PM<sub>1</sub> excédant la valeur seuil de 15 µg m<sup>-3</sup> (~3 fois la moyenne sur la période). A M'Bour, au cours des 66 jours de mesures, la valeur journalière de 25 µg m<sup>-3</sup> recommandée par l'OMS (pour l'exposition aux PM<sub>2,5</sub>) a été dépassée 7 fois uniquement avec les concentrations en NR-PM<sub>1</sub>, qui ne représentent qu'une faible partie des PM<sub>2,5</sub>, laissant supposer des niveaux en PM<sub>2,5</sub> nettement supérieurs.



Figure 4.5. (a) Séries temporelles des concentrations des espèces NR-PM<sub>1</sub> (bas) et des R-PM<sub>1</sub> (haut) à la résolution de 30 minutes, les lettres c correspondent aux journées continentales de la POI-2. (b) Séries temporelles empilées des concentrations journalières des espèces NR-PM<sub>1</sub>, Fe, BC, BrC et indéterminés (Unacc.), les aires colorées correspondent aux types de journées avec en rose les journées continentales, en vert les journées de brises de mer.

En terme de variabilité des différents composés, les concentrations les plus élevées sur 30 minutes sont atteintes par les indéterminés avec une valeur de  $97,3 \mu\text{g m}^{-3}$  le 2 décembre 2015 à 14h30. Concernant les espèces caractérisées, les plus hautes concentrations sont atteintes par les OM de  $81,2 \mu\text{g m}^{-3}$ , suivi du Fe avec  $27,1 \mu\text{g m}^{-3}$  et des BC avec  $26,9 \mu\text{g m}^{-3}$ . A l'exception d'un pic de sulfates de  $14,6 \mu\text{g m}^{-3}$ , mesuré début novembre, les concentrations en espèces inorganiques et en BrC restent généralement inférieures à  $0,4 \mu\text{g m}^{-3}$ . Les OM présentent une forte variabilité sur de courtes périodes de temps, avec par exemple le 3 janvier 2016 des concentrations passant de  $6,2$  à  $45,0 \mu\text{g m}^{-3}$  en l'espace d'une heure. De telles augmentations en OM sont généralement couplées à des hausses importantes en composés carbonés, alors que les concentrations en inorganiques restent inférieures à  $2 \mu\text{g m}^{-3}$ .

A l'échelle journalière (Figure 4.5b), la domination de la fraction indéterminée ressort clairement, avec une concentration maximale ( $33,4 \mu\text{g m}^{-3}$ ) mesurée le 2 janvier, journée sous influence de vents provenant uniquement du secteur nord. On observe également que les moyennes journalières des concentrations en OM sont plus élevées en janvier qu'en début de POI-2. Cette augmentation au cours du mois de janvier pourrait s'expliquer par l'apport d'aérosols issus de feux de biomasse, qui sont généralement plus importants dans la région au cours de ce mois. De plus, les premiers jours de la POI-2 sont caractérisés par une influence assez modérée des MD dans les PM<sub>1</sub>, visible notamment au travers des faibles niveaux journaliers en Fer (inférieurs à  $1,5 \mu\text{g m}^{-3}$ ), ainsi que par des niveaux en sulfate plus élevés dont les valeurs journalières se situent entre  $0,7$  et  $3,0 \mu\text{g m}^{-3}$  avant le 10 novembre.

La Figure 4.6 présente les profils journaliers des espèces mesurées dans les PM<sub>1</sub>, des PM<sub>10</sub> et des paramètres météorologiques en surface (vitesse de vent et température), pour les masses d'air continentales et les masses d'air marines. La rose des vents sur l'ensemble de la POI-2 ainsi que les fréquences horaires d'occurrence relative des vents selon l'origine continentale ou marine des masses d'air sont également représentées. Les profils pour les MA continentales affichent un premier pic à 8h associant des OM ( $6,7 \mu\text{g m}^{-3}$ ), NH<sub>4</sub> ( $0,6 \mu\text{g m}^{-3}$ ), NO<sub>3</sub> ( $0,4 \mu\text{g m}^{-3}$ ), BC ( $2,5 \mu\text{g m}^{-3}$ ), BrC ( $0,7 \mu\text{g m}^{-3}$ ) et Fe ( $3,3 \mu\text{g m}^{-3}$ ), l'ensemble de ces espèces résultant probablement d'un mélange de produits issus d'émissions anthropiques. De plus, l'augmentation des NO<sub>3</sub> est synchronisée à une hausse en NH<sub>4</sub>, ce qui suggère une neutralisation des nitrates sous forme NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. A 19h-20h se produit un second pic associant les mêmes espèces avec une contribution supplémentaire des SO<sub>4</sub>. Ce pic se distingue du premier par son intensité, avec des concentrations moyennes nettement supérieures en OM ( $10,2 \mu\text{g m}^{-3}$ ), Fer ( $4,9 \mu\text{g m}^{-3}$ ), BC ( $4,3 \mu\text{g m}^{-3}$ ) et BrC ( $1,2 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Cette fois l'augmentation des SO<sub>4</sub> et NO<sub>3</sub> a lieu en parallèle avec celle du NH<sub>4</sub>, d'origine anthropique (Adon et al., 2016) ou naturelle (Altieri et al., 2016), ce qui indique que ces espèces se trouvent probablement sous forme neutralisée [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, signifiant qu'elles ont séjourné davantage dans l'atmosphère. Concernant les sulfates, on observe qu'au cours de la journée leurs concentrations, comprises entre  $0,4$  et  $0,7 \mu\text{g m}^{-3}$ , atteignent deux fois des valeurs supérieures à  $0,6 \mu\text{g m}^{-3}$ , à 12h et 19h. Le pic de 12h en SO<sub>4</sub> associé à

des concentrations plus élevées en  $\text{NH}_4$ , indique une possible neutralisation des  $\text{SO}_4$  suggérant un apport possible de masses d'air plus âgées.

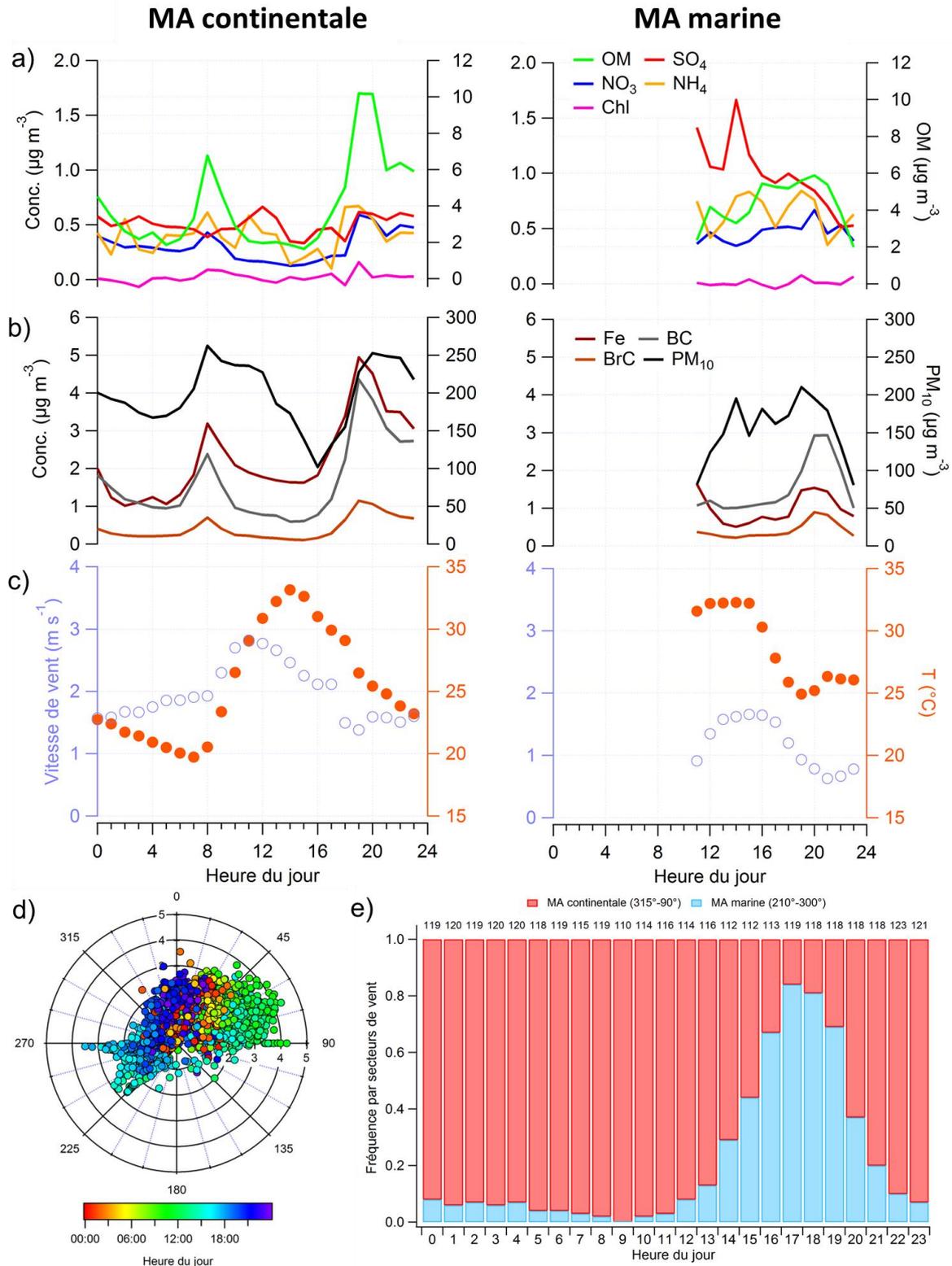


Figure 4.6. Profils journaliers des concentrations moyennes (a) en espèces NR- $\text{PM}_{10}$ , (b) BC, BrC, Fe et  $\text{PM}_{10}$ ; (c) des vitesses de vents et températures pour (à gauche) les MA continentales et (à droite) les MA marines. (d) Rose de vents de la POI-2 colorée en fonction de l'heure (UTC) avec en rayon la vitesse du vent (en  $\text{m s}^{-1}$ ) et (e) fréquences horaires absolues des secteurs de vents sur l'ensemble de la POI-2 (avec pour chaque heure le nombre de mesures vents).

Si l'on examine maintenant les profils journaliers des  $PM_{10}$ , on observe que pour les MA d'origine continentale, les concentrations augmentent une première fois à 8h ( $250 \mu\text{g m}^{-3}$ ), puis diminuent progressivement jusqu'à 16h. En fin de journée, des niveaux élevés en  $PM_{10}$ , comparables au pic du matin sont atteints de 19h à 22h. On constate que le pic de 8h en  $PM_{10}$  est associé à des vitesses de vent supérieures à  $2 \text{ m s}^{-1}$ . Ces vents peuvent être à l'origine de soulèvements locaux de particules terrigènes, phénomène auquel peut s'ajouter une resuspension des poussières par les véhicules, ces deux hypothèses étant soutenues par le pic de Fe observé au même moment. Les similarités observées en POI-2 entre cycles journaliers des  $PM_{10}$  et de la vitesse des vents ont également été reportés par Kaly et al. (2015) pour les saisons sèches de 2006-2010 à M'Bour, avec en particulier des concentrations en  $PM_{10}$  plus élevées le jour que la nuit. Les fortes concentrations en  $PM_{10}$  mesurées en fin de journée pourraient, quant à elles, s'expliquer par une diminution de la hauteur de la couche limite et des vitesses de vents plus faibles qui empêcheraient la dispersion des poussières. Cependant les analyses des variations de hauteurs de la couche limite entre le jour et la nuit à M'Bour effectuées par Mortier (2013) n'ont pas montré de différences significatives, ce qui suggère plutôt un effet lié au vent ; ce lien ayant déjà été reporté durant SAMUM (Maroc) avec l'impact de la vitesse des vents sur la suspension des TSP,  $PM_{10}$  et  $PM_{2.5}$  (Kandler et al., 2009). Les jets nocturnes à basse altitude seraient une explication supplémentaire aux concentrations importantes rencontrées entre 19h et 20h pour les MA continentales.

Les profils des masses d'air marines, présentés Figure 4.6, ne sont tracés qu'à partir de 11h, du fait de la faible occurrence de vents de secteur océanique dans les premières heures de la journée (nombre de données inférieur à 10). En effet, durant la POI-2, l'influence des masses d'air marines sur le site se manifeste principalement l'après-midi sous forme de brises de mer, comme le met en évidence le graphique de fréquence horaire des secteurs de vents de la Figure 4.6e. Les profils correspondant aux MA marines présentent des tendances bien spécifiques, avec des concentrations en  $SO_4$  supérieures à  $0,8 \mu\text{g m}^{-3}$  entre 11h et 20h et un maximum à 14h ( $1,7 \mu\text{g m}^{-3}$ ), suivi d'une décroissance graduelle jusqu'à minuit. Ces augmentations et pics de concentrations en  $SO_4$  ne sont pas synchronisés avec les pics d'OM (plus modérés entre  $5,5$  et  $5,9 \mu\text{g m}^{-3}$ ), qui se produisent plutôt entre 16h et 22h avec un maximum à 20h.

La variabilité journalière des OM est à nouveau semblable à celle des  $NO_3$ , et le pic du soir associe également les maximums en BC ( $2,9 \mu\text{g m}^{-3}$ ) et BrC ( $0,9 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Cette augmentation des concentrations en OM,  $NO_3$  et composés absorbants après 15h peut s'expliquer par les phénomènes de brise de mer, dont l'installation a lieu généralement après 14h (Figure 4.6e). L'installation de ce phénomène de brise est visible au travers du profil de température chutant après 15h (Figure 4.6c), et par les fréquences supérieures à 20% après 14h des vents associés au secteur des MA marines (Figure 4.6e).

Le profil du Fe sous influence des MA marines affiche des niveaux inférieurs aux concentrations en BC, avec une valeur maximale de l'ordre de  $1,6 \mu\text{g m}^{-3}$  atteinte lors des pics de 11h et 20h. On peut noter que ce niveau maximum de concentration en Fer est de l'ordre de grandeur des valeurs minimales de concentrations de Fer obtenues sous influence de MA continentales. Il est logique d'observer une contribution plus faible en poussières minérales au sein de masses d'air en provenance de l'océan, comme le montre la diminution du Fer mais aussi celle des  $\text{PM}_{10}$ . En effet, les valeurs de concentrations en  $\text{PM}_{10}$  sont comprises entre  $80$  et  $210 \mu\text{g m}^{-3}$  pour les MA marines, au lieu de  $100$  à  $260 \mu\text{g m}^{-3}$  pour les MA continentales. On notera que ces valeurs moyennes de  $\text{PM}_{10}$  au sein de MA marines restent tout de même relativement élevées. Or, nous avons vu précédemment – notamment au cours de la POI-1 – que les masses d'air en provenance de l'océan au cours des journées de brise de mer pouvaient correspondre à des masses d'air continentales, observées plus tôt dans la journée, ayant séjourné au-dessus de l'océan et atteignant le site par l'Ouest. Au cours de la POI-2, les pics des MA marines apportent des aérosols qui ont une signature chimique assez similaire aux pics d'origine anthropique des profils observés pour les MA continentales.

De ce fait, la diminution des MD résulterait davantage de leur dépôt (Schulz et al., 2012) ou de leur dilution (Crumevolle et al., En prép.) selon que les masses d'air ont stagné ou recirculé (transport vertical ou horizontal de la masse d'air pour revenir à un même point) lors de leur séjour au-dessus de l'océan. L'origine naturelle ou anthropique des  $\text{SO}_4$ , OM, Chl et  $\text{NO}_3$  demeurant ambiguë, nous allons maintenant analyser plus en détails l'origine et les sources responsables des concentrations et de la variabilité de la composition chimique mesurée sur le site de M'Bour en POI-2.

#### **4.1.1.5 Conclusion sur la composition chimique en surface**

Nous avons pu observer que les niveaux de  $\text{PM}_{10}$  et  $\text{PM}_1$  étaient nettement plus élevés lors de la POI-2 en comparaison de la POI-1, tandis que la concentration en  $\text{NR-PM}_1$  est restée en moyenne à des niveaux comparables à ceux généralement rencontrés sur des sites ruraux.

Nos résultats montrent de fortes contributions en matériel réfractaire, principalement constitué de MD et de BC, aussi bien au sein des masses d'air continentales, avec 80%, que marines (69%) (Figure 4.3). On notera également les contributions importantes des OM à la fraction submicronique des aérosols avec respectivement 15% et 22% pour les masses d'air continentales et marines. Les BC contribuent également de façon importante aux  $\text{PM}_1$  sans pour autant varier énormément selon les secteurs de vent, avec des contributions comprises entre 7 et 8%.

En terme de variabilité à l'échelle de la journée, les profils obtenus lorsque le site se trouve influencé par des masses d'air continentales ont permis de mettre en évidence les émissions importantes en OM,  $\text{NO}_3$  et composés absorbants par les activités anthropiques de combustion qui ont lieu principalement le matin (8h) et le soir (19h). Des variations

équivalentes sont observées pour les PM<sub>10</sub>, ces derniers demeurent cependant à des niveaux élevés ( $> 230 \mu\text{g m}^{-3}$ ) sur des périodes plus longues, c'est-à-dire de 8h à 12h et le soir de 19h à 22h ( $\sim 250 \mu\text{g m}^{-3}$ ).

La variabilité horaire observée pour la composition chimique des MA marines est caractérisée par une nette augmentation des SO<sub>4</sub> à 14h ( $> 1,5 \mu\text{g m}^{-3}$ ), heure d'installation de la brise de mer. Les niveaux d'OM, et à un moindre degré ceux des NO<sub>3</sub>, augmentent eux après 15h. Au sein de ces masses d'air, les niveaux de BC, supérieurs au Fer, atteignent leur maximum à 20h ( $\sim 3 \mu\text{g m}^{-3}$ ) avec les BrC. Les concentrations en PM<sub>10</sub> augmentent à partir de 14h et restent relativement constantes ( $> 150 \mu\text{g m}^{-3}$ ) jusqu'à 21h (Figure 4.6c). Ces niveaux en particules supermicroniques peuvent s'expliquer par des apports de SS en plus des MD.

## 4.1.2 Identification des sources

### 4.1.2.1 Origines des masses d'air et des vents de surface

Les clusters de rétro-trajectoires, présentés Figure 4.7, permettent de mieux appréhender les sources distantes voire régionales influençant le site durant la POI-2, en mettant en évidence des influences régionales majoritairement continentales et plus spécifiquement en provenance de la région saharienne. En effet, au cours de la POI-2, trois des 4 clusters sont purement continentaux. Le quatrième cluster (16% des trajectoires) provenant de l'ouest de la Mauritanie, séjourne presque 24h (sur les 48h de remontée) au-dessus de l'Océan Atlantique, où il longe les côtes mauritaniennes puis sénégalaises en survolant Dakar. Ce cluster « côtier », déjà observé lors de la POI-1 SHADOW, se distingue des trois autres par son transport à basse altitude. Les 3 clusters qui atteignent le site par le NE proviennent de la région sahélienne, connue comme une source importante de MD. Les rétro-trajectoires les plus fréquentes sont regroupées au sein d'un cluster à 45%, qui trouve son origine au sud/sud-est de la Mauritanie ( $< 0,5 \text{ km}$  d'altitude). Les trajectoires restantes sont scindées en 2 clusters, provenant de deux zones différentes du Mali et finissent par emprunter des couloirs communs lors de leur passage au-dessus du Sénégal où elles baissent également en altitude. Parmi ces 2 clusters, l'un (16%) se distingue par la distance parcourue par les rétro-trajectoires, ces dernières provenant du centre du Mali, et l'autre (23%) par un transport le long de la frontière entre le Mali et la Mauritanie.

Nous avons également tracé Figure 4.7 les clusters pour les mois de novembre, décembre et janvier (Figure 4.7b-d). On remarque, tout d'abord, que novembre et janvier présentent tous deux 4 clusters au lieu de 2 seulement pour le mois de décembre. Ensuite, on constate que le cluster « côtier » n'est observé qu'en novembre, avec 31% des rétro-trajectoires, pouvant justifier la plus forte influence des SO<sub>4</sub> observée en début de POI.

Novembre et janvier sont les seuls mois pour lesquels on observe un cluster avec une trajectoire longeant la frontière entre le Mali et la Mauritanie, avec respectivement 18 et 25%. En novembre, ce cluster parcourt une plus courte distance, longitude -9 contre -6

(frontière Est de la Mauritanie) pour le cluster de janvier, ce dernier étant transporté à plus haute altitude (1,25 contre 0,5km).

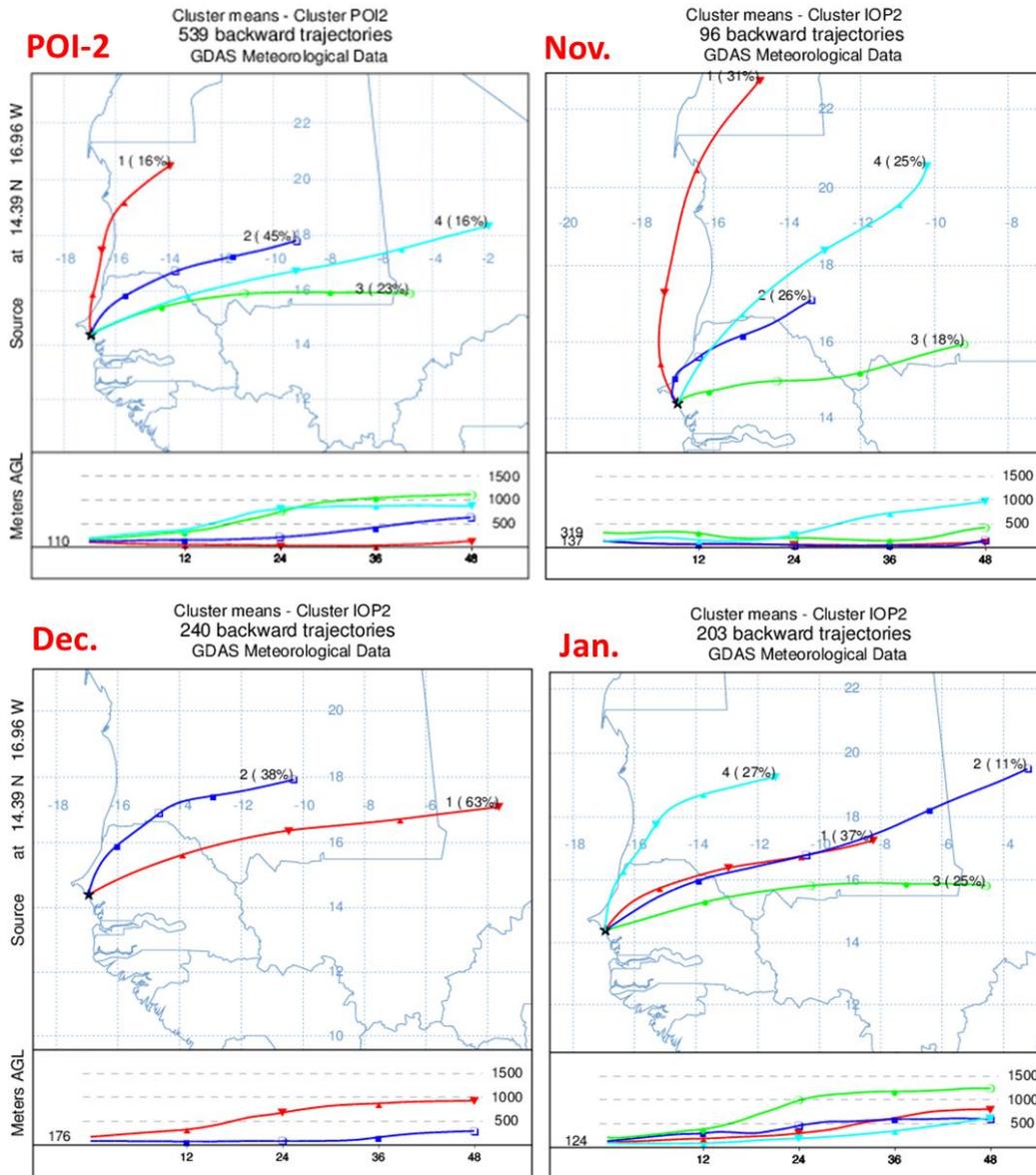


Figure 4.7. Clusters réalisés à partir des rétro-trajectoires à 48h calculées avec le modèle HYSPLIT pour les masses d'air en surface pour l'ensemble de la POI-2, novembre et décembre 2015 et janvier 2016.

A l'échelle régionale, le mois de décembre apparaît exclusivement sous influence continentale avec 63% des rétro-trajectoires en provenance du Mali et 38% en provenance de la Mauritanie. Un certain nombre d'études ont mis en évidence des sources d'émissions de poussières sahariennes en se basant sur des modèles et des observations satellitaires. Le bassin Taoudeni, situé au nord du Mali, d'où sont originaires les 2 clusters de décembre, représente une importante source d'émissions en MD (Crouvi et al., 2012; Moreno et al., 2006; Schepanski et al., 2012), offrant une première explication aux fortes concentrations mesurées à cette période (Figure 4.5). De même, les faibles niveaux en MD observés en

début de POI-2 et les niveaux modérés de janvier s'expliquent par le fait que seules 25% des rétro-trajectoires de novembre et ~50% de celles de janvier proviennent de cette source. De plus la légère variation dans le transport des masses d'air arrivant par le nord du site entre décembre et janvier, pourrait justifier de l'augmentation des concentrations en OM lors du dernier mois de la campagne (Figure 4.19b), avec des rétro-trajectoires passant aux nord de Saint-Louis, à la frontière entre le Sénégal et la Mauritanie, où ont lieu davantage de feux de biomasse (Annexe 2, Figure A2.1).

#### 4.1.2.2 Origines des OM

La PMF a été appliquée sur les séries temporelles des spectres de masse des espèces organiques mesurées lors de la POI-2. Parmi les solutions testées, pour chaque modélisation, n'ont été prises en compte que les solutions dont le  $Q/Q_{\text{exp}}$  normalisé était proche de 1. Pour l'identification des facteurs, leurs spectres de masse ont été comparés aux profils de références des OA issus de la base de données des spectres AMS (<http://cires1.colorado.edu/jimenez-group/AMSsd/>). La cohérence de leurs profils journaliers a également été vérifiée.

Sans aucune contrainte appliquée au modèle, un facteur, dont le profil est dominé par les fragments  $m/z$  28 ( $\text{CO}^+$ ) et  $m/z$  44 ( $\text{CO}_2^+$ ), a facilement été identifié et attribué à des OOA fortement oxydés (ressemblant plutôt à un facteur MO-OOA). On notera que, contrairement au LO-OOA de la POI-1, aucun autre type de OOA n'a été observé lors de l'investigation des modélisations sans contraintes de 2 à 10 facteurs. Tout comme lors de l'application de la PMF en POI-1, le modèle a rencontré des difficultés pour séparer les sources primaires HOA et COA, ces derniers ayant en commun les pics correspondant à la fragmentation d'hydrocarbures, à savoir les  $m/z$  27, 41, 55 ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$ ) et 29, 43, 57 ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ ). De plus l'analyse de leurs zones d'émissions durant la POI-1 a montré qu'ils étaient principalement produits au nord du site. La POI-2 étant majoritairement sous influence de ce secteur, il est possible que le même problème de co-variation des facteurs soit rencontré auquel s'ajoute un jeu de données plus réduit (2811 observations contre 3931 en POI-1). Leur différenciation reste possible grâce aux rapports entre les fragments 41/43 et 55/57 qui sont plus importants pour COA (Mohr et al., 2012), tandis que les HOA présentent des pics spécifiques et intenses à 69 et 71. Les solutions à 3 et 4 facteurs sans contraintes ont permis d'identifier un facteur BBOA dont le profil présente une corrélation de 0,94 avec le profil moyen de BBOA reporté par Ng et al. (2011). Ce facteur, lié à des espèces organiques provenant de la combustion de biomasse, était attendu sur cette seconde campagne, ce type de feux ayant principalement lieu entre décembre et février dans la région de l'Afrique de l'Ouest. De plus, les mesures co-localisées du Lidar Lilas ont permis la mise en évidence du transport, au moins en altitude (3-4 km), d'aérosols issus de feux de biomasse, avec plusieurs événements notamment en fin de campagne (20 et 24 janvier 2016).

Dans un second temps, la PMF a été utilisée en contraignant des profils issus de la littérature et ceux obtenus au cours de la POI-1. Nous avons notamment tenté de contraindre le LCOA,

malgré son absence dans les solutions non contraintes. Les solutions obtenues à partir de cette seule contrainte n'ont cependant pas abouti à un facteur satisfaisant, le modèle l'associant presque exclusivement avec le facteur OOA (quel que soit le degré de liberté imposé). Ceci est très vraisemblablement lié à sa faible occurrence au cours de cette campagne, sachant qu'il ne représentait déjà que 3% en moyenne au cours de la POI-1, et incluait vraisemblablement une part d'influence marine (liée aux dépôts de SS dans les terres et à sa combustion lente dans les décharges) également plus faible lors de la POI-2.

Finalement, la méthode des « *a-value* » a été appliquée en contraignant les profils de sources primaires identifiés à partir de l'analyse des solutions non contraintes. Les profils employés pour cette méthode sont ceux du HOA (POI-1) et COA (POI-1) ainsi que le profil moyen de BBOA reporté par Ng et al. (2011). Ces derniers ont été contraints, d'abord séparément, puis par deux, et enfin par trois, en utilisant des degrés de liberté allant de 0 (totalement contraint) à 0,7. Dans la solution finale, les profils de HOA et BBOA ont été contraints avec 50% de liberté, et celui de COA avec 30%.

Les spectres de masse moyens, les cycles journaliers médians et moyens, les roses de vents et les contributions des facteurs issus de la solution PMF finale sont reportés Figure 4.8. Leurs graphiques NWR et cartes PSCF sont en Figure 4.9. La solution PMF retenue présente trois OA primaires : HOA, COA et BBOA, et un OA secondaire, OOA, dont les contributions moyennes respectives sont de 22, 26, 18 et 35%. HOA et COA sont très similaires aux deux profils déterminés durant la POI-1 avec respectivement  $r = 0,93$  et  $r = 0,92$ . Les profils corrélent également avec ceux de la littérature : le coefficient de corrélation est de 0,96 avec le profil moyen de HOA reporté par Ng et al. (2011) et on obtient un coefficient de corrélation de 0,93 entre notre COA et celui de Crippa et al. (2013). Leurs profils diurnes continentaux affichent tous deux des pics bien spécifiques à 8h ( $> 1,5 \mu\text{g m}^{-3}$ ) et 19h ( $> 2 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Lorsque le site se trouve influencé en surface par des MA marines, les pics du soir en COA et HOA se trouvent retardés d'une à deux heures.

En termes de variabilités temporelles, HOA et COA semblent relativement corrélés entre eux avec un coefficient de corrélation de 0,76 obtenu entre leurs séries temporelles respectives, ce qui pourrait suggérer soit des sources communes soit des émissions concomitantes de ces sources résultant en leur mélange au sein des masses d'air. L'espèce non organique possédant la plus forte corrélation avec COA est  $\text{NO}_3$  avec  $r = 0,67$ . La nature semi-volatile de  $\text{NO}_3$  fait qu'il est généralement associé à des masses d'air peu âgées, supposant une émission locale du COA. Cette tendance se confirme aussi bien pour COA que pour HOA, avec des roses de pollution (Figure 4.8) et graphes NWR (Figure 4.9), qui pointent vers des sources communes proches du site (vents inférieurs à  $4 \text{ km h}^{-1}$ ) et situées au Nord-Est et au Nord-Ouest ( $6$  et  $8 \text{ km h}^{-1}$ ) avec des maximums de concentrations rencontrés principalement en fin de journée. Le COA présente des sources supplémentaires en provenance du Nord et du Nord-Ouest probablement liées aux activités de cuisson domestique à M'Bour et dans les nombreux restaurants de Saly. Le HOA se démarque avec deux sources en direction de l'Est,

dont une très locale amenée par des vents faibles ( $< 4 \text{ km h}^{-1}$ ), et une source plus distante, probablement régionale, associée à de fortes vitesses de vents ( $> 12 \text{ km h}^{-1}$ ). Des corrélations modérées sont obtenues pour HOA et COA avec BrC (coefficients de corrélation respectivement de 0,63 et 0,56), les activités de cuisson mais également la combustion de bois pouvant émettre du carbone brun (Dall'Osto et al., 2015; Fröhlich et al., 2015a). Les HOA semblent également posséder une variabilité temporelle proche de celles des BC et du Fe avec un coefficient de corrélation de 0,61 avec ces deux composés, ce qui correspond aux polluants typiques associés au trafic : carbone suie issu de la combustion de carburants fossiles (Massoli et al., 2012) et Fer provenant de la resuspension des poussières par les véhicules (Thorpe and Harrison, 2008).

Le profil journalier du OOA associé aux influences de MA continentales présente un pic matinal à 8h ( $\sim 1,5 \mu\text{g m}^{-3}$ ) coïncidant avec ceux de HOA et COA, ce qui pourrait s'expliquer par un vieillissement rapide (liée à la photochimie très active sur ce site) d'AOS formés à partir des espèces issues de la combustion. La variabilité temporelle des OOA corrèle d'ailleurs avec celle des COA et HOA ( $r = 0,67$ ) et avec celle des  $\text{NO}_3$  ( $r = 0,64$ ), ce qui confirmerait une source commune, leurs roses de pollution présentant des maxima en direction du NE en fin de journée. Les graphes NWR des COA, HOA et OOA relient ces émissions à une zone source commune en direction du NE, probablement liée aux activités locales car amenées par des vents faibles ( $< 4 \text{ km h}^{-1}$ ). Le profil journalier correspondant aux MA marines montre des concentrations en OOA supérieures à  $1,5 \mu\text{g m}^{-3}$  avec un maximum à  $2 \mu\text{g m}^{-3}$ , cette différence avec les MA continentales atteste du caractère secondaire de ce facteur. Les OOA amenés sur le site au sein des masses d'air marines sont probablement formés par oxydation de AOP durant leur séjour au-dessus de l'océan. Ces AOP peuvent provenir aussi bien d'émissions naturelles (organo-nitrés biogéniques) qu'anthropiques ; les HOA et COA émis régionalement (Figure 4.7) ou localement au niveau des sites côtiers seraient ainsi transportés vers l'océan où ils s'oxyderaient avant de revenir sur le continent sous forme d'OOA au sein des masses d'air marines (Lee et al., 2017; Zhang et al., 2007b). Ce phénomène, déjà observé lors de la POI-1, se confirme avec des contributions du OOA passant de 33% sous influence de MA continentales à 44% sous influence de MA marines, ainsi que par les concentrations absolues maximales observées vers 15h et mises en évidence par la rose de pollution du facteur (Figure 4.8c). La part marine du facteur transparait dans son graphe NWR (Figure 4.9), les plus fortes concentrations ( $> 4 \mu\text{g m}^{-3}$ ) étant rencontrées pour les secteurs Ouest et Sud-Ouest et pouvant être associées à des vents de plus de  $12 \text{ km h}^{-1}$ . Les origines régionales de cette source sont également observables par des concentrations modérées ( $> 4 \mu\text{g m}^{-3}$ ) rencontrées pour l'ensemble des directions de vents. La carte PSCF de l'OOA indique des concentrations plus importantes pour les masses d'air en provenance de la frontière entre le Mali et la Mauritanie, zone où des feux de biomasse ont été observés par les produits satellitaires (Annexe 2, Figure A2.1). Ceci met en évidence qu'au moins une partie des émissions organiques par les feux de biomasse arrive sous forme déjà oxydée sur le site de M'Bour. Une telle oxydation des BBOA

durant leur transport a déjà été mise en évidence à Welgegund (Afrique du Sud) par Vakkari et al. (2014).

Les émissions de feux de biomasse atteignent également le site de M'Bour sous forme de BBOA en quantité plus modérée, avec des concentrations globalement inférieures à  $0,6 \mu\text{g m}^{-3}$ . Notons que la faible variation de la contribution du facteur, 4%, selon l'origine des masses d'air souligne la présence de BBOA aussi bien au sein des masses d'air continentales que marines. Leur profil journalier continental arbore des pics communs avec les HOA et COA à 8h et 19h pour le profil des MA continentales ainsi qu'à 20h-21h sous influence des MA marines, signifiant soit des sources communes soit un transport au sein des mêmes masses d'air. En plus d'un pic supplémentaire à 17h sous influence continentale par rapport aux autres AOP, l'absence de corrélation entre les BBOA et toute autre espèce suggère cependant des sources d'émissions spécifiques. La pluralité des secteurs contribuant aux concentrations moyennes de ce facteur, ainsi que les fortes concentrations rencontrées principalement aux extrémités du graphe NWR, viennent appuyer le caractère régional de cette source. Cet argument est soutenu par la carte PSCF (Figure 4.9) qui adjoint le transport des BBOA à des masses d'air ayant circulé au nord de Saint Louis. Les observations satellitaires, et notamment les produits MODIS reportant les feux actifs, ont permis de rendre compte de l'occurrence d'un certain nombre de feux dans cette zone entre novembre 2015 et janvier 2016.

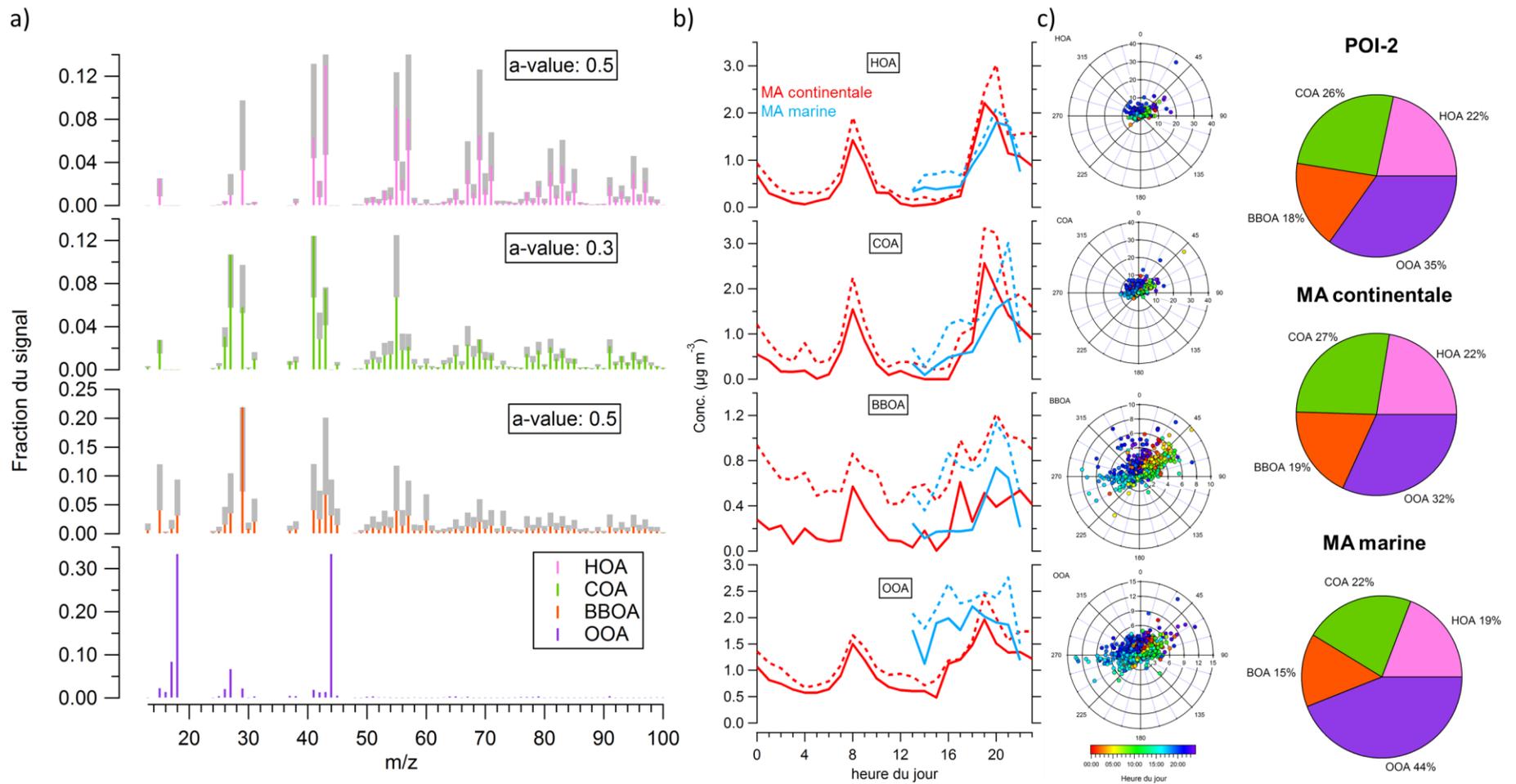


Figure 4.8. Solution PMF à 4 facteurs avec (a) profils  $m/z$ , (b) profils journaliers (médiane : traits pleins, moyenne : pointillés) des MA continentales (rouge) et marines (bleu), (c) roses de pollutions associées (colorées en fonction de l'heure) et les diagrammes en secteurs sur l'ensemble de la POI-2 et selon les MA.

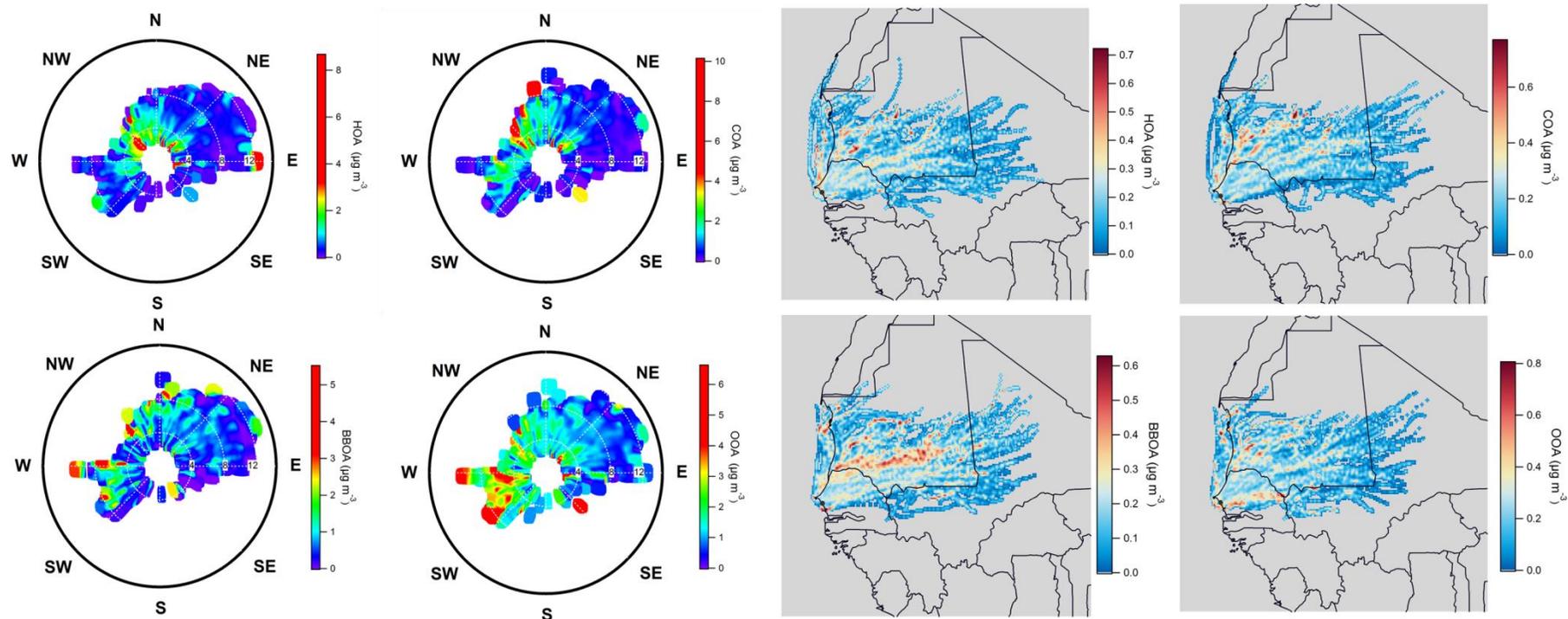


Figure 4.9. Graphes NWR des 4 facteurs PMF identifiés et cartes PSCF associées aux facteurs présentant une ou plusieurs origines régionales.

### 4.1.2.3 Origines géographiques des espèces mesurées en surface

La Figure 4.10 présente les roses de pollutions, les graphes NWR et les cartes PSCF des différentes espèces mesurées au cours de la POI-2. Des origines géographiques se distinguent pour certaines espèces. Les origines plus distantes de certaines espèces se vérifient au travers de leurs graphes NWR ; c'est notamment le cas des  $\text{SO}_4$ , et d'une part des  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4$  et OOA, amenés sur le site par des masses d'air en provenance de l'océan (ouest) et associés à des vents relativement forts ( $> 4 \text{ km h}^{-1}$ ). Les secteurs d'où sont émises ces particules se précisent au moyen des cartes PSCF, pour lesquelles les fortes concentrations proviennent de masses d'air ayant circulé au-dessus des voies de transport maritime (Endresen et al., 2003; Moldanová et al., 2009) situées le long des côtes sénégalaises et mauritaniennes puis de Dakar. Nous considérerons la source naturelle comme minoritaire à la vue des faibles concentrations en planctons observées par les produits satellitaires (Annexe 2, Figure A2.3) dans la zone géographique où les rétro-trajectoires semblent se charger en  $\text{SO}_4$ .

Une seconde source régionale en provenance de l'est avait précédemment été mise en évidence pour les HOA. On observe qu'une partie des OOA, Chl et des  $\text{NH}_4$  semblent provenir de cette même direction. Or, la présence de Chl et  $\text{NH}_4$  au sein d'une même masse d'air suggérerait que ces espèces se trouvent sous forme neutralisée ; de plus les diagrammes NWR de ces deux espèces présentent des maximums de concentrations associés à des vents de  $12 \text{ km h}^{-1}$ , soit en périphérie du diagramme, indiquant que ces produits de combustion sont apportés par des masses d'air relativement âgées. Une part du Fe, tout comme les  $\text{PM}_{10}$  et  $\text{PM}_{2.5}$ , trouvent leur origine entre le secteur NE et l'est, avec un transport le long de la frontière entre le Mali et la Mauritanie, pointant clairement en direction de sources sahariennes. Les concentrations maximales obtenues pour les  $\text{PM}_{10}$  et les niveaux modérés en Fe laissent supposer un mélange de MD avec les produits de combustions de biomasse, un mélange déjà mis en évidence durant AMMA (Hand et al., 2010; Paris et al., 2010). De plus, les rétro-trajectoires associées à ces fortes concentrations longent les régions où de nombreux feux ont été observés. La tendance des BBOA à s'oxyder rapidement au cours de leur transport (Cubison et al., 2011; Sumlin et al., 2017; Vakkari et al., 2014) ainsi que la variabilité des m/z 44 et m/z 60 en fonction du processus de combustion (Milic et al., 2017), fait qu'il est possible que les émissions de matière organique produites par les feux de biomasse soient observées sous forme d'OOA, et dans une moindre mesure de HOA, lorsqu'ils atteignent le site de M'Bour.

Des sources locales situées au NO et au NE du site présentent des émissions communes de BC, BrC, Fe et de HOA et COA, des directions principalement rencontrées en début et fin de journée. Leurs graphes NWR mettent également en évidence des sources plus éloignées en provenance du NO, qui associent des niveaux importants en BC, HOA et COA. Celles-ci sont probablement liées aux activités anthropiques de M'Bour, du quartier touristique de Saly et des villes situées au nord de M'Bour, donnant lieu à un mélange des produits de combustion

par les moteurs et d'activités de cuisson au sein des masses d'air en provenance du continent, accompagnées d'une resuspension des poussières.

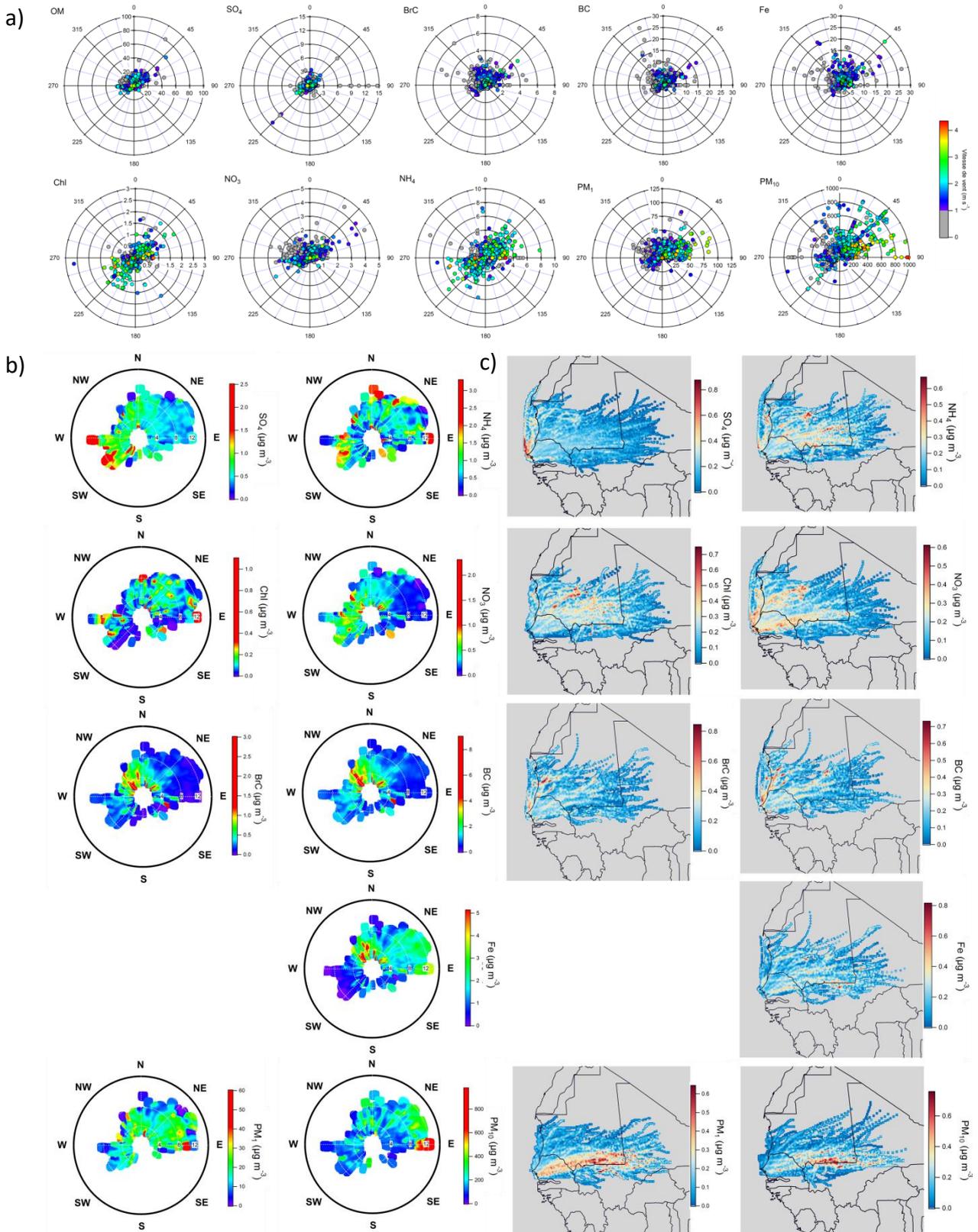


Figure 4.10. (a) Roses de pollution, (b) graphes NWR et (c) cartes PSCF des espèces mesurées durant la POI-2.

Les cartes PSCF confirment qu'une large part des masses d'air se charge en composés carbonés et organiques, à proximité des côtes mauritaniennes, à proximité de Nouakchott (capitale mauritanienne de plus d'un million d'habitants), ainsi qu'à leur passage au-dessus de Dakar. Ces masses d'air s'enrichissent également le long du couloir maritime, soutenant l'hypothèse de l'émission de produits de combustion par les moteurs des bateaux, constatée notamment pour les  $\text{SO}_4$ .

## 4.2 Propriétés optiques des aérosols

### 4.2.1 In situ

Les valeurs moyennes des coefficients d'absorption, de diffusion et d'extinction in situ, mesurés dans les  $\text{PM}_{10}$  à 525 nm, sont reportées Figure 4.11. On constate que durant la POI-2 les particules diffusantes dominent la fraction submicronique avec un coefficient de diffusion moyen de  $85 \text{ Mm}^{-1}$ , une valeur presque trois fois supérieure à celle du coefficient d'absorption moyen ( $27 \text{ Mm}^{-1}$ ), résultant en un coefficient d'extinction moyen de  $121 \text{ Mm}^{-1}$  (sur la période de mesures coïncidentes). En terme de diffusion, les niveaux mesurés à M'Bour dans les  $\text{PM}_{10}$  sont proches de ceux qui ont été mesurés dans la fraction TSP sur le site urbain de Grenade (Lyamani et al., 2008) ou sur le site rural semi-aride de Tongyu en Chine (Wu et al., 2012) et ils sont supérieurs à la valeur moyenne obtenue dans les  $\text{PM}_{2.5}$  sur le site rural de Pasadena (Thompson et al., 2012). Ceci met en évidence la forte influence de composés diffusants submicroniques, principalement les MD, sur le site de M'Bour. La valeur moyenne du coefficient d'absorption mesuré à M'Bour dans les  $\text{PM}_{10}$  est comparable aux niveaux observés à Grenade (Lyamani et al., 2008) ou Shanghai (Han et al., 2015a) dans les  $\text{PM}_{2.5}$ . On constate ainsi que les niveaux d'absorption mesurés en surface à M'Bour au cours de la POI-2 sont équivalents à ceux d'importants sites urbains, et ce malgré des sources d'émissions moins importantes en composés absorbants anthropiques. Cela signifie donc que les sources de composés absorbants naturels, à savoir les MD (60%, Figure 4.3), contribuent de façon importante à l'absorption dans les  $\text{PM}_{10}$ . Enfin, il est à noter que les niveaux mesurés à M'Bour se situent bien au-dessus des valeurs moyennes de coefficients de diffusion et d'absorption obtenues dans la fraction fine des sites de fond d'Espagne (Pandolfi et al., 2014), des USA (Andrews et al., 2011) ou du Tibet (Dumka et al., 2015).

La valeur moyenne de 1,5 obtenue pour l'AAE (Absorption Ångström Exponent) durant la POI-2 suggère une dépendance spectrale non négligeable dans les courtes longueurs d'onde, généralement associée dans la région à la présence de particules de feux de biomasses ou de MD. Cette valeur d'AAE rend compte d'un mélange de BC, issus de la combustion de combustibles fossiles ( $\text{AAE} \approx 0,7-1,1$ ), avec des BrC ( $1,4 < \text{AAE} < 2$ ), émis par différents processus de combustion (dont les feux de biomasse), et/ou des MD ( $2 < \text{AAE} < 6$ ) dont l'absorption est principalement due à leur contenu en Fer. Notre valeur d'AAE est légèrement supérieure à celles de 1,4 et 1,3 reportées par Ealo et al. (2016) à Montsec (Espagne) et Valenzuela et al. (2015) à Grenade, pour des périodes sous influence de MD. Yang et al. (2009) rapportent également un AAE moyen de 1,5 sur l'ensemble de leur étude

menée à Pékin. Au cours de cette dernière étude, BC, MD, évènements de feux de biomasse ont été observés : les AAE lors des évènements de poussières (MD+BC) étaient de 1,8 contre 1,5 pour un mélange de BC et BrC issus d'évènements de BB.

Les séries temporelles journalières présentées Figure 4.11 montrent que les journées pour lesquelles la diffusion est la plus importante ne sont pas nécessairement associées à de fortes valeurs d'absorption, soulignant la variabilité des composés rencontrée dans la fraction submicronique au cours de la POI-2. Avec un maximum d'extinction le 15 décembre 2015 de  $\approx 250 \text{ Mm}^{-1}$  dû à de fortes valeurs d'absorption et de diffusion, en plus d'un EAE supérieur à 1, nous pouvons supposer qu'un mélange se produit au niveau du sol entre MD et autres particules absorbantes plus fines (dans les  $\text{PM}_{10}$ ). D'autres maximums sont observés en diffusion, notamment le 27 décembre 2015, alors que l'absorption in situ demeure autour de la valeur moyenne ( $\approx 30 \text{ Mm}^{-1}$ ), mettant cette fois en évidence la domination des MD dans les  $\text{PM}_{10}$ .

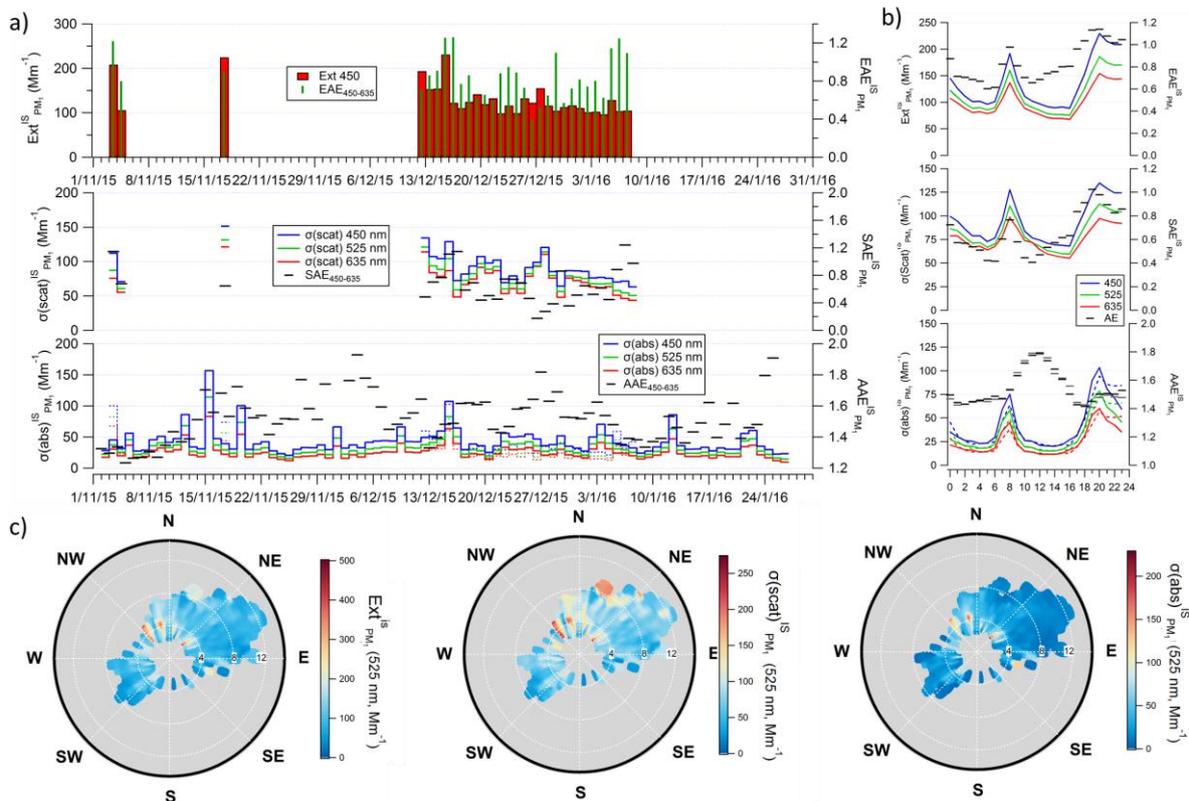


Figure 4.11. (a) Séries temporelles journalières des mesures in situ (IS) en surface de coefficients d'extinction, de diffusion et d'absorption dans les  $\text{PM}_{10}$  avec leurs AE respectifs, (b) Profils journaliers associés avec en pointillé les profils d'absorptions correspondant à la période où ont eu lieu les mesures de diffusion et (c) graphes NWR des grandeurs extensives.

Les profils diurnes des 3 grandeurs (coefficients d'extinction, d'absorption et de diffusion) présentés Figure 4.11b montrent des variations très similaires, avec deux pics principaux mesurés le matin et le soir. Ces pics, correspondant à des heures de fortes activités humaines, sont donc caractérisés par la présence dans les  $\text{PM}_{10}$  de composés aussi bien absorbants que diffusants. Cependant, on observe une différence notable du point de vue

de la dépendance spectrale des coefficients de diffusion et d'absorption. En effet, le SAE augmente de façon importante lors de ces deux pics, doublant lors du pic de 8h (de 0,4 à 0,8) et augmentant progressivement après 12h pour atteindre un maximum de 1 à 19h, précédant ainsi le pic de diffusion de 20h. Ceci nous indique que des particules plus fines sont émises au cours de ces pics. Ainsi, la taille de ces particules et l'heure à laquelle elles sont mesurées tend à confirmer leur origine anthropique car les aérosols produits par les processus de combustion sont de taille inférieure à ceux produits par des processus mécaniques, tels que les MD et les SS (Clarke et al., 2004; Lighty et al., 2000). Toutefois, l'augmentation du coefficient de diffusion observée peut aussi s'expliquer par la présence de MD provenant de phénomènes de resuspension par le trafic. On observe également Figure 4.11b que le profil journalier de l'AAE augmentent régulièrement à partir de 8h pour atteindre une valeur maximale de 1,8 à 12h avant de diminuer à nouveau jusqu'à une valeur minimale de 1,4 mesurée à 17h. Cette variation étant liée des niveaux faibles et constants des propriétés extensives, elle doit résulter d'une diminution du BC sans perte de masse. On remarquera également une très légère augmentation de l'AAE au cours des pics du matin et du soir, de 1,4 à 1,5. La valeur de 1,4, comme nous l'avons vu plus haut, correspond déjà à un mélange de BC avec un LAC (BrC ou MD) dont la dépendance spectrale est plus marquée. De ce fait, l'augmentation lors de ces pics peut signifier soit l'augmentation des concentrations du composé autre que BC, soit un mélange des trois composés absorbants.

La classification inspirée de Cazorla et al. (2013) et présentée Figure 4.12, nous permet de distinguer en présence de quels LACs nous nous trouvons, en croisant les valeurs simultanées des  $AAE^{is}$  et  $SAE^{is}$  mesurées durant la POI-2. Cette dispersion des points rend compte de deux clusters distincts, par un  $SAE < 1$  pour des LAC dont le rayon devrait être proche d' $1 \mu m$ , et un  $SAE > 1$  correspondant à de très fines particules. Nous avons ensuite classé les LACs en fonction des AAE et de la taille des particules. Nous avons notamment distingué MD et BrC en partant du principe que les produits de combustion (BC et BrC) possèdent une taille inférieure aux MD. Ainsi nous considérerons être en présence de BC « purs » pour des  $AAE < 1,1$  (leur taille variant selon le SAE), de BrC « purs » pour un AAE supérieur à 2 et un SAE élevé ( $> 1,5$ ) et de MD « purs » pour un AAE supérieur à 2 et un SAE inférieur à 0,2. Aux intersections de ces zones, nous avons considéré des cas de mélanges, la zone correspondant aux mélanges des 3 espèces étant majoritairement rencontrée au cours de cette période.

Cette classification a été effectuée en colorant les données en fonction de l'heure du jour. On peut ainsi observer que la composition de fond en AAE, rencontrés principalement entre 1h et 7h, appartient aux clusters : BC « purs », MD+BC, et dans une moindre mesure aux mélanges des 3 LACs. Les pics du matin et du soir sont quant à eux principalement situés dans le cluster associant les 3 composés, attribuant l'augmentation de l'AAE et du SAE à une augmentation plus importantes des MD et BrC par rapport au BC. L'augmentation de l'AAE en milieu de journée, coïncidant avec celles des vitesses de vent et de l'ensoleillement, pourrait s'expliquer par une diminution des concentrations en BC, soit par dispersion ou par

leur oxydation ou vieillissement dans l'atmosphère, couplées à des niveaux plus importants en MD en milieu de journée (voir profils Fe et  $PM_{10}$  Figure 4.3).

Pour ce qui est de l'origine des composés absorbants, les intensités les plus importantes du coefficient d'absorption ( $> 100 Mm^{-1}$ ) proviennent surtout de sources locales situées au NO, au N, NE et SE. Le graphe NWR du coefficient de diffusion (Figure 4.11c) met en évidence les mêmes sources que celles de l'absorption dans les secteurs nord, venant confirmer l'hypothèse faite précédemment d'une source locale en composés absorbants et diffusants que sont les MD, qui seraient remis en suspension dans l'atmosphère par le trafic ayant lieu dans la ville de M'Bour. Il est important de noter que la source SE associée à de fortes valeurs de coefficients d'absorption n'est pas associée à des composés diffusants. Or cette direction pointe vers une zone où ont lieu de nombreux feux de biomasse à cette époque de l'année (Pelon et al., 2008). C'est donc à des aérosols de feux de biomasse que nous attribuerons cette source de composés absorbants. Des sources plus distantes, composées majoritairement d'aérosols diffusants, sont localisées au N et au NE du site confirmant cette fois la source de MD naturelle qu'est le Sahara. Le coefficient d'extinction correspondant à la somme des coefficients d'absorption et de diffusion, ce sont les sources communes, à savoir les sources locales, qui ressortent principalement de son graphe NWR.

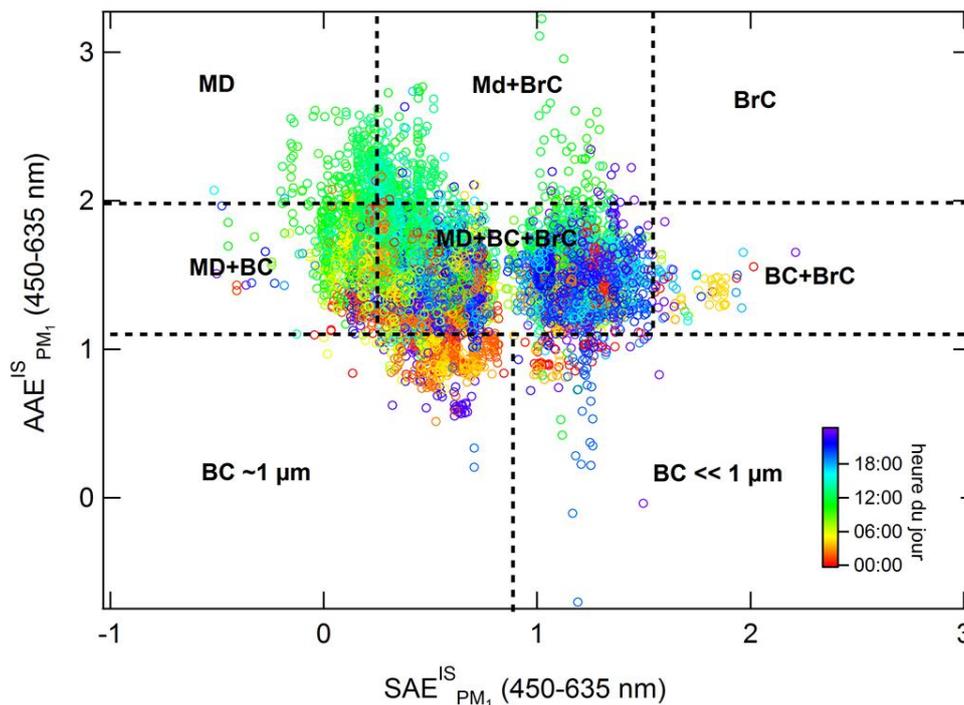


Figure 4.12. Diagramme de dispersion des AE d'absorption et de diffusion (à la résolution temporelle de l'AE33) mesurés en surface dans les  $PM_{10}$ , durant la POI-2, et colorés en fonction de l'heure de la journée (adapté de la classification de Cazorla et al., 2013).

La mesure simultanée des coefficients d'absorption et de diffusion en POI-2 a permis d'obtenir le SSA in situ dans les  $PM_{10}$ . Les valeurs moyennes obtenues au cours de la POI-2 sont respectivement de 0,71 ; 0,73 et 0,76 respectivement à 450, 525 et 635 nm (Figure

4.13). Ces valeurs mettent en évidence la présence de composés très absorbants dans les  $PM_{10}$ , et sont proches de celles mesurées en présence de MD à Grenade par Valenzuela et al. (2015) avec des SSA ( $PM_{10}$ ) moyens de 0,74 (467 nm) et 0,76 (650 nm). On notera néanmoins que la dépendance spectrale des SSA mesurés à M'Bour est plus marquée dans les courtes longueurs d'onde, soulignant l'impact des MD dans les  $PM_{10}$ . Les dépendances spectrales mensuelles, journalières et horaires des SSA in situ sont présentées Figure 3.6(a-c). Sur les 3 mois de la POI-2, c'est au mois de novembre que les SSA ( $n = 893$ ) présentent les valeurs moyennes les plus faibles, allant de 0,65 (450 nm) à 0,67 (635 nm), associées à une faible dépendance spectrale. Ceci met en évidence l'influence de particules plus absorbantes en début de POI-2. Les mois de décembre ( $n = 22021$ ) et janvier ( $n = 7289$ ) montrent des valeurs de SSA plus élevées, de 0,70-0,72 (450 nm) à 0,74-0,77 (650 nm) et une dépendance spectrale plus importante. Ceci peut s'expliquer par une augmentation de la fraction en MD (particules absorbantes dans les courtes longueurs d'onde mais également diffusantes) ou une diminution de particules purement absorbantes (BC et BrC). L'effet des MD sur les SSA mesurés dans les  $PM_{10}$  a déjà été mis en évidence dans l'étude de Valenzuela et al. (2015), avec des SSA compris entre 0,74 (467 nm) et 0,76 (650 nm) en présence de MD, et de 0,62 (467 nm) et 0,61 (650 nm) en absence de MD.

Les moyennes journalières (Figure 4.13c) des SSA rendent compte d'une importante variabilité avec des valeurs allant de 0,54 à 0,81 à 450 nm et de 0,59 à 0,88 à 635 nm. Ceci souligne qu'au cours de la POI-2, les  $PM_{10}$  sont dominés certains jours par des particules absorbantes, probablement liées à la combustion anthropique (SSA faibles), alors que d'autres jours sont plus influencés par des particules diffusantes, telles que les MD (SSA élevés). Sur l'ensemble de la POI-2, 7 journées montrent des valeurs de SSA inférieures à 0,70 (de 450 à 635 nm), indiquant une domination dans les  $PM_{10}$  de particules fortement absorbantes. Seules 3 journées présentent des valeurs de SSA supérieures à 0,80 (de 450 à 635 nm), qui indiquent une domination des MD. Ainsi, 16 jours présentent des valeurs de SSA intermédiaires, qui sont probablement associées à un mélange de plusieurs composés plus ou moins absorbants, en particulier BC et BrC, et MD.

A l'échelle de la journée (Figure 4.13b), on observe que le SSA varie également aux heures où les activités humaines sont les plus intenses. En effet, les valeurs de SSA les plus faibles (< 0,67) sont obtenues entre 20h et 23h, mettant ainsi en évidence que le soir, en surface, les  $PM_{10}$  sont principalement influencés par des composés absorbants, l'influence des MD pouvant diminuer du fait des faibles vitesses de vent observées le soir (Figure 4.6). Des valeurs de SSA plus modérées, entre 0,66 et 0,73, sont observées le matin entre 7h et 9h ainsi que de 18h à 20h, ce qui suggère une influence de particules plutôt absorbantes avec probablement une part plus importante de MD qui peuvent être associées à des phénomènes de remise en suspension par les véhicules. Le reste du temps, c'est à dire la nuit de 1h à 7h et la journée de 9h à 18h, les valeurs de SSA sont supérieures à 0,73, suggérant une influence plus forte des MD dans les  $PM_{10}$ .

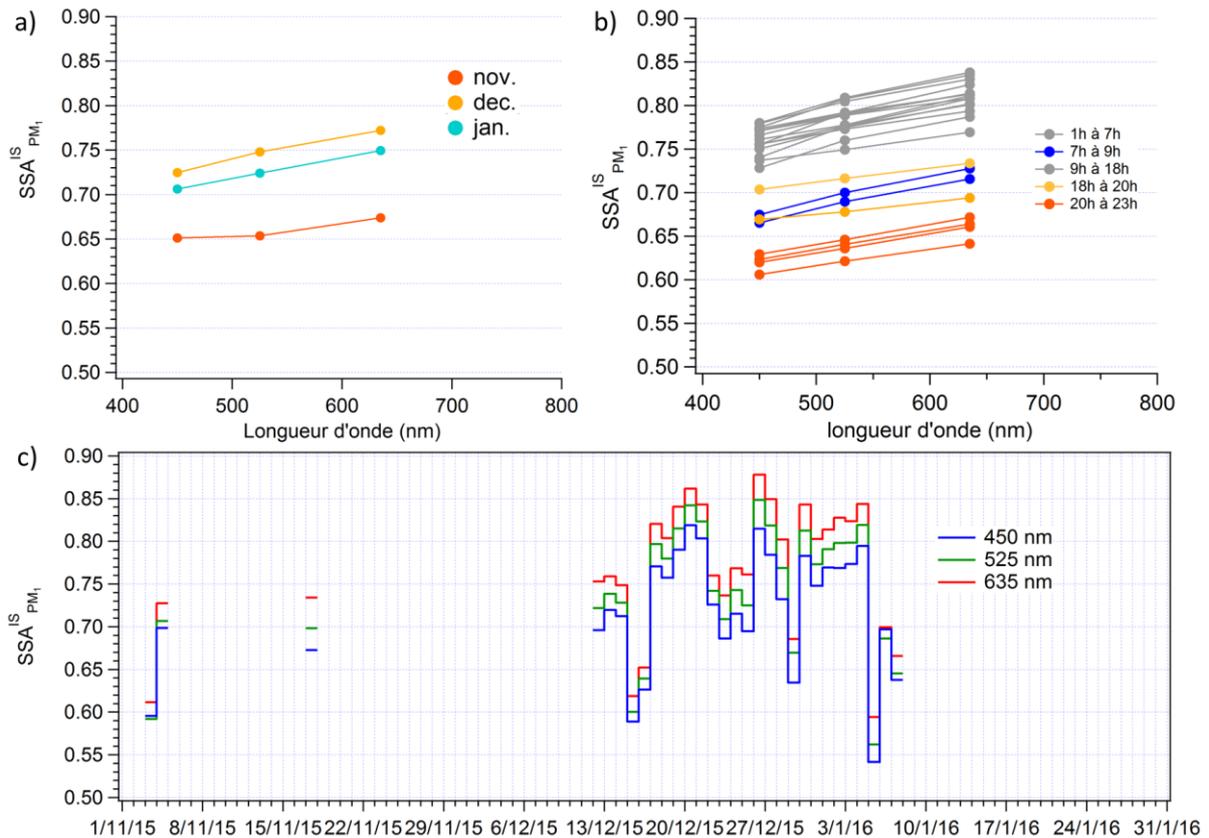


Figure 4.13. Moyennes (a) mensuelles, (b) horaires et (c) journalières de la dépendance spectrale des SSA mesurés en surface dans les PM1 à 450, 525 et 635 nm.

## 4.2.2 Télédétection

### 4.2.2.1 Lidar

La valeur moyenne du coefficient d'extinction à 532 nm mesuré à 300 m d'altitude par le lidar Cimel est de  $0,17 (\pm 0,17) \text{ km}^{-1}$  au cours de la POI-2. Cette valeur modérée témoigne d'un niveau moyen en particules à l'altitude la plus proche de la surface. Cette moyenne est toutefois légèrement supérieure à la valeur climatologique moyenne du coefficient d'extinction à la même altitude de  $0,12 \text{ km}^{-1}$  reportée par Mortier et al. (2016) à M'Bour pour la période hivernale sur les années 2006-2014. Les profils d'extinction de la Figure 4.14 rendent compte de la distribution verticale moyenne et médiane des aérosols jusqu'à 6 km d'altitude pour chaque mois de la POI-2.

Une couche d'aérosols s'étendant de la surface jusqu'à 3-4 km est observée au cours des 3 mois, traduisant un transport d'aérosols à basse altitude. Ce phénomène, spécifique à la saison sèche pour la région d'Afrique de l'Ouest, a déjà été mis en évidence aux îles du Cap Vert par Chiapello et al. (1995), ainsi qu'à M'Bour par Mortier et al. (2016), en raison de vents contraires en provenance de l'Ouest limitant l'expansion verticale de la couche d'aérosols au-delà de cette altitude. De ce fait, il est très probable que les aérosols situés dans cette couche (en dessous de 3 km) durant la POI-2, soient principalement chargés en

MD. Les mois de novembre et janvier présentent des coefficients d'extinction d'environ  $0,15 \text{ km}^{-1}$  vers la surface, qui diminuent jusqu'à  $0,03 \text{ km}^{-1}$  à partir de  $3,7 \text{ km}$  en novembre et de  $2,7 \text{ km}$  en janvier. Ces valeurs d'extinction sont inférieures à la moyenne de  $0,20 \text{ km}^{-1}$  observée en décembre de  $300 \text{ m}$  à  $1 \text{ km}$ , les valeurs diminuant progressivement jusqu'à  $2,7 \text{ km}$  où l'extinction moyenne atteint  $0,03 \text{ km}^{-1}$ . Cette variabilité mensuelle témoigne d'une charge en particules plus importante de MD à proximité de la surface en décembre par rapport à novembre ou janvier. Cette observation constitue une première explication quant aux résultats obtenus en surface avec des contributions journalières en MD submicroniques plus importantes en décembre (Figure 4.5). On peut également noter que les différences entre moyennes et médianes sont accentuées en dessous de  $1,5 \text{ km}$  d'altitude pour les mois de décembre ( $\approx 0,03$ ) et janvier ( $\approx 0,05$ ). Ces différences soulignent une plus forte variabilité des aérosols à basse altitude pour ces deux mois, suggérant des augmentations plus ponctuelles de la charge en aérosols à proximité de la surface.

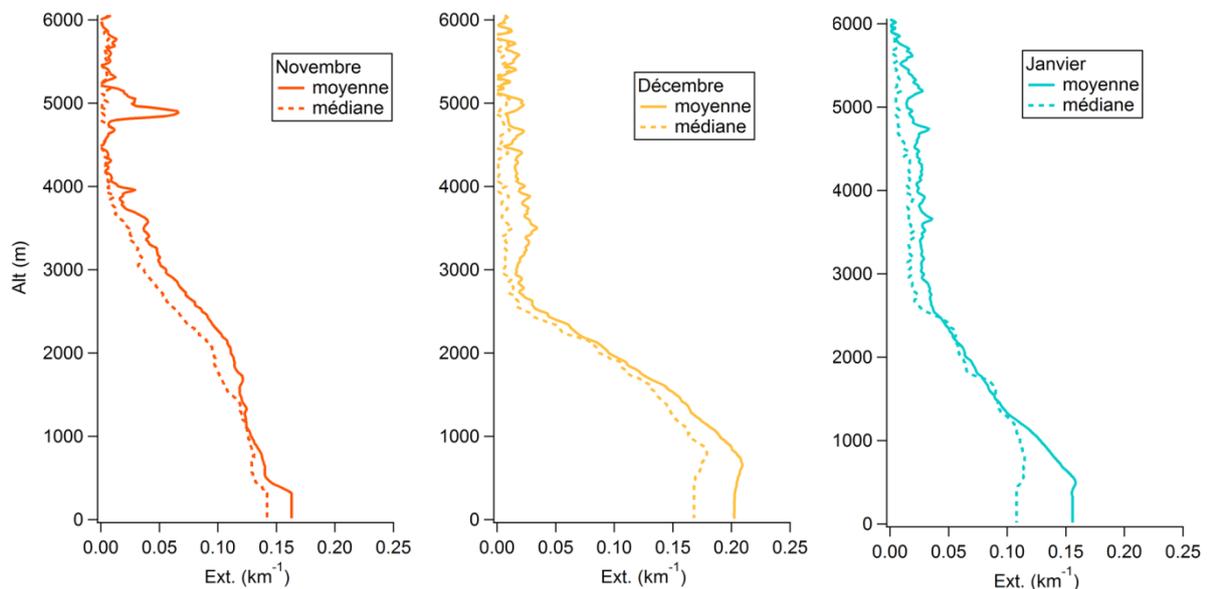


Figure 4.14. Profils Lidar mensuels moyens (traits pleins) et médians (pointillés), du coefficient d'extinction des aérosols, exprimé en  $\text{km}^{-1}$  de 0,3 à 6 km d'altitude.

Au cours du mois de novembre, l'élévation de la couche située au niveau de la surface jusqu'à  $3,7 \text{ km}$  d'altitude tendrait à être associée à un transport d'aérosols issus de la combustion de biomasse (Cavalieri et al., 2010). La seconde couche mise en évidence au travers du profil moyen, avec un coefficient d'extinction atteignant une valeur de  $0,7 \text{ km}^{-1}$  pour une altitude de  $4,9 \text{ km}$ , correspondrait au vu de sa faible épaisseur (moins d' $1 \text{ km}$ ) à des nuages de basse altitude. D'après les profils du Lidar Cimel, il apparaît alors possible qu'au cours de la POI-2, des transports de BB aient eu lieu au-dessus de  $3 \text{ km}$ , comme il a été montré que, dans la région, les BB se trouvent généralement en mélange avec des MD (Ansmann et al., 2011; Chou et al., 2008). Les analyses des mesures du Lidar Lilas semblent avoir également identifié un transport de BB en mélange avec les MD à la fois au sein de la couche basse situé en surface ainsi qu'à des altitudes supérieures au sein d'une seconde

couche située au-dessus de 4 km également mélangée à des MD (voir cas du 24-25 décembre 2015 en Annexe 2 Figure A2.4).

#### 4.2.2.2 Photomètre

Avec des valeurs moyennes d'AOT et d'AE respectivement de 0,32 et 0,46, la POI-2 présente des valeurs très proches des moyennes hivernales d'AOT (0,32) et d'AE (0,49) mesurées à M'Bour entre 2006 et 2012 (Mortier et al., 2016). Il est à noter qu'en Afrique de l'Ouest l'hiver est une période au cours de laquelle les charges en aérosols sur la colonne atmosphérique, bien que très significatives, sont en général moins fortes qu'au printemps et en été (Léon et al., 2009; Mortier et al., 2016). On peut noter que la valeur moyenne d'AE de la POI-2 (0,46) est légèrement supérieure à la moyenne globale de 0,37 obtenue à M'Bour par le photomètre entre 2003 et 2014 (Mortier, 2013), suggérant la présence de particules plus fines au cours de la POI-2. Toutefois, la valeur de l'AE bien inférieure à 1 indique que la colonne atmosphérique reste malgré tout dominée par les aérosols du mode grossier, ce que confirme également la valeur moyenne de 8,5 du rapport  $V_c/V_f$  restitué par le photomètre sur l'ensemble de la POI-2.

A l'échelle mensuelle, la Figure 4.15a montre que c'est au mois de décembre qu'on observe la valeur d'AOT la plus forte (0,49) à l'AE le plus faible (0,32), valeurs caractéristiques de l'influence forte de MD. Les mois de novembre et janvier sont caractérisés par des niveaux plus faibles d'AOT (respectivement 0,30 et 0,22), ainsi que des AE plus élevés, de 0,47 à 0,53, indiquant une contribution plus importante des aérosols du mode fin. Les contributions de l'AOT du mode fin à l'AOT totale respectivement de 70 et 58% pour novembre et janvier en comparaison aux 44% en décembre abondent également dans ce sens. Les moyennes mensuelles de la POI-2 montrent une légère variation des tendances pour l'année 2015 par rapport aux années précédentes, où le mois de décembre est généralement associé aux plus faibles charges en aérosols (Mortier et al., 2016). Celles-ci restent cohérentes avec les observations faites à partir des profils Lidar d'extinction (Figure 4.14) qui ont mis en évidence des charges en particules plus importantes en décembre.

A l'échelle journalière, on observe Figure 4.15b qu'un certain nombre de jours associent de fortes valeurs d'AE ( $> 0,8$ ), à des AOT modérées ( $\approx 0,2$ ), traduisant l'influence de particules fines notamment au début des mois de novembre et janvier. On observe également deux événements intenses de MD (AOT  $> 1$  et AE  $< 0,2$ ) autour du 4-5 décembre 2015 et le 27 janvier 2016, où l'AOT maximale (1,4) est atteinte. A l'opposé, nous avons dénombré seulement 5 journées de ciel clair (AOT  $\leq 0,1$ ) sur l'ensemble de la POI-2, ce type de conditions étant assez rare dans la région du fait de l'influence quasi permanente des MD causée par la proximité des sources saharienne et sahélienne. On observe également en début de campagne, une influence non négligeable des particules fines sur la colonne, mise en évidence par des AOT moyennes du mode fin légèrement supérieures à 0,2 en novembre et décembre. A l'échelle journalière, la valeur journalière maximale de l'AOT du mode fin est

atteinte le 3 novembre, avec 0.37, pour un AOT total de 0,39 ; soulignant la nette domination des particules fines présentes sur la colonne au cours de cette journée.

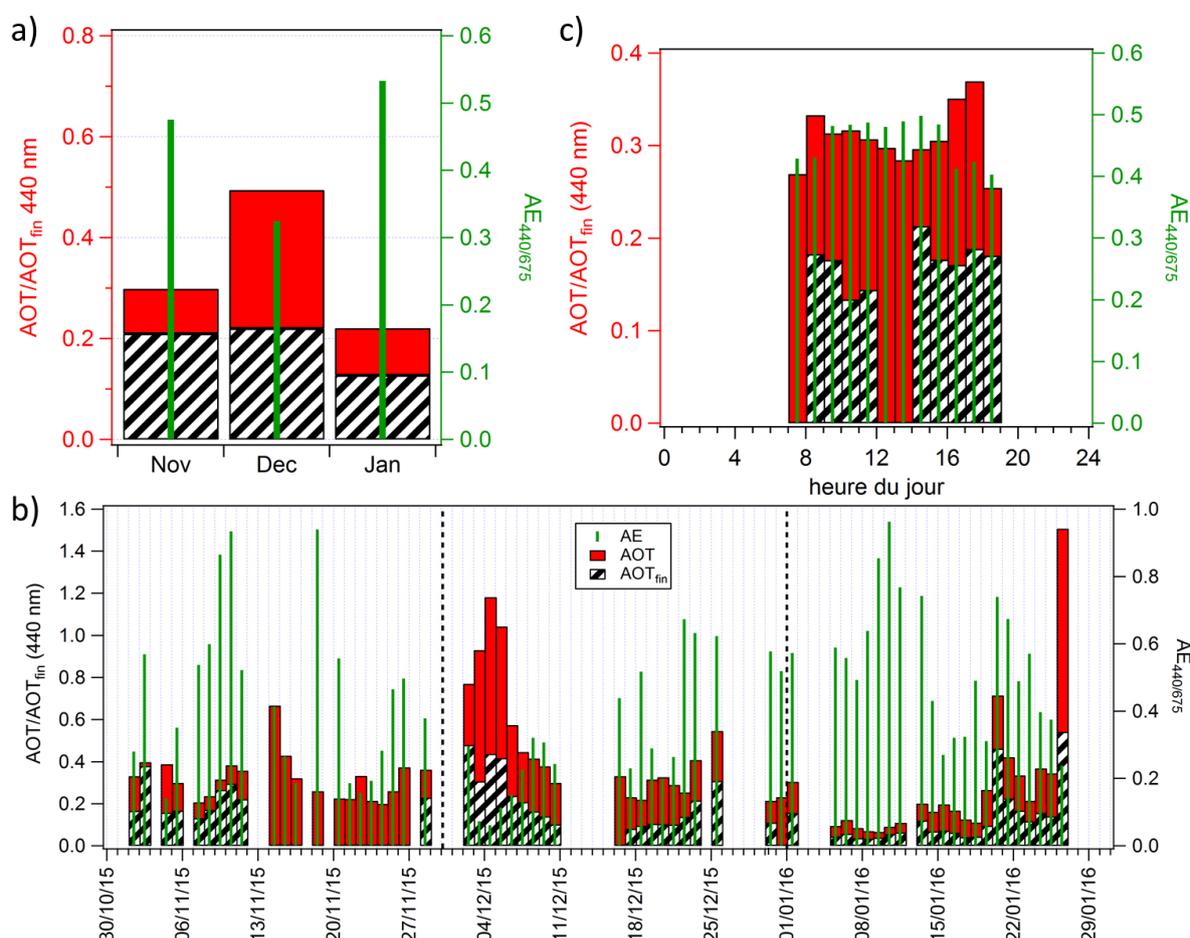


Figure 4.15. (a) Moyennes mensuelles, (b) journalières et (c) profils journaliers de l'AOT total et de l'AOT du mode fin à 440 nm et de l'AE entre 440 et 675 nm mesurés par le photomètre au cours de la POI-2 (absence de mesures de l'AOT du mode fin entre le 13 et le 28 novembre 2015).

Les profils journaliers d'AOT et d'AE présentés Figure 4.15c montrent une variabilité modérée, avec des valeurs comprises respectivement entre 0,25 et 0,37 et entre 0,41 et 0,50. L'AOT est maximale à 8h (0,33) et autour de 16h-17h (0,35-0,37) ces heures coïncidant également avec des valeurs d'AE plus faibles (< 0,43). Ces augmentations de la charge en aérosols au cours de ces pics s'accompagnent donc d'un changement de la distribution en taille des particules. Le pic de 8h concorde avec ceux des LACs, OM et PM<sub>10</sub> mesurés en surface, celui de 17h n'est lui associé qu'à un pic de PM<sub>10</sub> (voir Figure 4.6). Les valeurs d'AE sont relativement stables et plus élevées (0,38-0,39) entre 9h et 16h, avec un maximum à 14h, heure à laquelle l'AOT du mode fin est la plus élevée, ce qui suggère que la colonne atmosphérique serait d'avantage influencée par des particules fines en milieu de journée.

Afin de mieux comprendre les variations de la charge et de la taille des aérosols présents au sein de la colonne, nous avons reporté Figure 4.16 les profils moyens mensuels de la

distribution en taille et de la dépendance spectrale du SSA restitués par les mesures photométriques. Les distributions en taille (Figure 4.16a) mettent en évidence une distribution bimodale des aérosols en novembre et janvier, avec un mode fin centré autour de  $0,1 \mu\text{m}$  de rayon et un mode grossier autour de  $2 \mu\text{m}$ , alors qu'en décembre, un troisième mode apparaît avec des aérosols dont le rayon est centré autour de  $0,4 \mu\text{m}$ . On notera une domination nette du mode grossier en décembre et plus modérée en janvier, résultant pour ces 2 mois, en des  $V_c/V_f$  moyens supérieurs à 9. En novembre, la distribution en taille montre une influence plus importante par les particules fines avec une intensité du mode grossier seulement 2 fois supérieure à celle du mode fin.

Les valeurs moyennes de SSA (Figure 4.16c) montrent que les mois de décembre et janvier présentent des profils de SSA très similaires, aussi bien en terme de valeurs que de dépendance spectrale. De plus, les dépendances spectrales positives et plus marquées dans les courtes longueurs d'onde, associées à des valeurs supérieures à 0,9 sont typiques des profils de SSA des poussières désertiques (Dubovik et al., 2002). Ceci vient confirmer la forte influence des MD en décembre et janvier. Cette observation est renforcée en décembre par la forte augmentation des aérosols du mode grossier et la distribution en taille trimodale uniquement rencontrée pour des aérosols désertiques (Eck et al., 2010). Les mesures photométriques attestent ainsi de la forte influence des MD durant le mois de décembre (et en janvier dans une moindre mesure), une tendance également observée par les mesures in situ et Lidar.

Les valeurs de SSA de novembre, comprises entre 0,77 et 0,89, mettent en évidence le caractère beaucoup plus absorbant des particules mesurées au sein de la colonne. Cependant, la dépendance spectrale restant positive, ces particules se trouvent probablement en mélange avec des MD (Derimian et al., 2008). Les transports en altitude mis en évidence par le profil d'extinction moyen du mois de novembre (Figure 4.14), couplés à la présence de particules fines et absorbantes au sein de la colonne (Figure 4.16a,c), viennent confirmer l'influence de BB en altitude en plus des MD, probablement présents dans les deux couches (Cavalieri et al., 2010; Johnson et al., 2008; Léon et al., 2009).

Les moyennes horaires de la distribution en taille (Figure 4.16b) et de la dépendance spectrale du SSA (Figure 4.16d) suggèrent que le pic en AOT du mode fin observé à 14h (Figure 4.15b) pourrait être lié à un apport d'aérosols absorbants. La distribution en taille montre clairement un mode fin plus intense et une intensité du mode grossier parmi les plus faibles de la journée, conduisant à un  $V_c/V_f$  de 6,1, valeur diurne également la plus faible. Ce pic en particules fines est associé à un spectre de SSA avec une dépendance spectrale assez peu accentuée, ainsi que des valeurs très inférieures à 0,9 sur l'ensemble de la gamme spectrale, typique d'un mélange de MD et de particules absorbantes. Ce type de mélange est également observé de 8h à 11h avec des valeurs de SSA globalement inférieures à 0,9, alors que le reste de la journée la colonne est plutôt dominée par les MD. En revanche, la distribution en taille est plus variable d'une heure à l'autre, avec des maximums d'intensité

pour le mode grossier ( $0,20 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ ) à 8h et 17h, et des minimums ( $\approx 0,10 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ ) en milieu de journée de 10h à 14h. On notera également qu'à 18h les particules rencontrées dans le mode fin possèdent des rayons plus importants, autour de  $0,15 \mu\text{m}$ , pouvant signifier un changement de sources. De plus les SSA associés présentent les valeurs les plus élevées et la dépendance spectrale la plus faible. Il peut alors s'agir de MD moins absorbantes ou d'un apport de composés diffusants tels que les SS.

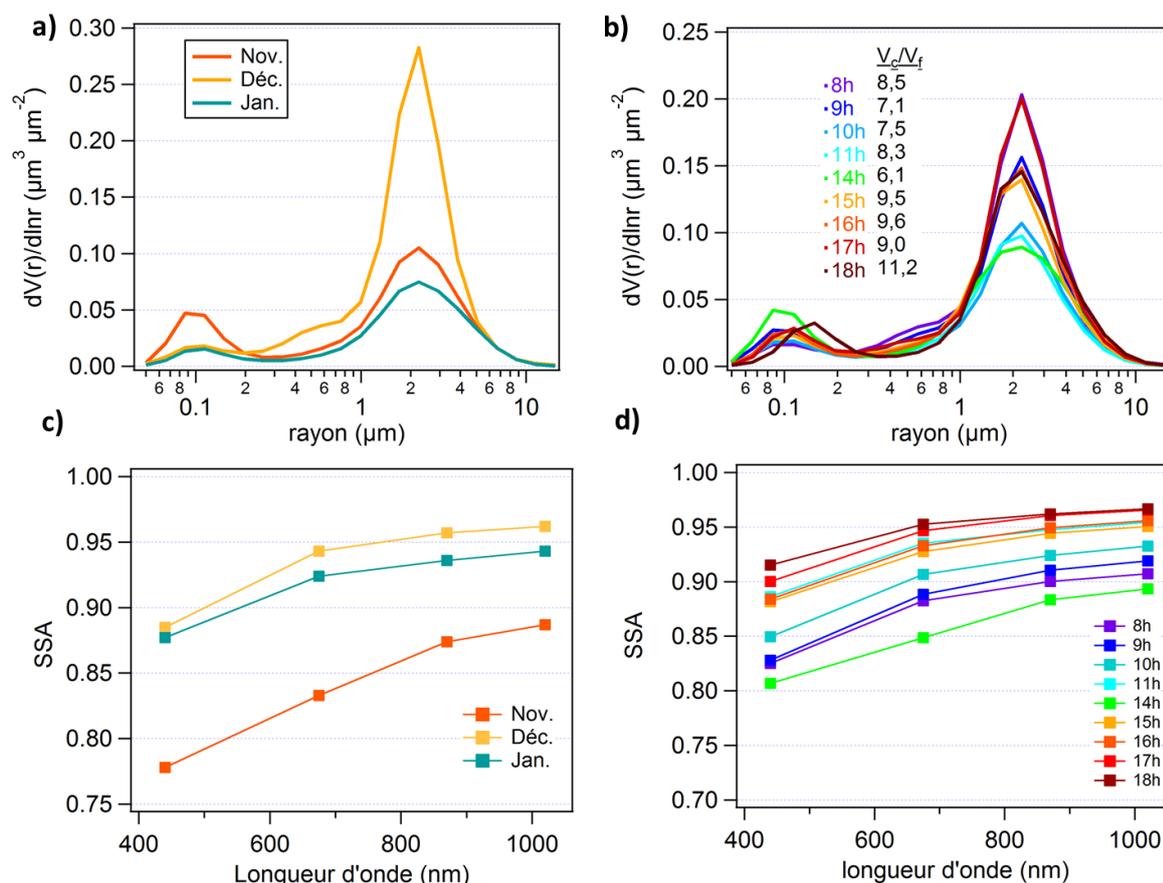


Figure 4.16. Moyennes (a) mensuelles et (b) horaires de la distribution en taille volumique des particules (avec moyenne horaire du rapport  $V_c/V_t$ ) ; et moyennes (c) mensuelles et (d) horaires de la dépendance spectrale du SSA déduit des mesures photométriques au cours de la POI-2.

### 4.2.3 Conclusions et interprétation des mesures de propriétés optiques

Au cours de la POI-2, les mois de décembre et janvier montrent clairement une domination de la colonne par les aérosols du mode grossier, avec des événements intenses de MD en décembre. Ces particules à la fois absorbantes dans les courtes longueurs d'onde et diffusantes ont été mises en évidence dans les  $\text{PM}_{10}$ , avec des valeurs de SSA plus élevées obtenues au cours de ces deux mois. Les mesures optiques en surface soulignent la contribution importante des MD notamment sur les coefficients de diffusion et d'absorption dans les  $\text{PM}_{10}$ .

L'AAE moyen de 1,5 mesuré en surface suggère un mélange complexe de composés absorbants avec en plus des BC et MD, des BrC généralement associés à de la combustion de biomasse. Les mesures optiques effectuées sur la colonne présentent des similitudes avec les mesures optiques in situ. En effet, l'AOT moyenne assez modérée (0,3) et l'AE légèrement supérieur (0,47) aux valeurs généralement observées dans la région, suggèrent que la colonne est sous l'influence de particules plus fines durant la POI-2. De plus le profil moyen du SSA, dont les valeurs sont inférieures à 0,9, notamment à 440 nm, nous donne une information sur la présence de composés absorbants en mélange avec les MD. Les profils d'extinction fournis par le Lidar, ainsi que les connaissances acquises sur la distribution verticale des aérosols dans la région au cours des campagnes AMMA et SAMUM, nous permettent de conclure que ces composés absorbants transportés en altitude sont attribuables aux BB (Johnson et al., 2008; Pelon et al., 2008), tandis que les MD à cette saison sont surtout transportés au niveau de la surface et jusqu'à 3km d'altitude (Chiapello et al., 1995; Léon et al., 2009).

Les profils journaliers des coefficients de diffusion, d'absorption et d'extinction ont mis en évidence les émissions de composés diffusants et absorbants liées aux activités anthropiques à 8h et 20h. Ces pics dus à des apports plus importants en particules plus fines (EAE plus élevés) semblent provenir des sources de combustion locales. La coïncidence des maximums de coefficients de diffusion et d'absorption, suggère une co-émission de MD à ces heures qui s'expliquerait par la resuspension lors du passage des véhicules. De même les fortes valeurs d'AAE observées en milieu de journée suggèrent la domination des MD en dehors des pics anthropiques.

Notre analyse de la variabilité diurne des aérosols mesurés sur la colonne par le photomètre suggère l'influence de particules à la fois grossières et fines/absorbantes le matin, davantage de particules fines et absorbantes en milieu de journée, et principalement des particules grossières et diffusantes le soir.

### 4.3 Comparaison entre POI-1 et POI-2

Après avoir déterminé la composition chimique et les sources des aérosols submicroniques mesurés en surface, ainsi que la nature des aérosols présents dans la colonne atmosphérique à partir des mesures par télédétection, nous dresserons, dans cette section, un bilan global en comparant les résultats de la POI-2 avec ceux de la POI-1 (chapitre 3).

#### 4.3.1 Concentration massique

Avant de nous focaliser sur la composition chimique, les fractions  $PM_1$  et  $PM_{10}$  offrent des premières indications sur le contraste des charges en aérosols en surface entre les deux périodes. Elles présentent respectivement des moyennes de 8,2 et 104  $\mu g m^{-3}$  durant la POI-1 et de 18,1 et 203  $\mu g m^{-3}$  au cours de la POI-2 (Tableau 4.1). Les concentrations en aérosols en surface augmentent ainsi d'un facteur deux en hiver (POI-2) et sont également caractérisées par une plus forte variabilité, mise en évidence Figure 4.17 avec des centiles 75

à 23,0 ( $PM_1$ ) et 232,9 ( $PM_{10}$ )  $\mu g m^{-3}$  lors de la POI-2 contre 9,8 et 108,9  $\mu g m^{-3}$ , respectivement, pour la POI-1. En revanche, le rapport entre  $PM_{10}$  et  $PM_1$  reste relativement constant (autour de 13) au cours des 2 POI, indiquant peu de changement de la proportion entre particules du mode grossier et du mode fin. La variabilité des  $PM_{10}$  mesurés en surface au cours des deux POI SHADOW est cohérente avec l'analyse effectuée sur plusieurs années de mesures de  $PM_{10}$  à M'Bour par Kaly et al. (2015), qui a montré des concentrations généralement plus élevées en hiver et au printemps (149 et 145  $\mu g m^{-3}$ ), avec un maximum en janvier (144  $\mu g m^{-3}$ ). En revanche, notre étude est la première à analyser la variabilité des  $PM_1$  sur une période de plusieurs mois dans la région de M'Bour.

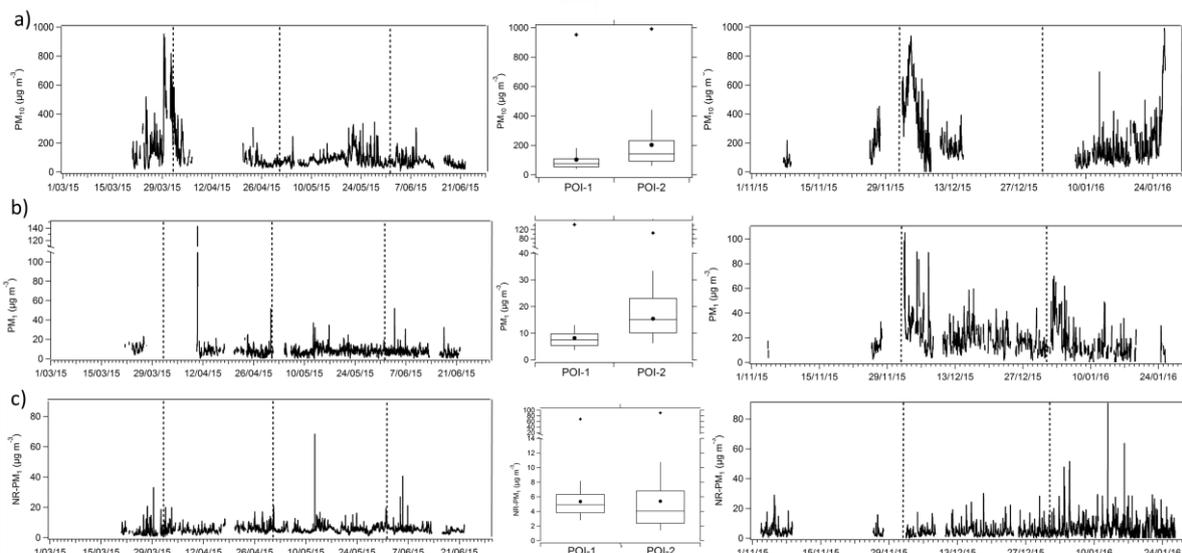


Figure 4.17. Séries temporelles des (a)  $PM_{10}$ , (b)  $PM_1$  et (c) NR- $PM_1$  pour les POI-1 (gauche) et POI-2 (droite) et (milieu) boîtes à moustaches correspondantes où le marqueur rond représente la moyenne et l'étoile la valeur maximale.

Alors que les concentrations moyennes des  $PM_1$  augmentent fortement entre la POI-1 et la POI-2, celles des NR- $PM_1$  restent assez constantes, autour de 5,4  $\mu g m^{-3}$ , mettant en évidence la part plus importante en matériel réfractaire au cours de la POI-2 (de l'ordre de 2/3 des  $PM_1$ ). Ces augmentations des concentrations lors de la POI-2 s'accompagnent d'une variabilité plus importante des NR- $PM_1$  et des  $PM_1$  observables en outre au travers de leur centile 90, passant respectivement de 8,2 et 13,0  $\mu g m^{-3}$  lors de la POI-1 à 10,8 et 33,4  $\mu g m^{-3}$  en POI-2. La POI-2 apparaît comme davantage impactée par des événements intenses de pollution en NR- $PM_1$  (plus de cinquante à la résolution de 30 minutes) que la POI-1 (13 événements), ces pics intenses et ponctuels contrastant avec les niveaux de fond relativement faibles mesurés sur le site (Figure 4.17c), avec une médiane à 4,0  $\mu g m^{-3}$  et un centile 25 à 2,4  $\mu g m^{-3}$ . Une telle variabilité des NR- $PM_1$  a également été observée au cours de la saison sèche dans l'étude menée en Afrique du Sud par Tiitta et al. (2014).

### 4.3.2 Composition chimique

La composition chimique des aérosols submicroniques varie elle aussi au cours des deux POI. Pour rendre compte de la variabilité des différents composés, les séries temporelles et les boîtes à moustaches ont été reportées Figure 4.18. Parmi les NR-PM<sub>1</sub>, les variations en OM et SO<sub>4</sub> se démarquent des autres espèces. En effet, comme le montre le Tableau 4.1, les concentrations moyennes en OM augmentent d'un facteur 2, passant de 2,1 en POI-1 à 4,0 µg m<sup>-3</sup> en POI-2, alors que les concentrations moyennes en SO<sub>4</sub> diminuent d'un facteur 3 (1,9 à 0,6 µg m<sup>-3</sup>). De façon similaire, les concentrations moyennes des autres inorganiques (NH<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub> et Chl) baissent significativement au cours de la POI-2, passant respectivement de 0,5, 0,8 et 0,1 à 0,4, 0,4 et < 0,1 µg m<sup>-3</sup>. Cette variation de la composition des NR-PM<sub>1</sub> est très similaire à celle reportée par Tiitta et al. (2014), à Welgegund, lors du passage de la saison sèche à la saison humide. La diminution des concentrations en espèces inorganiques observée entre la POI-1 (printemps) et la POI-2 (en hiver) à M'Bour est une tendance qui s'oppose à celle généralement observée sur des sites aux plus hautes latitudes. En effet, une augmentation des NO<sub>3</sub> a généralement lieu l'hiver dans des villes comme Tokyo, Paris, New-York ou Manchester (Zhang et al., 2007b), les températures rencontrées au cours de cette saison sur ces sites étant suffisamment basses et l'abondance de NH<sub>3</sub> suffisante pour entraîner la condensation des nitrates, ce qui n'est pas le cas dans les régions plus tropicales comme M'Bour.

Tableau 4.1. Valeurs médianes, moyennes et maximales des concentrations (µg m<sup>-3</sup>) des différentes espèces mesurées en surface au cours des deux POIs, ainsi que le nombre de points (N) associés.

(µg m <sup>-3</sup> )	Médianes		Moyennes		Maximums		N	
	1	2	1	2	1	2	1	2
OM	1,68	2,84	2,12	4,02	61,73	81,16	3931	2811
SO <sub>4</sub>	1,83	0,49	1,85	0,60	7,44	14,65	3931	2811
NO <sub>3</sub>	0,46	0,25	0,53	0,35	4,75	4,46	3931	2811
NH <sub>4</sub>	0,78	0,33	0,81	0,43	4,46	8,60	3931	2811
Chl	0,05	0,02	0,05	0,02	1,53	2,67	3931	2811
NR-PM <sub>1</sub>	4,92	4,06	5,36	5,40	68,28	90,73	3931	2811
Fe	0,26	1,34	0,55	1,91	11,20	27,12	3771	2811
BC	0,25	1,05	0,33	1,55	3,60	26,88	3854	2811
BrC	/	0,24	/	0,39	/	6,06	/	2811
PM <sub>1</sub>	7,49	15,11	8,16	18,13	143	105	2946	1647
PM <sub>10</sub>	76,48	142,13	104	203	953	992	3424	1494

Nous avons vu précédemment que la contribution des matériels réfractaires dans les PM<sub>1</sub> variait fortement au cours des deux POI. Parmi les composés réfractaires quantifiés, seuls le BC et le Fe ont été mesurés au cours des deux périodes, leurs niveaux moyens de concentration augmentant fortement avec respectivement un facteur 3 et 5, entre la POI-1 et la POI-2 (Figure 4.18 et Tableau 4.1). De même, les BrC présentent des contributions plus importantes en POI-2 avec une concentration moyenne de 0,39, tandis qu'en POI-1 leur plus faible contribution (proche de 0) n'ont pas permis leur détection (Tableau 4.1).

L'augmentation des BC signifie que davantage d'activités de combustion ont lieu durant la POI-2, dont une partie provient de la combustion de biomasse, la co-émission de composés organiques par ces processus expliquant les niveaux également plus élevés en OM et en BrC. Des variations similaires en BC ont également été reportées à Djougou (Bénin) avec des concentrations maximales en décembre-janvier et des minimums entre mai et octobre (Liousse et al., 2010). De plus, l'augmentation conjointe des concentrations moyennes en Fe, en  $PM_1$  et en  $PM_{10}$  met en évidence l'impact plus important en POI-2 des poussières minérales, dont la saisonnalité au niveau du sol est connu pour être maximale en hiver au niveau de la surface (Chiapello et al., 1995). Les diagrammes en secteurs de la Figure 4.19 viennent confirmer cette augmentation de l'impact des MD en POI-2, avec une part en indéterminés dans les  $PM_1$  qui augmente de 20% en POI-1 (3<sup>e</sup> composé le plus abondant des  $PM_1$ ) à 60% en POI-2 (1<sup>er</sup> composé le plus abondant des  $PM_1$ ).

Les diagrammes de composition chimique moyenne des  $PM_1$ , présentés Figure 4.19, mettent en évidence les différences entre espèces dominant chacune des POI : en POI-1 les  $PM_1$  sont dominés par les  $SO_4$  (29%), puis les OM (23%) et les indéterminés (20%), alors qu'en POI-2 ce sont les indéterminés (60%) qui dominent les  $PM_1$ , suivis des OM (15%) et du Fe (10%). En plus de l'influence plus forte des MD lors de la POI-2, on observe une augmentation des espèces liées aux activités de combustion : OM mais également BrC, et BC, dont la fraction augmente de 3% (4% de BC en POI-1, 7% en POI-2).

Pour mieux comprendre ces variations, les histogrammes de la Figure 4.19 présentent les variabilités de la composition chimique des aérosols mesurées pour les 2 POI à l'échelle mensuelle. On observe ainsi d'avantage de variabilité au cours des mois de la POI-1 (transition entre saisons sèche et humide) par rapport à la POI-2 (saison sèche exclusivement). En effet, la POI-1 est marquée par de plus fortes concentrations en indéterminés ( $> 6 \mu\text{g m}^{-3}$ ), Fe ( $1,3 \mu\text{g m}^{-3}$ ) et OM ( $2,5 \mu\text{g m}^{-3}$ ) en mars, puis par une période de transition en avril avec une diminution des indéterminés et du Fe, et en parallèle une augmentation des  $SO_4$ . En mai et juin, les  $PM_1$  sont dominés par les  $SO_4$  et OM (autour de  $2 \mu\text{g m}^{-3}$ ) et accompagnés de faibles niveaux en indéterminés, Fe et BC. En ce sens, la composition des  $PM_1$  est plus stable lors de la POI-2, puisqu'elle reste tout au long des 3 mois de la période dominée par les indéterminés, les OM et le Fe. On notera cependant que les concentrations moyennes mensuelles en OM augmentent régulièrement de novembre (2,9) à janvier ( $5,3 \mu\text{g m}^{-3}$ ), alors que les concentrations en indéterminés et Fe les plus fortes sont mesurées en décembre.

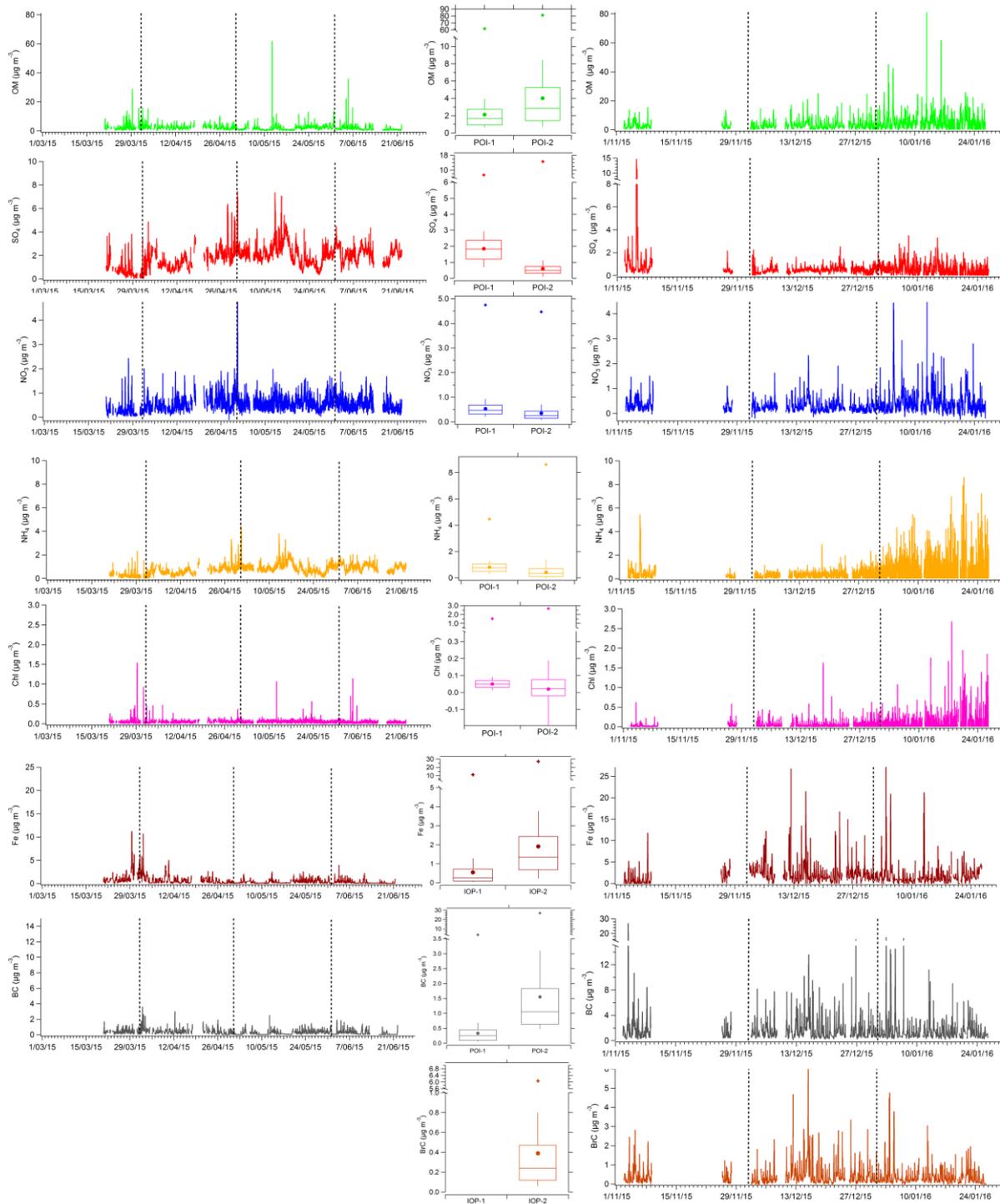


Figure 4.18. Séries temporelles des différents NR-PM<sub>1</sub> et LACs pour les POI-1 (gauche) et POI-2 (droite) et (milieu) boîtes à moustaches correspondantes, où le marqueur rond représente la moyenne et l'étoile la valeur maximale.

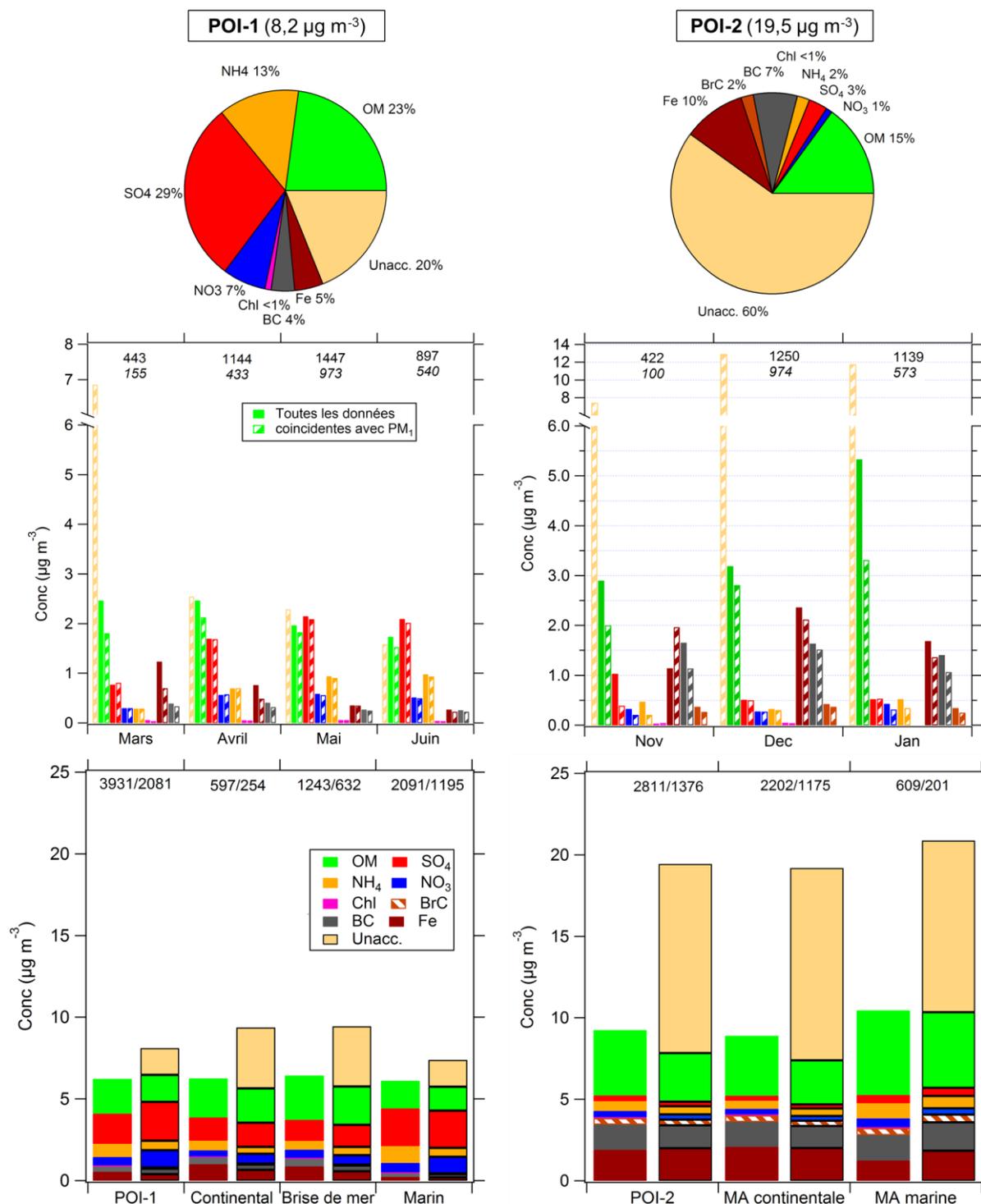


Figure 4.19. (haut) Diagrammes circulaires moyens des PM<sub>1</sub> totaux pour chaque POI (concentrations moyennes coïncidentes entre TEOM-FDMS et ACSM+AE33). (milieu) Histogrammes des concentrations des espèces composant les PM<sub>1</sub> pour les deux POI, par mois. (bas) Histogrammes empilés des composés submicroniques (sans contours – espèces déterminées ; avec contours noirs – coïncidents avec PM<sub>1</sub>) en fonction du type de journée pour la POI-1 et du secteur de vent pour la POI-2. Les chiffres indiqués dans les diagrammes correspondent aux nombre de données prises en compte dans les moyennes non-coïncidentes et coïncidentes avec les mesures PM<sub>1</sub> nécessaires à la détermination de la part de matériel indéterminé.

En POI-1, on peut observer que les concentrations moyennes mensuelles en  $\text{NO}_3$  sont plus élevées d'avril à juin comparé à mars (et aux mois de la POI-2), ce qui est cohérent avec les maximums mesurés au printemps dans les  $\text{PM}_{10}$  aux îles du Cap Vert par Fomba et al. (2014), liés aux activités biogéniques plus importantes en cette saison (concentrations plus élevées en phytoplancton).

La Figure 4.19 présente également les histogrammes de composition chimique moyenne classée en fonction des types de jours (POI-1) et des secteurs de vents (POI-2) rencontrés sur le site. Ceux-ci offrent une première indication de l'influence des masses d'air sur la composition chimique des  $\text{PM}_1$  mesurés en surface. En dehors de niveaux globalement bien plus élevés en  $\text{SO}_4$  ( $> 1,3 \mu\text{g m}^{-3}$ ) durant la POI-1, les journées continentales et de brise de mer de la POI-1 et les MA continentales de la POI-2 ont en commun une domination des  $\text{PM}_1$  par les indéterminés et OM. Cette domination est liée à un apport de masses d'air en provenance du continent, c'est-à-dire issues des secteurs allant du Nord-Ouest jusqu'à l'Est.

Lors de la POI-1, on observe pour les journées marines une domination des  $\text{PM}_1$  par les  $\text{SO}_4$  ( $2,3 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Ceci survient en parallèle d'une augmentation des  $\text{NO}_3$  et d'une diminution des fractions en OM, indéterminés, Fe et BC. L'origine purement océanique des masses d'air observées au cours de ces journées (Figure 3.8d) explique l'apport moins important de MD et la part plus importante d'aérosols âgés avec l'augmentation simultanée des  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$  et  $\text{NH}_4$ . Des variations similaires auraient pu être attendues pour la composition moyenne des  $\text{PM}_1$  des masses d'air marines de la POI-2, puisque ces dernières correspondent au même secteur de vent, c'est-à-dire du sud-ouest ( $210^\circ$ ) au nord-ouest ( $315^\circ$ ). Or, nos observations ont permis de mettre en évidence la particularité de la composition chimique des masses d'air marines, dont la composition chimique est plus proche de celle rencontrée au cours des journées de brise de mer de la POI-1.

En effet, au cours de la POI-2, la composition chimique des MA marines présente une diminution de la fraction en indéterminés par rapport aux MA continentales, cette fraction des  $\text{PM}_1$  reste cependant majoritaire avec une concentration moyenne de  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ . Cette diminution se faisant en parallèle d'une diminution de la part en fer (de  $2,0$  à  $1,3 \mu\text{g m}^{-3}$  en considérant l'ensemble des données), témoigne de charge moins importante en MD au sein de ces masses d'air. De plus, l'augmentation de la part en OM couplée à des niveaux relativement constant de BC indépendamment du type de masse d'air, nous en déduisons que les MA marines pourraient amener des OM qui ne seraient pas issus d'activités de combustion locale. En POI-2, exception faite de l'augmentation des OM, les similitudes de composition observées pour les deux secteurs d'origine des masses d'air, continentale et marine, conduisent à privilégier l'hypothèse d'un simple retour sur le site de masses d'air continentales, après un passage de quelques heures au-dessus de l'océan, phénomène typique des brises de mer (Crumeyroille et al., En prép.). La diminution des MD observée au cours de ces phénomènes pourrait s'expliquer par l'arrivée du front de brise, qui favorise des mouvements turbulents à l'avant du front et une relative stagnation des masses d'air à

l'arrière, d'où un temps de résidence étendu au-dessus de l'océan favorisant le dépôt et les processus d'oxydation des particules. Ces phénomènes également observés au cours de la POI-1, durant les jours de brise de mer, justifie des similitudes obtenues entre leur composition chimique et celle des MA marines. On notera d'ailleurs que, de façon similaire aux MA marines et continentales, la composition chimique moyenne des  $PM_{10}$  des journées de brise de mer en POI-1 est comparable à celle des journées continentales, avec comme seule différence, un enrichissement de 4% en OM pour les journées brise de mer.

Les variations sur 24h des concentrations mesurées durant les deux POI (Figure 3.7a-c – POI-1 et Figure 4.6a-c – POI-2) dépeignent des tendances assez similaires, notamment pour les pics à 8h et 20h marqués par une augmentation des OM, Fer, BC et BrC, pour les jours de types continental et brise de mer pour la POI-1 et des MA continentales pour la POI-2. On notera que les profils des journées continentales de la POI-1 affichent un pic supplémentaire moins intense à 12h associant les mêmes espèces. L'augmentation des concentrations à ces heures couplée à ce type d'espèces (combustion + resuspension de MD) est caractéristique d'activités anthropiques locales, tandis que les niveaux plus élevés en  $SO_4$  de la POI-1, observés quel que soit le type de jours, suggèrent plutôt une origine régionale avec une composante naturelle, les concentrations augmentant pour les journées marines. Les profils des journées de type brise de mer (POI-1) et des MA marines (POI-2) révèlent un pic similaire en  $SO_4$  à 15h, associé à des OM,  $NO_3$ , Fe et BC durant la POI-1 ce qui n'est en revanche pas le cas pour la POI-2. De même on observe un changement de composition avec des niveaux en BC supérieurs à ceux du Fer amenées par les MA marines au cours de la POI-2, et un pic de ces espèces, du BrC, des OM et des  $NO_3$  entre 20h et 21h. Bien que ce pic soit associé à des MA marines, leurs rétro-trajectoires de novembre à janvier (Figure 4.7) tendent néanmoins à imputer les sources de ce type de composés aux activités humaines se produisant dans les villes situées le long des côtes africaines, ou celles liées au trafic maritime. Les jours de type marin, spécifiques à la POI-1, mettent en évidence les variations journalières des espèces dans des conditions d'influence purement océanique, avec des niveaux de fond observés pour la majorité des espèces, y compris pour le Fer et les  $PM_{10}$  et donc des MD. On note toutefois une exception pour les  $SO_4$  et les  $NH_4$ , suggérant l'apport de sulfates d'ammonium par des masses d'air âgées en provenance de l'océan.

### 4.3.3 Identification des sources

La Figure 4.20 reporte les graphes NWR de chaque espèce mesurée en surface ainsi que les facteurs PMF des deux POI, dans le but de mettre en évidence des variations ou, au contraire, la stabilité des sources d'émissions locales et régionales des différents composés entre les deux périodes. Les espèces montrant des sources communes avec des origines majoritairement océaniques (ouest) plutôt régionales sont les  $SO_4$ ,  $NO_3$  et les MO-OOA (POI-1) et OOA (POI-2, spectre de masse très similaire). Cependant les cartes PSCF du  $SO_4$  de la POI-1 (Figure 3.11c) leur associent une source principalement naturelle, avec seulement une minorité de leurs sources liées aux activités anthropiques (rétro-trajectoires passant à proximité de Dakar ainsi que le long des côtes africaines). En revanche, au cours de la POI-2

les masses d'air semblent se charger en  $\text{SO}_4$  principalement dans ces couloirs de transports (Figure 4.10c). De plus la coïncidence des  $\text{SO}_4$  et  $\text{NH}_4$  durant la POI-1 met en évidence leur neutralisation, ce qui indique un temps de séjour plus important de ces espèces au sein des MA marines. L'influence des vents d'ouest moins fréquente au cours de la POI-2 (absence de journée entièrement sous influence marine) constitue une explication à la forte diminution des  $\text{SO}_4$  observée de novembre à janvier. Les graphes NWR des  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$  et d'une partie des OM mettent en évidence une origine océanique, que l'on peut supposer liée aux émissions biogéniques, comme suggéré par Fomba et al. (2014) à partir de mesures effectuées aux Iles du Cap Vert.

Les graphes NWR du Fe, des  $\text{PM}_1$  et des  $\text{PM}_{10}$  font ressortir les sources régionales de poussières sahariennes sur les deux POI, avec des concentrations intenses en direction du NE et de l'E. Cependant, des sources locales supplémentaires associées aux directions NE et NO ressortent pour les graphes NWR du Fer. Ces dernières étant combinées à des émissions de BC et de HOA, nous les avons attribuées à des MD remises en suspension par le trafic automobile. Cette source locale de MD émis par le passage des véhicules a déjà été reportée par Doumbia (2012) à hauteur de 13% (dans les  $\text{PM}_{2.5}$ ) à Dakar, durant la campagne POLCA.

Une autre variation importante concerne les sources de LCOA, HOA et d'une part des BC qui avaient été attribuées, au cours de la POI-1, à des activités locales spécifiques, ces espèces étant émises lors de la combustion lente de déchets ménagers au sein des décharges à ciel ouvert ainsi que par les activités de fumage de poisson. Ces sources étaient localisées autour du site en direction du NE principalement, et du NO. Elles n'ont pas été mises en évidence au cours de la POI-2, le graphe NWR du Chl n'attribuant pas de direction privilégiée aux concentrations les plus élevées en Chl mesurées sur le site. On notera tout de même une origine commune d'une partie des Chl, HOA et Fe en provenance du secteur est et pour des vents de plus de  $12 \text{ km h}^{-1}$  dont l'origine reste inexplicée.

Les sources plus conventionnelles liées aux activités anthropiques de combustion, comme la cuisson domestique ou le trafic, sont mises en évidence par les fortes concentrations rencontrées dans les directions du centre de M'Bour (NE) et du quartier de Saly (NO), avec des sources communes de HOA, COA, et BC amenées par des vents d'intensité modérée. A nouveau, la POI-2 se différencie de la POI-1 avec des émissions de l'ensemble de ces espèces principalement liées à des vents en provenance du NO, tandis qu'au cours de la POI-1 les COA sont principalement liés à des vents de NO et les HOA à des vents de NE.

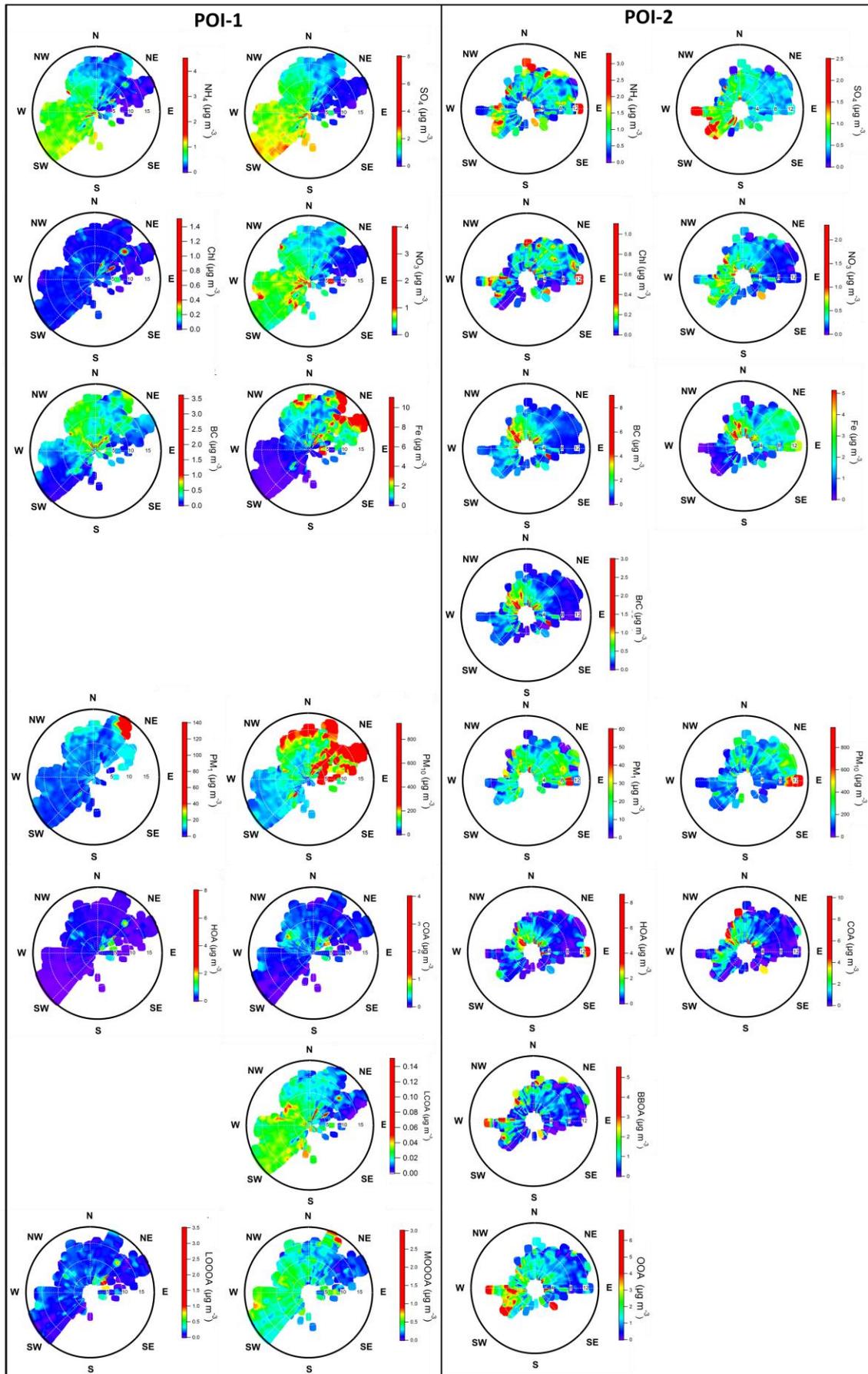


Figure 4.20. Graphes NWR des espèces NR- $\text{PM}_{10}$ , LACs,  $\text{PM}_{10}$  et  $\text{PM}_{10}$  ainsi que des facteurs PMF identifiés pour la (a) POI-1 et (b) POI-2.

La dernière source identifiée est celle d'aérosols de feux de biomasse. Celle-ci a été mise en évidence au moyen de la PMF avec l'obtention d'un profil BBOA au cours de la POI-2, ce qui n'a pas été le cas pour la POI-1. Le graphe NWR de ce facteur pointe dans des directions multiples aux limites du diagramme, ce qui suggère une origine plutôt régionale des BBOA. En revanche, la carte PSCF des BBOA indique des sources importantes au nord de Saint Louis ainsi qu'au sud de la Mauritanie et dans une moindre mesure au sud de M'Bour, zones où des feux ont été mis en évidence au cours de la POI-2 par le produit MODIS (Annexe 2, Figure A2.1). Les feux de biomasse issus de l'agriculture et plus généralement les feux se produisant en Afrique sub-sahélienne se produisent entre décembre et janvier dans la région de l'Afrique de l'Ouest (Haywood et al., 2008). Ce type d'aérosols a ainsi déjà été observé à M'Bour durant AMMA, en altitude (Derimian et al., 2008) ainsi qu'au sol (Deboudt et al., 2010; Flament et al., 2011), avec des origines diverses, à la fois attribuées à la zone sahélienne (au SO), mais aussi aux zones situées au nord du site (Flament et al., 2011). Notre analyse des BBOA de la POI-2 tend à confirmer cette double origine.

Les mesures in situ de la composition chimique des  $PM_{10}$ , effectuées pour la première fois à M'Bour à haute résolution temporelle, ont permis de mettre en évidence une variabilité importante, aussi bien à l'échelle de la saison qu'à celle de la journée. Des événements ponctuels de pollution particulaire, d'une durée inférieure à l'heure, ont ainsi pu être détectés. Les mesures coïncidentes des paramètres météorologiques (vitesse et direction de vents), ainsi que l'utilisation de rétro-trajectoires de masses d'air, nous ont permis d'identifier les origines géographiques locales et/ou régionales des différentes espèces. De plus, les spectres de masse de l'ACSM nous ont donné accès aux types de sources responsables des émissions en composés organiques atteignant le site au travers de la modélisation sources-récepteur par PMF. La composition chimique et la taille des particules, selon qu'elles sont émises par des processus naturels ou anthropiques, vont avoir un impact sur leurs propriétés optiques. Il apparaît donc important d'effectuer une comparaison des propriétés optiques in situ mesurées en surface et de celles distribuées et intégrées sur la colonne au cours des deux POI.

#### **4.3.4 Propriétés optiques**

##### **4.3.4.1 In situ**

Après avoir caractérisé et comparé la composition chimique des  $PM_{10}$  et les sources responsables des charges en particules mesurées sur le site durant les deux POI, nous allons comparer les propriétés optiques de ces aérosols. Rappelons que seules les propriétés d'absorption ont été mesurées dans les  $PM_{10}$  sur les deux périodes, et pourront donc être directement comparées, les propriétés de diffusion ayant été mesurées dans les  $PM_{10}$  durant la POI-1 et dans les  $PM_{10}$  durant la POI-2.

Les moyennes des coefficients d'absorption (Tableau 4.2) mettent clairement en évidence une augmentation de la part en composés absorbants submicroniques entre la POI-1 et la POI-2, avec des valeurs passant de 10 à 27  $Mm^{-1}$ . La POI-2 montre également plus de valeurs

fortes avec une médiane à  $18 \text{ Mm}^{-1}$ , et un maximum à  $435 \text{ Mm}^{-1}$ , presque 2 fois supérieur à celui du coefficient d'absorption de la POI-1. Les composés absorbants de la POI-1 sont caractérisés par des dépendances spectrales plus faibles avec un AAE moyen de 1,32, inférieur à celui de la POI-2 (AAE moyen de 1,5). Toutefois, dans les deux cas, les valeurs d'AAE indiquent un mélange de BC avec des composés plus absorbants dans l'UV, tels que les MD et/ou les BrC. La valeur plus élevée d'AAE de la POI-2 est cohérente avec une contribution plus importante de composés dont l'absorption présente une forte dépendance spectrale (BrC et MD), alors que les BC pourraient dominer d'avantage l'absorption de la POI-1. Plus ponctuellement, les deux POI montrent des valeurs maximales d'AAE supérieures à 2,5 (sur 30 min), ce qui indique dans certaines conditions la présence exclusive dans les  $\text{PM}_{10}$ , de MD durant la POI-1, et de MD et/ou BrC durant la POI-2. A l'opposé, les valeurs minimales (sur 30 min) de l'AAE ( $\ll 1$ ) mettent en évidence des périodes ponctuelles caractérisées par la présence de BC comme seul composé absorbant.

Tableau 4.2. Principales statistiques des coefficients d'absorption et de diffusion à  $525 \text{ nm}$  (en  $\text{Mm}^{-1}$ ) et AAE et SAE entre  $450$  et  $635 \text{ nm}$  mesurés in situ dans les  $\text{PM}_{10}$  pour l'absorption et dans les  $\text{PM}_{2.5}$  pour la diffusion lors de la POI-1. Les mêmes paramètres ont été reportés pour la POI-2. L'ensemble des mesures ayant été effectuées dans les  $\text{PM}_{10}$  durant la POI-2, les SSA ont également pu être calculés de  $450$  à  $635 \text{ nm}$ .

(Mm <sup>-1</sup> )	Nb points		Médiane		Moyenne		Maximum		Minimum	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
POI										
$\sigma_{525}(\text{abs})$	3894	2628	12	18	10	27	245	435	1	3
$\text{AAE}_{450/635}$	3894	2628	1,44	1,48	1,32	1,50	3,15	2,62	0,18	0,68
$\sigma_{525}(\text{scat})$	<b>1193</b>	1108	<b>118</b>	74	<b>134</b>	85	<b>560</b>	352	<b>35</b>	7
$\text{SAE}_{450/635}$	<b>1193</b>	1108	<b>-0,32</b>	0,60	<b>-0,12</b>	0,68	<b>0,54</b>	1,70	<b>-0,67</b>	-0,23
$\text{Ext}_{525}$	/	1108	/	98	/	121	/	644	/	19
$\text{EAE}_{450/635}$	/	1108	/	0,81	/	0,85	/	1,59	/	0
$\text{SSA}_{450}$	/	1108	/	0,73	/	0,71	/	0,95	/	0,29
$\text{SSA}_{525}$	/	1108	/	0,75	/	0,73	/	0,97	/	0,29
$\text{SSA}_{635}$	/	1108	/	0,78	/	0,76	/	0,98	/	0,30

Les variations sur la journée sont en revanche comparables, les deux profils des coefficients d'absorption atteignant des maximums aux heures de fortes activités anthropiques, à savoir à 8h et 20h (Figure 3.7 du chapitre 3 et Figure 4.6 de ce chapitre). Ces pics d'absorption synchronisés à de légères fluctuations de l'AAE (respectivement de +0,05 et +0,10 pour la POI-1 et la POI-2) indiquent que les émissions de ces composés absorbants sont liées à des processus locaux de combustions en provenance de secteurs situés au nord du site. Un point commun des profils d'absorption des 2 POI est la concomitance des maximums d'AAE en milieu de journée avec des minimums de coefficients d'absorption. Même si l'AAE atteint une valeur plus importante au cours de la POI-2, cette variabilité met en évidence la contribution plus importante des MD causée par une dilution des BC et BrC, tandis que les MD sont mis en suspension à partir de 9h lorsque des vitesses de vents suffisamment fortes sont atteintes, et cela jusqu'à 14h-15h, heure d'installation de la brise de mer, après laquelle l'AAE diminue jusqu'au pic du soir. Pour ce qui est des sources d'absorption locales, on

remarquera que la POI-2 présente davantage de sources au Nord-Ouest (Figure 4.11) alors que la POI-1 voit surtout le site être impacté par des composés absorbants en provenance du Nord-Est (Figure 3.12, chapitre 3).

A titre indicatif, les valeurs moyennes des coefficients de diffusion mesurés dans les  $PM_{10}$  en POI-1 sont 1,5 fois plus importantes que celles mesurées dans les  $PM_1$  en POI-2. De même, les valeurs maximales sont de  $560 \text{ Mm}^{-1}$  en POI-1 et de  $352 \text{ Mm}^{-1}$  en POI-2, et les minimums de 35 et  $7 \text{ Mm}^{-1}$  respectivement en POI-1 et en POI-2. Toutefois la comparaison directe de ces valeurs est compliquée par les différences de gammes de tailles des particules collectées entre les 2 POI. On peut noter quand-même que les valeurs moyennes négatives de SAE des  $PM_{10}$  de la POI-1 sont clairement représentatives de MD.

Sur 24h, le coefficient de diffusion mesuré en POI-1 ( $PM_{10}$ ) atteint sa valeur maximale le matin à 8h,  $\approx 190 \text{ Mm}^{-1}$ , en parallèle d'un SAE plus élevé (-0,05, Figure 3.12b chapitre 3) soulignant l'apport de particules diffusantes, principalement des MD, et de particules plus fines. Ce maximum est suivi par des niveaux de diffusion modérés jusqu'à 20h, avec une baisse de la diffusion vers 14h associée à un pic plus modéré de SAE à -0,1 mettant en évidence une diminution des MD lors de l'installation de la brise de mer. Lors de la POI-2, un pic du coefficient de diffusion ( $PM_1$ ) est également observé à 8h avec une intensité de  $125 \text{ Mm}^{-1}$ , associé à un pic de SAE à 0,8 soulignant l'apport de particules fines diffusantes. Les valeurs reviennent ensuite à des niveaux de fond jusqu'à 16h, heure à partir de laquelle le coefficient de diffusion augmente à nouveau pour atteindre un maximum à 20h. Cette variabilité suggère que les activités anthropiques autour du site émettent non seulement des composés absorbants, mais contribuent également à une augmentation des espèces diffusantes.

Les sources d'émissions des composés diffusants mesurés en POI-1 sont situées principalement au nord-est du site de M'Bour, avec une source majoritaire régionale pointant clairement en direction de la zone saharienne. Toutefois, une part des particules diffusantes mesurées dans les  $PM_{10}$  s'avère d'origine plus locale, avec des valeurs élevées de coefficients de diffusion associées à des vents faibles ( $\approx 5 \text{ km h}^{-1}$ ). Lors de la POI-2, les composés submicroniques diffusants proviennent principalement des secteurs Nord-Est à Nord-Ouest. On a mis en évidence une source régionale plus importante attribuée à nouveau aux émissions sahariennes de MD, et également une contribution additionnelle de sources plus locales associées à des vents faibles. Ces sources locales de particules diffusantes sont observées aussi bien dans les  $PM_{10}$  en POI-1, que dans les  $PM_1$  en POI-2, et également associées à des composés absorbants. Il s'agit probablement de sources locales de MD, comme la remise en suspension par les véhicules qui émettent ainsi à la fois des composés diffusants et purement absorbants.

#### 4.3.4.2 Télédétection

Dans le but de comparer les distributions verticales des aérosols le long de la colonne atmosphérique au cours des deux POI, la Figure 4.21 reporte les profils Lidar d'extinction à 532 nm moyennés mensuellement. Le Tableau 4.3 présente également les statistiques des coefficients d'extinction obtenus à 300 m et à 3 km d'altitude pour les deux périodes. Ces valeurs montrent que les coefficients d'extinction moyens à 300 m d'altitude sont plus élevés en POI-1 ( $0,27 \text{ km}^{-1}$ ) qu'en POI-2 ( $0,17 \text{ km}^{-1}$ ). Ces différences sont encore plus marquées à 3 km d'altitude, avec des valeurs moyennes de coefficients d'extinction fournies par le Lidar de  $0,10 \text{ km}^{-1}$  en POI-1 et de  $0,03 \text{ km}^{-1}$  en POI-2. Ces écarts montrent que la POI-1 est plus influencée par du transport d'aérosols en altitude que la POI-2, ce qui est cohérent avec la variation saisonnière de l'altitude du transport des aérosols désertiques dans cette région. Les valeurs médianes des coefficients d'extinction mesurés à 300 m et 3 km d'altitude sont également plus élevées en POI-1 qu'en POI-2 (Tableau 4.3), mettant en évidence la plus forte influence d'évènements extrêmes. En revanche, les valeurs maximums de l'extinction à 300 m et 3 km sont très proches pour les deux POI, avec respectivement 1,52-1,55 et 0,42-0,46, ces très fortes valeurs en surface et modérées en altitude pouvant correspondre à des évènements de poussières minérales, ces derniers ayant été observés par les mesures in situ en surface durant les deux POI.

Les profils mensuels présentés Figure 4.21 montrent des charges en aérosols plus importantes sur la colonne atmosphérique avec une répartition verticale atteignant des altitudes plus élevées en POI-1 qu'en POI-2. Ainsi, on observe une extinction près de la surface (à 300 m) supérieure à  $0,20 \text{ km}^{-1}$  pour les 4 mois de la POI-1, et qui reste supérieure à  $0,05 \text{ km}^{-1}$  jusqu'à 4-5 km d'altitude d'avril à juin. Au cours du mois de mars de la POI-1 et sur l'ensemble de la POI-2, les profils verticaux d'extinction montrent un transport des aérosols principalement entre la surface et 3 km d'altitude. Cette distribution verticale est caractéristique des transports de MD se produisant à basse altitude en saison sèche en Afrique de l'Ouest (Chiapello et al., 1995). A la fois en termes de répartition verticale et de valeurs d'extinction, la Figure 4.21 montre que les profils des mois de mars et décembre sont relativement proches. Notons cependant que, par rapport à la POI-1, le mois de mars correspond à la plus faible charge en particules sur la colonne, alors que le mois de décembre présente les niveaux en aérosols les plus intenses des trois mois de la POI-2.

Ces profils verticaux mensuels montrent également que seuls deux mois de SHADOW présentent des transports d'aérosols au sein de la colonne atmosphérique sur plusieurs couches, les mois d'avril (POI-1) et de novembre (POI-2). Néanmoins, les altitudes de transport et l'intensité de ces couches diffèrent, avec, en avril, une couche située vers 1,2 km pour une extinction de  $0,23 \text{ km}^{-1}$  et en novembre une couche en basse altitude allant jusqu'à 3,7 km, la couche observée autour de 5 km en novembre étant probablement liée à la présence de nuages. Les aérosols émis lors des feux de savane, qui ont généralement lieu au sud de la ceinture sahélienne et qui peuvent être transportés de façon ponctuelle à haute altitude dans cette région, restent difficilement observables sur les profils verticaux

mensuels du coefficient d'extinction. Des transports de BB en altitude et au sommet de la couche située en basse altitude (de la surface à 2-3 km) ont néanmoins été mis en évidence à plusieurs reprises grâce aux observations effectuées en parallèles par le lidar LILAS. Le transport d'aérosols observé au-dessus de la couche limite ( $\approx 1$  km d'altitude) en avril, mois de transition entre saison sèche et saison humide, est probablement lié à un transport de MD (Marticorena et al., 2010; Mortier et al., 2016).

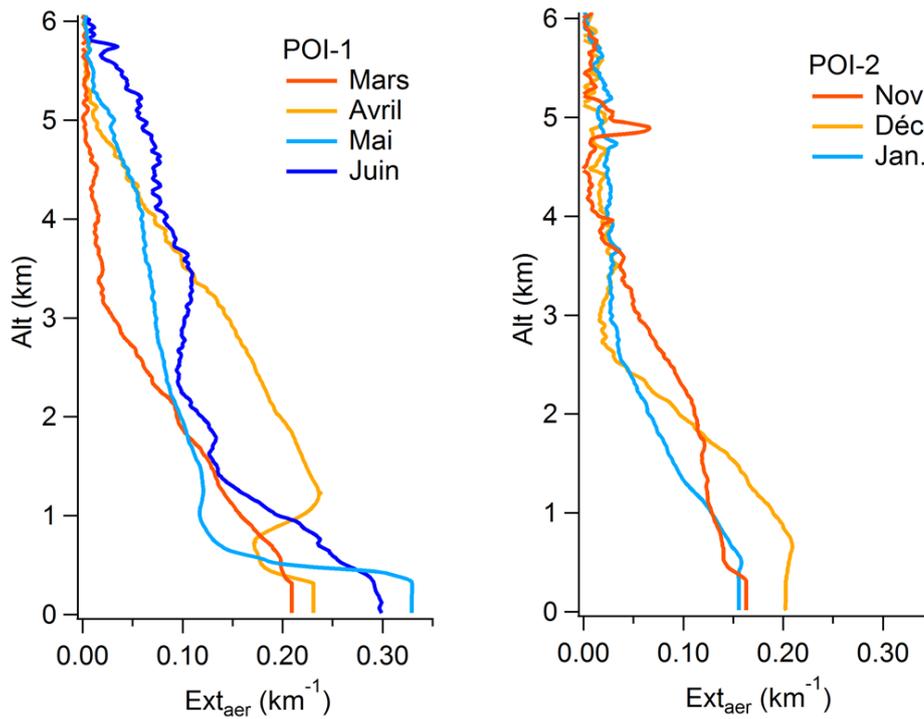


Figure 4.21. Profils mensuels moyens des coefficients d'extinction Lidar (532 nm) mesurés au cours de la POI-1 (gauche) et de la POI-2 (droite).

Une fois les différences en termes de distributions verticales des aérosols mesurées pour les deux POI identifiées au travers des profils d'extinction Lidar, les propriétés optiques des aérosols intégrées verticalement sur la colonne peuvent être comparées. Pour cela, nous avons reporté dans le Tableau 4.3 les valeurs moyennes, minimum et maximum des principales grandeurs optiques mesurées par le photomètre à savoir l'AOT totale et l'AOT du mode fin à 440 nm, l'AE entre 440 et 675 nm et les SSA entre 440 et 870 nm.

Les moyennes d'AOT<sub>440</sub>, 2 fois plus élevées en POI-1 (0,66) qu'en POI-2 (0,32), viennent confirmer les observations faites à partir des mesures Lidar, à savoir de plus fortes charges en aérosols intégrées verticalement sur toute la colonne atmosphérique entre mars et juin en comparaison à la période novembre-janvier. Il est intéressant de noter que les valeurs d'AOT moyennes obtenues pour le mode fin ne sont pas aussi contrastées, avec une différence entre des deux périodes de seulement 0,04 (AOT<sub>fin, 440</sub> de 0,21 en POI-1 et de 0,17 en POI-2). Les valeurs moyennes d'AE obtenues sur la POI-1 et POI-2, respectivement de 0,16

et 0,46, indiquent une influence plus forte des particules du mode grossier (MD) en POI-1, et de MD mélangées à des particules plus fines (BB) en POI-2, le long de la colonne atmosphérique. Les valeurs moyennes de SSA ainsi que la dépendance spectrale marquée dans les courtes longueurs d'onde (0,92 à 440 nm et 0,98 à 870 nm) confirment la domination des MD en POI-1. Les particules plus fines de la POI-2 sont de nature plus absorbante avec des SSA moyens  $\leq 0,93$  sur l'ensemble de la gamme spectrale, en plus de valeurs minimales nettement plus faibles qu'au cours de la POI-1. En revanche les valeurs maximales des SSA de 0,99 pour les deux POI et sans dépendance spectrale, traduisent la présence de particules diffusantes généralement associées à des SS. Cette influence de SS est attendue, notamment dans la fraction grossière de l'aérosol, du fait de la nature côtière de la ville de M'Bour et des quelques dizaines de mètres séparant le site de l'Océan Atlantique.

Tableau 4.3. Principales statistiques des coefficients d'extinction Lidar à 525 nm (en  $\text{km}^{-1}$ ) pour les altitudes de 0,3 et 3 km ainsi que des AOT total et du mode fin à 400 nm, de l'AE entre 440 et 675 nm et des SSA de 440 à 870 nm.

	Nb points		Médiane		Moyenne		Maximum		Minimum	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
POI										
Ext <sub>300m</sub> ( $\text{km}^{-1}$ )	2967	9568	0,24	0,13	0,27	0,17	1,55	1,52	-0,10	-0,11
Ext <sub>3km</sub> ( $\text{km}^{-1}$ )	2967	9568	0,09	0,01	0,10	0,03	0,42	0,46	-0,09	-0,14
AOT <sub>440</sub>	2831	2433	0,42	0,26	0,66	0,32	3,51	1,62	0,12	0,05
AOT <sub>fin,440</sub>	461	382	0,20	0,15	0,21	0,17	1,27	0,75	0,03	0,03
AE <sub>440/675</sub>	2839	2433	0,19	0,43	0,16	0,46	0,58	1,30	-0,06	-0,01
SSA <sub>440</sub>	461	382	0,93	0,87	0,92	0,86	0,99	0,99	0,81	0,53
SSA <sub>675</sub>	461	382	0,98	0,93	0,97	0,92	0,99	0,99	0,91	0,60
SSA <sub>870</sub>	461	382	0,98	0,95	0,98	0,93	0,99	0,99	0,91	0,62

A l'échelle mensuelle, la Figure 4.22a confirme que la contribution des aérosols du mode fin à l'épaisseur optique totale est nettement plus forte en POI-2, avec un AOT fin représentant à minima la moitié de l'AOT totale, qu'en POI-1. Les distributions en taille volumique de la Figure 4.22b confirment la forte influence des particules du mode grossier le long de la colonne atmosphérique durant les 2 POI, déjà mise en évidence par des valeurs moyennes d'AE globalement inférieures à 0,5 durant les 2 périodes.

Cependant, on observe que les 3 mois de la POI-2 présentent des valeurs d'AE supérieures à 0,3, alors que la valeur maximale d'AE de la POI-1 est atteinte pour le mois de mars avec 0,25. Ceci confirme l'influence additionnelle de particules du mode fin durant la POI-2, notamment en novembre et janvier. En effet, les valeurs d'AE proches de 0,5 pour ces deux mois ainsi que des distributions en taille bimodales associées (mode grossier ne dépassant pas  $0,10 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ ) montrent une plus faible influence des MD sur la verticale au-dessus de M'Bour. A l'opposé, les mois d'avril, mai et juin de la POI-1 sont clairement dominés par des MD, avec des valeurs moyennes d'AE inférieures à 0,2 et des distributions en taille trimodales présentant de fortes contributions du mode grossier (supérieures à  $0,20 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ ).

<sup>2</sup>). Ce type de distributions autour de trois modes est spécifique à des MD de diamètres importants, notamment en provenance de la dépression du Bodélé (Eck et al., 2010). La nature désertique de ces particules est confirmée par les 4 profils mensuels de SSA de la POI-1 présentés Figure 4.22c, qui montrent des valeurs supérieures à 0,90 avec une dépendance spectrale positive. On notera qu'au mois de juin, le SSA moyen présente une dépendance spectrale moins accentuée, qui pourrait être liée à l'influence de particules plus diffusantes, suggérant un mélange entre MD et SS.

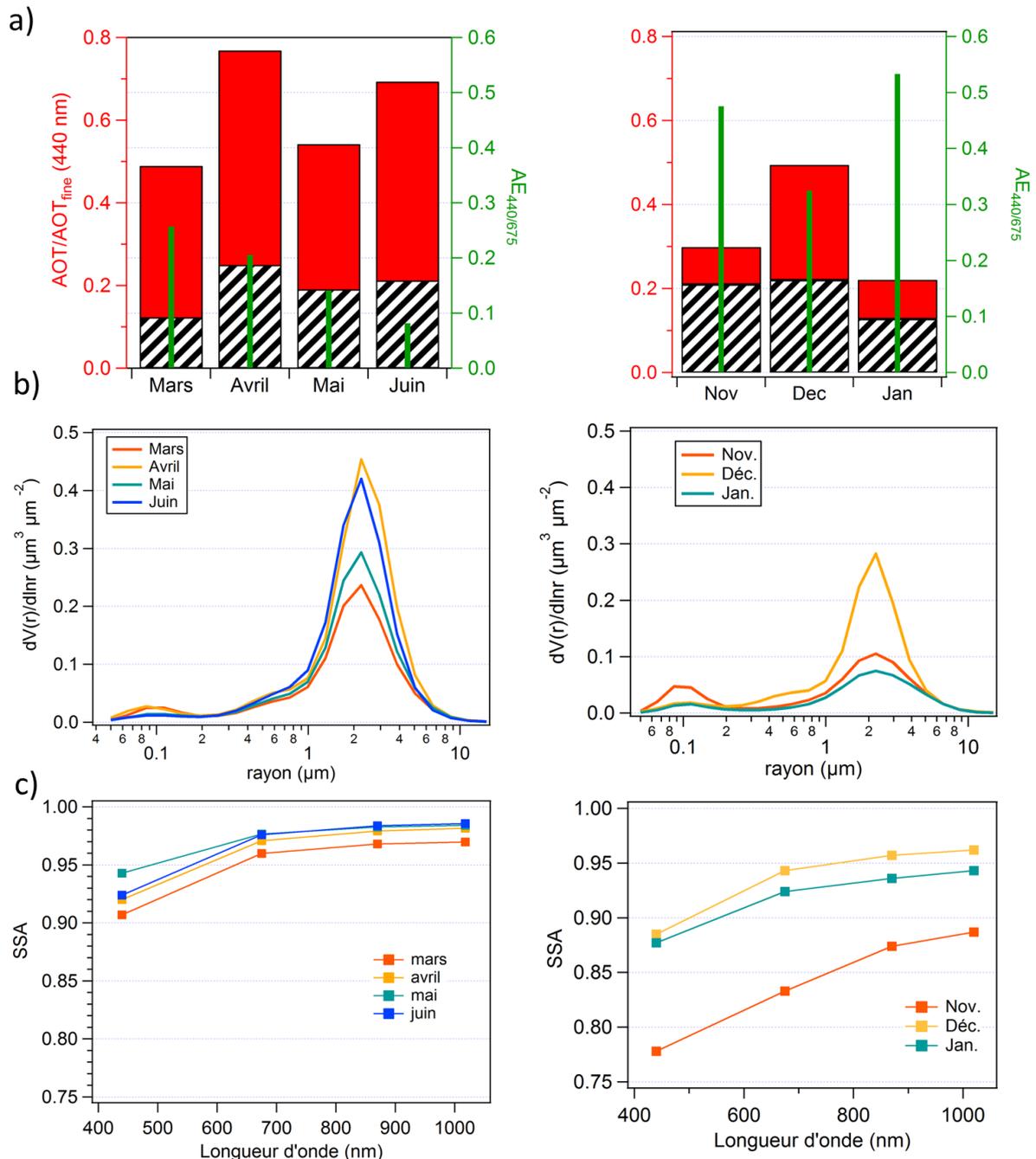


Figure 4.22. Moyennes mensuelles de (a) l'AOT totale et fin à 440 nm, et de l'AE, (b) des distributions en taille volumique et (c) des dépendances spectrales du SSA pour la POI-1 (à gauche) et POI-2 (à droite).

Les SSA moyens mensuels de la POI-2 confirment l'influence de particules plus absorbantes, et plus particulièrement en novembre, qui présente des valeurs de SSA inférieures à 0,89 sur l'ensemble de la gamme spectrale, ainsi qu'une distribution en taille caractérisée par un mode fin relativement intense par rapport aux autres mois de la campagne, soulignant la forte influence des aérosols de feux de biomasses. Pour les mois de décembre et janvier les valeurs de SSA sont plus élevées qu'en novembre mais restent inférieures à celles de la POI-1, ce qui suggère à nouveau la présence de composés absorbants mais en quantité plus modérée. La dépendance spectrale du SSA montre également que les MD restent les composés majoritaires sur la colonne pour ces deux mois. On voit par exemple qu'au mois de décembre, l'AOT moyenne atteint 0,5 et présente une distribution en taille trimodale avec une forte contribution des aérosols du mode grossier.

En conclusion, alors que les niveaux en AOT et les coefficients d'extinction mesurés à 300 m sont en moyennes plus élevés durant la POI-1, en surface, c'est au cours de la POI-2 que les concentrations les plus importantes en  $PM_{10}$  et  $PM_1$  ont été mesurées.

Ceci s'explique par des transports d'aérosols plus dispersés, jusqu'à 5 km d'altitude, sur la colonne atmosphérique au cours de la POI-1, alors que les profils d'extinction Lidar montrent un transport des aérosols plus concentré à basse altitude (< 3 km) en POI-2. On notera qu'au cours de ces deux périodes, les couples d'AOT et d'AE obtenus tendent à associer la majeure partie des aérosols présents de façon relativement constante sur la colonne à des MD.

Les fortes charges en poussières minérales observées sur la colonne vers fin mars et début avril (POI-1) ainsi que durant une majeure partie de décembre et janvier (POI-2), de par leur transport à basse altitude, ont entraîné une augmentation à la fois des coefficients d'absorption dans les  $PM_{10}$  et de diffusion dans les  $PM_{10}$  et  $PM_1$  mesurées en surface.

A ces contenus en MD au sein de la colonne atmosphérique s'ajoutent au cours de la POI-1 des sels marins mis en évidence par des mesures photométriques d'un SSA plus élevé, notamment en mai. Cette influence par les aérosols marins a également été observée en surface, en particulier en mai-juin avec une domination des  $SO_4$  et des OM dans les  $PM_1$  en provenance du secteur océanique.

Les coefficients d'absorption mesurés en surface dans la fraction submicronique des aérosols augmentent considérablement au cours de la POI-2. Les composés à l'origine de cette augmentation sont, en plus des MD et BC, les BrC généralement associés à de la combustion de biomasse. On notera que ces observations en surface coïncident avec celles de télédétection, les AE élevés ainsi que la diminution du SSA, suggérant la présence d'aérosols plus fins et absorbants en mélange avec des MD. Les profils d'extinction fournis par le Lidar, ainsi que les connaissances acquises sur la distribution verticale des aérosols dans la région au cours des campagnes AMMA et SAMUM, nous permettent de conclure que ces composés sont attribuables aux BB puisque nos mesures ont lieu au cours de la saison sèche, sont

principalement transportés en altitude, vers 5 km, ainsi qu'au sein de la couche de MD située entre la surface et 3 km (Johnson et al., 2008; Pelon et al., 2008).

Ces résultats sont encourageants avant d'aborder le dernier chapitre, dans lequel seront étudiés les liens entre la composition chimique in situ et les propriétés optiques mesurées au niveau du sol et sur la colonne atmosphérique à M'Bour.

## **Chapitre 5. Interprétation des propriétés optiques des aérosols mesurées in situ et par télédétection**

Le jeu de données unique dont nous disposons avec la campagne SHADOW permet d'envisager d'investiguer les liens potentiels entre les variations de la composition chimique des aérosols et leurs propriétés optiques. La présence sur le site d'un photomètre et d'un Lidar rend en effet possible une caractérisation de la variabilité temporelle des propriétés optiques et microphysiques de l'ensemble des aérosols contenus le long de la colonne atmosphérique au-dessus de M'Bour. Les analyses séparées de la caractérisation chimique des aérosols submicroniques en surface et des propriétés optiques mesurées à différentes altitudes, détaillées dans les chapitres précédents, ont permis de mettre en évidence des premières tendances communes entre propriétés physico-chimiques et optiques des aérosols, notamment à l'échelle mensuelle.

Pour mieux comprendre l'impact de la composition chimique sur les propriétés optiques des aérosols distribués sur la colonne à une résolution temporelle plus fine, l'ajout en surface d'un instrument capable d'effectuer une caractérisation chimique des aérosols, à haute résolution temporelle et en temps réel, était nécessaire. Les mesures ACSM et celles des coefficients d'absorption et de diffusion in situ effectuées parallèlement en surface ont permis de caractériser la composition chimique et les propriétés optiques des aérosols submicroniques influençant le site au niveau du sol. De plus, le Lidar Cimel possédant une zone aveugle en dessous de 300 m et le photomètre intégrant ses mesures de la surface jusqu'au sommet de l'atmosphère, les mesures optiques en surface viennent compléter les observations des propriétés optiques des aérosols obtenues par télédétection.

Dans ce chapitre nous tenterons de mettre en évidence les liens entre propriétés chimiques et optiques en procédant par étapes, en commençant par relier la composition chimique et les propriétés optiques mesurées en surface. Ensuite, nous effectuerons une comparaison des propriétés chimiques et optiques des aérosols au niveau de la surface avec l'extinction obtenue à 300 m d'altitude au moyen du Lidar Cimel, puis aux mesures optiques intégrées verticalement sur la colonne par le photomètre.

### **5.1 Liens entre propriétés optiques et composition chimique in situ**

Les premières comparaisons auxquelles nous allons nous intéresser sont donc celles des mesures in situ de composition chimique et des propriétés d'absorption, de diffusion et d'extinction des aérosols qui ont été effectuées en surface. Ces mesures, réalisées dans les  $PM_{10}$ , et dans les  $PM_{2.5}$  pour les mesures de diffusion en POI-1, rendent a priori plus facile l'établissement d'un lien entre la composition chimique et les propriétés optiques des aérosols.

### 5.1.1 Absorption

La première propriété optique à être comparée aux variations de concentrations des différents composés submicroniques et aux  $PM_{10}$  est le coefficient d'absorption mesuré à 525 nm dans les  $PM_1$ ,  $\sigma(\text{abs})_{PM_1}$ . La longueur d'onde de 525 nm a été préférée à celles de 450 et 635 nm, afin de conserver une cohérence dans les comparaisons avec les mesures de télédétection, notamment celles du lidar Cimel effectuées uniquement à la longueur d'onde de 532 nm. De plus, les mesures d'absorption à 525 nm offre un compromis entre celles à 450 nm fortement impactée par les MD et BrC, et celle de 635 nm davantage impactée par l'absorption des BC. Ces comparaisons, effectuées sur des moyennes sur 24 h et sur 30 minutes, sont présentées sous forme de diagrammes de dispersion Figure 5.1, uniquement pour les comparaisons possédant une corrélation significative ( $r > 0,5$ ).

A l'échelle journalière, les valeurs de  $\sigma(\text{abs})_{PM_1}$  sont fortement corrélées aux composés absorbants, à savoir les BC ( $r = 0,96$ ) et Fe ( $r = 0,84$ , Figure 5.1a) durant la POI-1. C'est également le cas en POI-2 (Figure 5.1c), caractérisée par une forte corrélation de  $\sigma(\text{abs})_{PM_1}$  avec BC et BrC ( $r \geq 0,76$ ), et une corrélation plus modérée avec Fe ( $r = 0,51$ ). Ces influences étaient attendues car les concentrations de ces composés, connus pour leurs propriétés d'absorption, ont été estimées à partir de méthodes basées sur la déconvolution des coefficients d'absorption (voir méthode 1 et 2, chapitre 2 - section 3.2.4). On notera également qu'on observe une bonne corrélation entre  $\sigma(\text{abs})_{PM_1}$  et OM durant la POI-1 ( $r = 0,81$ ).

Durant la POI-1, à l'échelle de 30 minutes, le BC, le Fer et les OM restent corrélés aux coefficients d'absorption, même si les valeurs des coefficients de corrélation diminuent légèrement pour le Fer et les OM ( $r = 0,75$ ). En revanche, en POI-2, à cette résolution temporelle, l'influence de l'ensemble des composés absorbants, des  $NO_3$  et des OM sur  $\sigma(\text{abs})_{PM_1}$  est accentuée (Figure 5.1d), avec des coefficients de corrélation allant de 0,65 à 0,94. Une première explication possible de cette différence entre les deux POI, serait la fréquence plus importante d'évènements de pollution anthropique observés au cours de la POI-2 (cf. chapitre 4, section 3.1). En effet, les activités humaines tendent à émettre des quantités importantes d'aérosols à des heures précises et sur des périodes de temps relativement courtes (quelques heures). La ponctualité de ces évènements et leur impact possible sur les propriétés d'absorption ont ainsi plus de chance d'être observés à fine résolution temporelle. Ainsi les valeurs maximales des coefficients d'absorption sont comprises entre 40 (en POI-1) et 80 (en POI-2)  $Mm^{-1}$  à l'échelle journalière, et atteignent des valeurs bien plus élevées à l'échelle de 30 minutes, avec 110 (en POI-1) et 300  $Mm^{-1}$  (en POI-2).

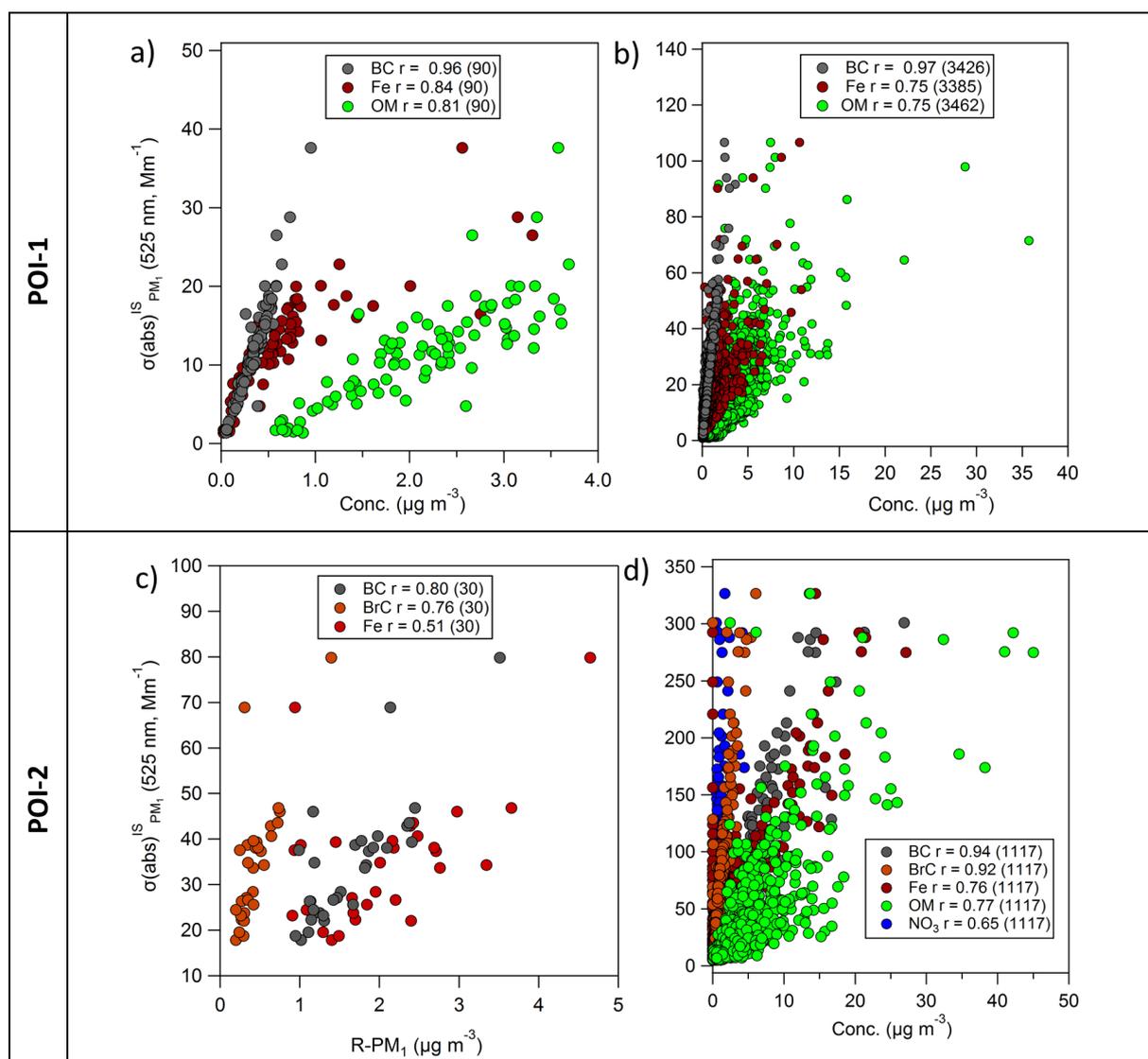


Figure 5.1. Diagrammes de dispersion des coefficients d'absorption (525 nm) mesurés in situ dans les  $\text{PM}_1$  en fonction des concentrations en BC, Fe et OM moyennées (a) sur 24 h et (b) sur 30 minutes durant la POI-1 ; et en fonction des concentrations en BC, BrC, Fe moyennées (c) sur 24 h coïncidentes avec les mesures de diffusion dans les  $\text{PM}_1$  et (d) celle des mêmes espèces ainsi que des OM et  $\text{NO}_3$  moyennées sur 30 minutes durant la POI-2.

Les valeurs deux à trois fois plus faibles des coefficients d'absorption de la POI-1 par rapport à ceux de la POI-2, ainsi que les corrélations relativement élevées observées avec les BC, Fe et OM, quelle que soit l'échelle de temps, suggèrent un impact modéré et relativement constant des émissions anthropiques sur les propriétés d'absorption durant la POI-1. Les niveaux plus importants d'absorption mesurés durant la POI-2 peuvent s'expliquer par l'apport supplémentaire de composés absorbants associés à de la combustion de biomasse. Cette influence se révèle au travers des corrélations de  $\sigma(\text{abs})_{\text{PM}_1}$  avec les composés absorbants que sont les BC et les BrC, et avec les espèces non absorbantes généralement émises par la combustion de biomasse, à savoir les OM et  $\text{NO}_3$ . Nous rappellerons également que cela peut également s'expliquer par le fait qu'une part des BrC calculés soit déjà compris dans les OM.

L'absence de corrélation, quelle que soit l'échelle de temps, de l'absorption avec les R-PM<sub>1</sub> (résultats non présentés) est surprenante car les espèces réfractaires comprennent le Fe et le BC, deux espèces absorbantes, chacune corrélée individuellement à  $\sigma(\text{abs})_{\text{PM}_1}$ . Ceci s'explique néanmoins principalement par la part en matériel indéterminé, dont les variations temporelles sont totalement indépendantes de l'absorption mesurée sur le site, les corrélations étant proches de 0 pour les deux POI. Le Fer et les indéterminés (en supposant la fraction en SS négligeable) étant représentatifs d'une même espèce, les MD<sub>PM<sub>1</sub></sub>, la différence de corrélation entre les deux composés met en évidence que le Fer est effectivement le composé contribuant aux propriétés d'absorption des MD (Lafon et al., 2006). Les autres composés des MD, tout comme la majorité des inorganiques (NH<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>) ne participent pas à l'absorption mesurée sur le site.

Ainsi, à M'Bour, indépendamment de la période et de l'échelle de temps considérée, l'absorption mesurée en surface dans les PM<sub>1</sub> est principalement causée par les apports sur le site d'aérosols émis par la combustion anthropique locale et régionale (BC et BrC). On notera également l'influence importante de la composante absorbante des poussières minérales, représentée par le Fer, en provenance du Sahara ainsi qu'au travers de phénomènes locaux liés à la resuspension des MD (vent, trafic automobile). D'autres composés non absorbants montrent des corrélations avec les mesures de coefficients d'absorption, comme les OM et NO<sub>3</sub>, du fait de la co-émission de ces composés lors des processus de combustion.

### 5.1.2 Diffusion

Les coefficients de diffusion,  $\sigma(\text{scat})_{\text{PM}_x}$ , ont été comparés aux concentrations en PM<sub>10</sub> ainsi qu'aux concentrations des différentes espèces chimiques mesurées dans les PM<sub>1</sub>. Les résultats de ces comparaisons à l'échelle journalière et à la résolution de 30 minutes sont présentés Figure 5.2. Nous rappellerons qu'au cours de la POI-1 les propriétés de diffusion ayant été mesurées dans les PM<sub>10</sub>, les composants identifiés dans la fraction submicronique ne sont que partiellement représentatifs de la diffusion mesurée en surface. En revanche, en POI-2, l'ensemble des mesures chimiques et optiques ayant été réalisées dans les PM<sub>1</sub>, les espèces caractérisées sont censées expliquer la quasi-totalité de la diffusion lumineuse par les aérosols en surface.

Au cours de la POI-1, on observe logiquement les plus fortes corrélations entre  $\sigma(\text{scat})_{\text{PM}_{10}}$  et PM<sub>10</sub> avec un coefficient de corrélation  $\geq 0,87$  quel que soit le pas de temps, ce qui indique la domination de la diffusion par la fraction grossière des aérosols à M'Bour. A l'échelle journalière, la seule espèce également corrélée à ce coefficient de diffusion est le Fe avec un  $r$  de 0,87 (Figure 5.2a). Ces corrélations de  $\sigma(\text{scat})_{\text{PM}_{10}}$  avec le Fer, traceur des MD dans les PM<sub>1</sub>, et avec PM<sub>10</sub> indiquent une forte influence des MD sur la diffusion mesurée à l'échelle journalière dans les PM<sub>10</sub>.

A la résolution de 30 minutes, les variations du  $\sigma(\text{scat})_{\text{PM}_{10}}$  sont modérément corrélées à celles des  $\text{PM}_1$  ( $r = 0,58$ , Figure 5.2b), et sont totalement décorrélées de celles des  $\text{NR-PM}_1$  (résultats non montrés), soulignant la contribution majeure des espèces réfractaires à la diffusion dans les  $\text{PM}_{10}$ . Le fait que la fraction fine des MD contribue fortement aux  $\text{R-PM}_1$  pourrait expliquer la corrélation modérée obtenue entre les deux grandeurs. Cette observation se confirme au vu de la forte corrélation obtenue également à la résolution de 30 minutes avec le Fe ( $r = 0,71$ ), et la corrélation plus modérée avec la fraction en indéterminés ( $r = 0,52$ ) (Figure 5.2c). L'absence de corrélation entre les  $\text{NR-PM}_1$  et BC suggère une contribution mineure des espèces émises par les processus de combustion à la diffusion mesurée dans les  $\text{PM}_{10}$ .

Afin de déterminer les espèces responsables de la diffusion mesurée en surface durant la POI-2, les diagrammes de dispersion des différents composés caractérisés présentant des corrélations avec les mesures de diffusion dans les  $\text{PM}_1$  ( $\sigma(\text{scat})_{\text{PM}_1}$ ) à l'échelle journalière et à 30 minutes ont été reportés Figure 5.2(d-f).

A l'échelle journalière (Figure 5.2d),  $\sigma(\text{scat})_{\text{PM}_1}$  ne corrèle avec aucune des fractions majeures ( $\text{PM}_{10}$  et  $\text{PM}_1$ ). La seule espèce dont les concentrations co-varient partiellement avec  $\sigma(\text{scat})_{\text{PM}_1}$  est le Fe ( $r = 0,52$ ). Cette diffusion dans les  $\text{PM}_1$  résulterait ainsi du contenu en MD submicroniques. L'absence de corrélation avec les espèces émises par les activités anthropiques ( $\text{NR-PM}_1$ , BC et BrC) à l'échelle journalière, tend à relier ces MD principalement à des émissions naturelles.

A plus fine résolution temporelle, davantage d'espèces semblent contribuer à la diffusion mesurée dans les  $\text{PM}_1$ . Cette tendance s'observe notamment au travers des corrélations de  $\sigma(\text{scat})_{\text{PM}_1}$  avec les  $\text{NR-PM}_1$  et  $\text{PM}_{10}$ , avec des coefficients de corrélation respectifs de 0,56 et 0,73 (Figure 5.2d). Tout comme pour la POI-1, la corrélation de  $\sigma(\text{scat})_{\text{PM}_1}$  avec le Fer et les  $\text{PM}_{10}$  résulterait de la covariance de ces paramètres avec les MD, connues pour leurs propriétés diffusantes (Linke et al., 2006; Osborne et al., 2008), et la distribution de ces particules aussi bien dans la fraction fine que grossière. Les corrélations obtenues entre  $\sigma(\text{scat})_{\text{PM}_1}$  et les BC et BrC, avec  $r = 0,60$  et 0,61, respectivement, suggèrent que la diffusion mesurée en surface dans les  $\text{PM}_1$  est également influencée par les aérosols émis par les processus de combustion.

On observe qu'en plus des BC et BrC, OM ( $r = 0,58$ ) et  $\text{NO}_3$  ( $r = 0,47$ ) co-varient modérément avec  $\sigma(\text{scat})_{\text{PM}_1}$ . Ceci suggère qu'une part de la diffusion est liée aux aérosols émis par des processus de combustion de biomasse. Cette influence sur la diffusion des particules émises à l'issue de processus de combustion de BB a déjà été mise en évidence par un certain nombre d'études (Dumka et al., 2015; Lack et al., 2012). La forte influence des OM (54%) et des inorganiques, avec 12% pour les  $\text{NO}_3$ , sur les propriétés de diffusion dans les  $\text{PM}_1$ , a également été reportée par Wang et al. (2015) pour la ville de Pékin, lors d'évènements de pollution urbaine.

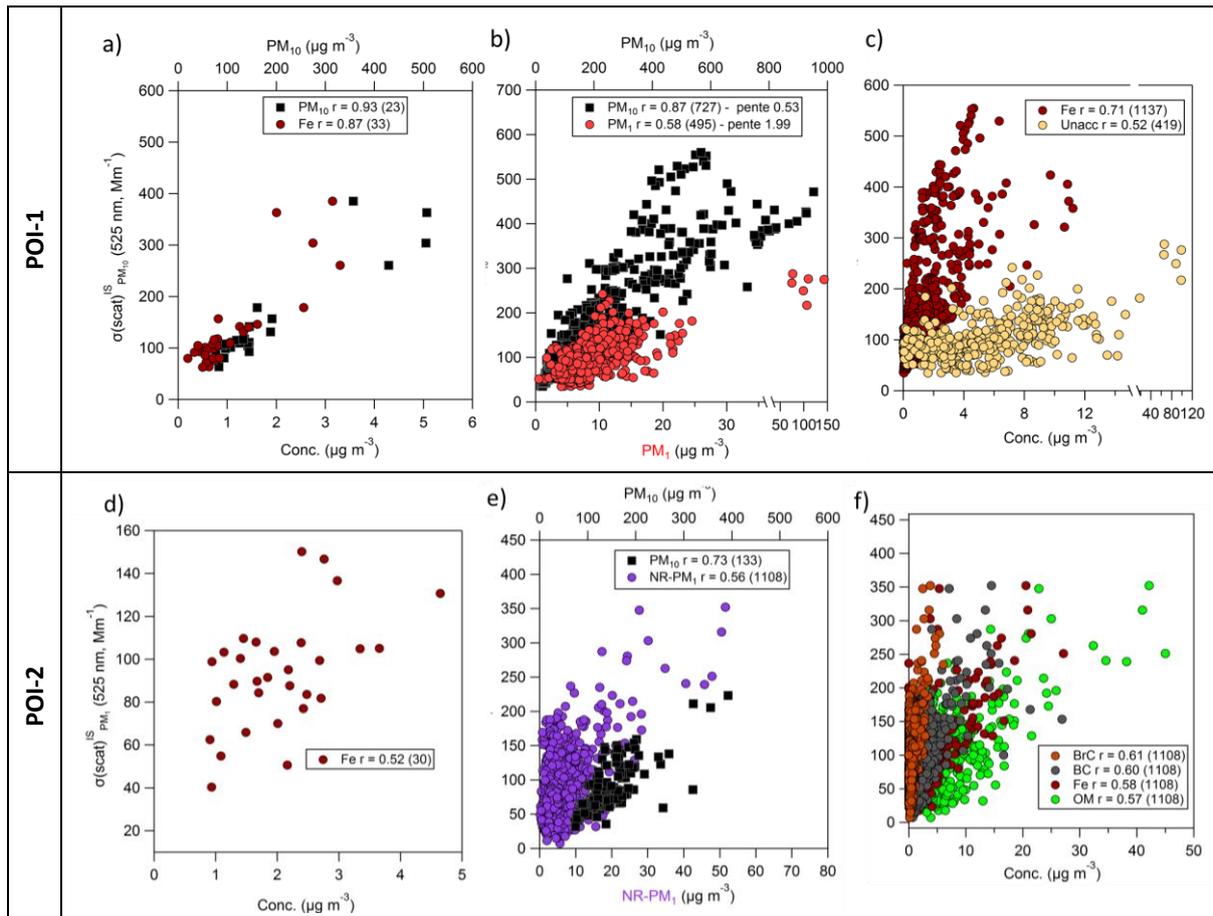


Figure 5.2. (a-c) Diagrammes de dispersion des coefficients de diffusion (525 nm) mesurés en surface dans les  $\text{PM}_{10}$  durant la POI-1 en fonction (a) des concentrations en  $\text{PM}_{10}$  et Fer moyennées sur 24 h, et (b) des concentrations en  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_1$ , (c) BC, Fe et indéterminés (Unacc.) moyennées sur 30 minutes. (d-f) Diagrammes de dispersion des coefficients de diffusion (525 nm) mesurés dans les  $\text{PM}_1$  durant la POI-2 en fonction (d) des concentrations en Fer et  $\text{NO}_3$  moyennées sur 24 h, et (e) des concentrations en  $\text{PM}_{10}$ , NR- $\text{PM}_1$ , (f) BC, Fe, BrC, OM et  $\text{NO}_3$  moyennées sur 30 minutes.

A M'Bour, durant les deux POI, les MD émises naturellement sont les principales responsables de la diffusion mesurées à l'échelle journalière dans les  $\text{PM}_1$  et dans les  $\text{PM}_{10}$  au niveau de la surface. Durant la POI-1, à une résolution temporelle plus fine, la diffusion dans les  $\text{PM}_{10}$  reste exclusivement dominée par les MD alors qu'au cours de la POI-2, les corrélations observées avec la diffusion mesurée dans la fraction fine mettent en évidence des contributions supplémentaires de composés émis par les activités anthropiques locales tels que les BC, BrC, et OM.

Les émissions ponctuelles par les activités anthropiques locales impactent de manière plus marquée les propriétés d'absorption et de diffusion mesurées en surface dans les  $\text{PM}_1$  sur des périodes très courtes. A l'échelle journalière, l'absorption dans les  $\text{PM}_1$  est dominée à la fois par les produits de combustion anthropique et par les MD, alors que la diffusion dans les  $\text{PM}_1$  ne dépend à nouveau que des propriétés diffusantes des MD. De même la diffusion du rayonnement lumineux par les  $\text{PM}_{10}$  reste dominée par les charges en MD quel que soit le pas de temps considéré.

### 5.1.3 Extinction

Durant la POI-2, les mesures effectuées en parallèle des coefficients d'absorption et de diffusion dans la fraction submicronique ont permis d'accéder aux coefficients d'extinction dans les  $PM_{1.0}$ . Cette extinction étant la somme de l'absorption et de la diffusion (chapitre 1, Eq. 1.2), il est intéressant de déterminer quelles espèces contrôlent le coefficient d'extinction en surface. Pour cela, les variations du coefficient d'extinction des aérosols submicroniques ( $Ext_{PM_{1.0}}$ ) ont été comparées à celles des différentes espèces caractérisées dans les  $PM_{1.0}$ . Les diagrammes de dispersion des espèces participant à l'extinction journalière et à 30 minutes ainsi que les corrélations associées sont présentés Figure 5.3.

Les moyennes journalières de coefficients d'extinction  $Ext_{PM_{1.0}}$  sont principalement corrélées aux variations en Fer ( $r = 0,63$ ), BrC ( $r = 0,59$ ) et BC ( $r = 0,54$ ). On remarquera qu'à l'échelle journalière le coefficient de diffusion atteint des valeurs supérieures à  $150 Mm^{-1}$  (Figure 5.2d) alors que le coefficient d'absorption ne dépasse pas  $80 Mm^{-1}$  (Figure 5.1c). Les intensités presque deux fois plus importantes des coefficients de diffusion couplées à l'influence double du Fer sur les coefficients de diffusion et d'absorption submicronique (Figure 5.1c et Figure 5.2d), expliquent la corrélation la plus forte obtenue entre Fe (donc des MD submicroniques) et  $Ext_{PM_{1.0}}$  à l'échelle journalière. Le fait que les BC et BrC ne soient fortement liés à l'échelle journalière qu'à  $\sigma(abs)_{PM_{1.0}}$  (Figure 5.1c) explique les corrélations plus modérées obtenues pour ces deux espèces avec l'extinction en comparaison au Fer.

A une résolution temporelle plus fine (30 minutes, Figure 3b,c),  $Ext_{PM_{1.0}}$  en surface se retrouve à nouveau lié aux MD, comme le montre la corrélation obtenue avec le Fer ( $r = 0,73$ ) et avec les  $PM_{10}$  ( $r = 0,74$ ).

Toutes les corrélations sur 24 h augmentent à la résolution de 30 minutes : BC et BrC deviennent les composés dont les variations sont les plus proches de celles de  $Ext_{PM_{1.0}}$  ( $r \geq 0,83$ ). Nous observons également une forte corrélation de  $Ext_{PM_{1.0}}$  avec OM ( $r = 0,73$ ), et une corrélation plus modérée avec  $NO_3$  ( $r = 0,59$ ) qui, tout comme pour BrC et BC, résultent des émissions ponctuelles anthropiques. La différence observée entre les corrélations avec OM et  $NO_3$  s'explique par des émissions d'OM lors de la majorité des processus de combustion, tandis que les émissions en  $NO_3$ , plus spécifiques à la combustion de biomasse dans notre cas, sont moins fréquentes. Des études récentes menées en Californie par Cappa et al. (2016), ou encore à Shanghai par Han et al. (2015b), ont également reporté une contribution importante des OM et  $NO_3$  au coefficient d'extinction mesuré dans les  $PM_{1.0}$  lors d'évènements de pollution urbaine.

L'intensité et la ponctualité des émissions de produits issus de processus de combustion anthropique font que leur impact sur l'extinction ressort plus nettement à une résolution temporelle fine qu'à l'échelle journalière. On observe relativement bien cet impact au travers des fortes concentrations en OM et BC associées à des valeurs de coefficients d'extinction supérieures à  $400 Mm^{-1}$  (voir Figure 5.3c).

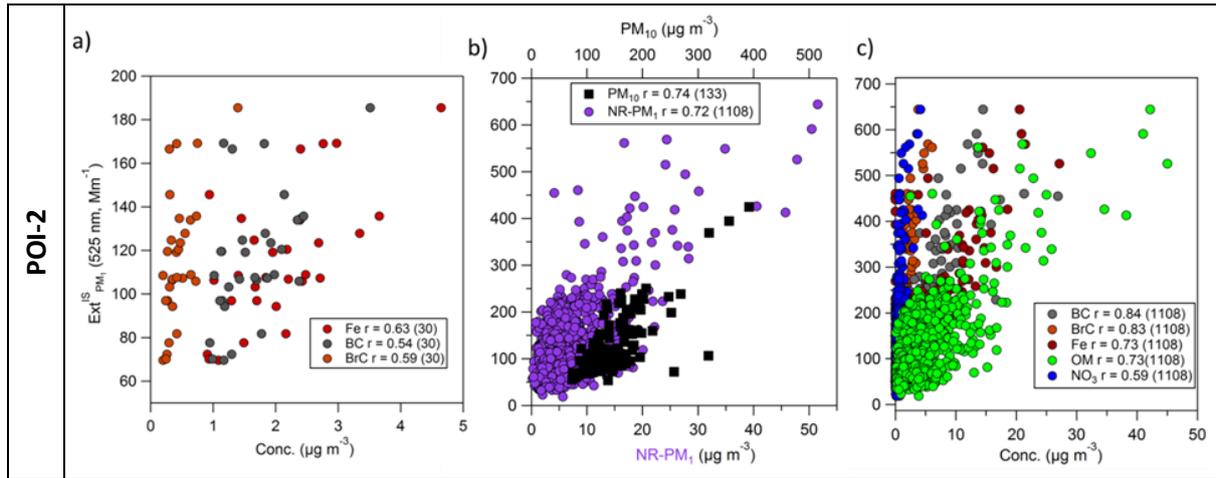


Figure 5.3. Diagrammes de dispersion des coefficients d'extinction (525 nm) mesurés in situ dans les  $PM_1$  durant la POI-2 en fonction (a) des concentrations en Fe, BC, et BrC pour les moyennes sur 24 h et (b) des concentrations en  $PM_{10}$ , NR- $PM_1$ , (c) BC, BrC, Fe, OM et  $NO_3$  pour les moyennes sur 30 minutes.

Les propriétés optiques des MD font qu'elles participent à la fois à la diffusion et à l'absorption des  $PM_1$ . Cet effet sur les propriétés optiques est renforcé par des sources d'émissions à la fois naturelle, avec la proximité de la source régionale saharienne, et anthropique liée à la remise en suspension par le trafic local. L'influence des MD d'origine naturelle se produit de manière plus continue que les resuspensions ponctuelles liées au trafic local, d'où les contributions importantes du Fer à l'extinction mesurée aussi bien à l'échelle journalière que sur un pas de temps de 30 minutes.

### 5.1.3.1 L'algorithme IMPROVE

Dans le but de compenser l'absence de mesures d'extinction dans les  $PM_1$  en POI-1 (et durant une partie de la POI-2), nous avons choisi d'appliquer l'algorithme IMPROVE, développé par l'Agence de Protection Environnementale (EPA) aux Etats-Unis, qui permet de recalculer le coefficient d'extinction à 525 nm à partir des mesures de concentrations des différents composés.

Son principe consiste à pondérer les concentrations massiques des principaux composants de la charge en aérosols par des sections spécifiques d'extinction en masse afin de calculer le coefficient d'extinction des aérosols ( $Ext_{tot}$ ). Cet algorithme est basé sur les approximations d'une absorption négligeable par les gaz et d'une valeur de diffusion de Rayleigh (DR) spécifique au site de mesure considéré. Dans notre cas, nous avons adapté la version révisée par Pitchford et al. (2007) de l'algorithme, dont l'équation principale est décrite ci-dessous :

$$\begin{aligned}
 Ext_{tot} = & 2,2 \times f_F(RH) \times [(NH_4)_2SO_4]_F + 4,8 \times f_L(RH) \times [(NH_4)_2SO_4]_L + 2,4 \\
 & \times f_F(RH) \times [NH_4NO_3]_F + 5,1 \times f_L(RH) \times [NH_4NO_3]_L + 2,8 \times [OM]_F \\
 & + 10 \times [Carbone\ élémentaire] + 1 \times [MD] + 1,7 \times f_{SS}(RH) \times [SS] \\
 & + 0,6 \times [Masse\ fraction\ grossière] + DR(site) + 0,33 \times [NO_2(ppb)]
 \end{aligned} \quad (Eq. 5.1)$$

où le coefficient d'extinction total des aérosols et la DR sont en  $Mm^{-1}$  ; les concentrations en masse sèche des espèces particulières en  $\mu g\ m^{-3}$  ; les facteurs de croissance hygroscopique

$f_{F \text{ ou } L}(RH)$  relatifs aux sulfates et nitrates d'ammonium des particules Fines (noté F) et Large (noté L) et  $f_{SS}(RH)$  relatif aux sels marins (SS) sont sans unité ; et les facteurs correspondant aux sections spécifiques d'extinction (MEE) de chaque espèce sont exprimés en  $m^2 g^{-1}$ .

Nos mesures de composition chimique et de propriétés optiques ayant été effectuées dans les  $PM_{10}$ , seuls les termes relatifs à la fraction fine de l'aérosol ont été considérés. De plus, nous avons fait l'approximation que la contribution des SS dans la fraction submicronique était négligeable (cf. chapitres 3 et 4) et nous avons négligé le terme lié à  $NO_2$  du fait des faibles niveaux de concentrations en  $NO_3$  (Tableau 4.1) observés en POI-2, conduisant ainsi à l'équation simplifiée suivante :

$$\begin{aligned} Ext_{PM_{10}} = & MEE((NH_4)_2SO_4) \times f(RH) \times [(NH_4)_2SO_4] + MEE(NH_4NO_3) \times f(RH) \\ & \times [NH_4NO_3] + MEE(NH_4Cl) \times f(RH) \times [NH_4Cl] + MEE(OM) \times [OM] \\ & + MEE(BC) \times [BC] + MEE(BrC) \times [BrC] + MEE(MD) \times [MD] + 12 \end{aligned} \quad (\text{Eq. 5.2})$$

Le site de M'Bour étant côtier, la valeur de la diffusion de Rayleigh a été considérée comme égale à  $12 Mm^{-1}$  (Pitchford et al., 2007). Un facteur de croissance hygroscopique identique a été appliqué afin de prendre en considération l'augmentation de la diffusion des espèces inorganiques, à savoir les sulfates, nitrates et chlorures d'ammonium, en fonction de l'humidité relative (Wang et al., 2015), le facteur de croissance des OM a été considéré égal à 1 (Pitchford et al., 2007). Nos valeurs de  $f(RH)$  ont été calculées à partir des mesures ambiantes de RH effectuées sur le site, auxquelles ont été appliquées les courbes de références déterminées par Pitchford et al. (2007) et disponibles sur le site Internet d'IMPROVE (<http://vista.cira.colostate.edu/improve/the-improve-algorithm/>). Les valeurs de MEE des espèces que nous avons été en mesure de caractériser sur le site sont reportées dans le Tableau 5.1.

L'équation 5.2 a été appliquée, en 1<sup>e</sup> approche, avec les valeurs de MEE employées par Pitchford et al. (2007), incluant des valeurs de MEE identiques de  $10 m^2 g^{-1}$  pour les BC et BrC et une valeur de  $MEE(NH_4Cl)$  de 4,3 (Wang et al., 2015). Les coefficients d'extinction obtenus par cette méthode ont ensuite été comparés à ceux mesurés sur le site dans les  $PM_{10}$  à 525 nm. Le résultat de cette comparaison est présenté Figure 5.4a et les régressions linéaires associées, sans et avec contrainte de l'ordonnée à l'origine à 0, sont reportées dans le Tableau 5.2. La première approche offre ainsi un coefficient de corrélation de 0,95 (respectivement 0,68 sans contrainte) suggérant une reproductivité temporelle relativement correcte entre coefficients d'extinction calculés et mesurés. En revanche la valeur de 0,47 (respectivement 0,32) obtenue pour la pente de cette droite ( $n = 624$ ) met en évidence une sous-estimation importante des coefficients d'extinction calculés (Figure 5.4a). La coloration du nuage de points en fonction du  $SSA_{PM_{10}}^{IS}$  permet de constater un lien entre les valeurs du SSA croissante et l'écartement des valeurs de la droite 1:1. Ceci nous indique que lorsque la fraction submicronique est dominée par des aérosols diffusants, que nous avons principalement attribués à des sources de MD possédant de faibles contenus en Fer (voir Annexe 3 Figure A3.1), les coefficients d'extinction recalculés avec IMPROVE tendent à être

sous-estimés. De ce fait, nous avons ensuite tenté différentes approches basées sur les valeurs de la littérature (Tableau 5.1), dont les comparaisons par rapport aux mesures sont également reportées dans le Tableau 5.2. On remarquera que lors de l'application de valeurs de MD élevées les sous-estimations sont moins importantes, avec des pentes plus proches de 0,76 et 1,1, en revanche les régressions linéaires présentent des coefficients de corrélation légèrement plus faibles, 0,89 et 0,92, par rapport à la 1<sup>e</sup> approche. L'approche avec les valeurs minimales, avec une pente de 0,37, présente une sous-estimation plus importante que celle de la 1<sup>e</sup> approche.

Tableau 5.1. Valeurs des MEE et MSE (efficacités en masse d'extinction et de diffusion) à 525\* et 550<sup>+</sup> nm des particules du mode fin par espèce, issues de la littérature.

Références	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	OM	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	BC ou EC	BrC	MD
Pitchford et al. (2007)*	MEE	2.8	2.2	2.4		10		1
Cheng et al. (2015)*	MSE	4.5 (3.2-6.3)	3.5 (2.1-4.7)	4.3 (2.4-5.8)				
Yu et al. (2010)	MEE					17.5 <sup>a</sup> ; 11.8-14.2 <sup>b</sup> ; 17.2 <sup>c</sup> ; 88 <sup>d</sup>		
Hand and Malm (2007) <sup>+</sup>	MSE	3.9 3.1-5.6	2.7 2.3-2.8	2.8				3.3 2.6-3.4
Wang et al. (2015) <sup>+</sup>	MSE	6.5	6.5	2.2	4.3			
Han et al. (2015b)	MEE	5.5-8.5	5.7-5.8	5.3-6	5.5-6			
Quinn et al. (2001) <sup>+</sup>	MEE	5.5-7.5	2.6-4.3 3.3-5.8 <sup>e</sup>			2.7-5.7		3.5-4.3
Osborne et al. (2008)	MEE							0.7-0.8

<sup>a</sup> EC enrobé d'OM ( $d_a \sim 0.15 \mu\text{m}$ ) ; <sup>b</sup> EC sans enrobage ( $d_a \sim 0.35 \mu\text{m}$ ) ; <sup>c</sup> EC enrobé d'OM ( $d_a \sim 0.43 \mu\text{m}$ ) ; <sup>d</sup> EC enrobé d'OM et de SO<sub>4</sub> ( $d_a \sim 0.82 \mu\text{m}$ ) ; <sup>e</sup> valeurs pour des sulfates non marins sous forme ionique

Dans le but d'améliorer l'estimation des coefficients d'extinction, les valeurs des MEE ont été optimisées en utilisant la méthode de régression linéaire multiple (RLM) sur les séries temporelles mesurées du coefficient d'extinction à 525 nm et des concentrations en masses des différentes espèces submicroniques. Dans un premier temps, ces facteurs ont été déterminés en employant l'ensemble des mesures d'extinction in situ et sans contraintes. Cependant, avec cette approche, certaines valeurs de MEE présentaient des écarts trop importants par rapport aux valeurs de la littérature. Pour cette raison, des gammes de valeurs ont été contraintes en se basant sur les minimum et maximum des MEE de chaque espèce reportés dans le Tableau 5.1. Les gammes de MEE du BC ont été définies entre 2,7 et 14,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, cette valeur de 14,2 ayant été obtenue pour des EC non enrobés. Cependant, les valeurs de MEE pour le BrC n'étant pas renseignées dans la littérature, ses variations ont été contraintes sur une gamme de MEE de 2,7 (valeur minimale des BC ou EC) à 17,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, valeur correspondant au MEE maximum obtenus pour des EC recouverts d'OM (Yu et al., 2010). Nous avons exclu de la gamme la valeur de 88 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; les chances d'un recouvrement

à la fois par les OM et les  $\text{SO}_4$  étant considérées comme négligeables au vu des faibles niveaux de  $\text{SO}_4$  observés durant la POI-2.

Dans un deuxième temps, en sachant que le biais sur l'estimation du coefficient d'extinction est plus important pour des SSA élevés, un filtre a été appliqué sur les données dont le  $\text{SSA}_{\text{PM}_1}^{\text{IS}}$  à 450 nm dépassait la valeur de 0,80. Notons que le filtre a été testé sur une gamme de valeurs de SSA allant de 0,70 à 0,90 (voir Annexe 3, tableau A 3.1). La valeur de 0,80 a été retenue car elle conduit à la corrélation la plus élevée et à la pente de la droite de régression la plus proche de 1 lors de la comparaison entre les coefficients d'extinction calculés et mesurés.

Les valeurs finales de MEE obtenues sont listées, pour chaque espèce, dans le Tableau 5.2. Ces valeurs ont ensuite été employées dans l'équation 5.2 pour calculer les coefficients d'extinction. Les comparaisons par rapport aux coefficients d'extinctions mesurés sont présentées dans les diagrammes de dispersion Figure 5.4b,c avec les valeurs associées aux droites de régression linéaire, également reportées dans le Tableau 5.2. En considérant l'ensemble des données, la droite de régression entre les deux paramètres montre une pente de 0,80 et un coefficient de corrélation de 0,94. Ces valeurs de MEE ont donc permis de réduire la sous-estimation observée précédemment d'un facteur  $\approx 2$ , par rapport à notre 1<sup>e</sup> approche. Lorsque seules les mesures correspondant à un SSA inférieur à 0,80 — associées à des aérosols submicroniques dominés par des composés absorbants — sont prises en considération, la régression linéaire conduit à une pente de 0,89, plus proche de 1, avec une sous-estimation de l'extinction de 11% pour un coefficient de corrélation de 0,97. Cette sous-estimation du coefficient d'extinction pour des SSA > 0.8 pourrait s'expliquer par un changement de composition chimique des MD, qui selon leurs sources pourraient posséder des propriétés de diffusion plus importante.

Ces mêmes valeurs de MEE ont été employées pour calculer les coefficients d'extinction à 525 nm dans les  $\text{PM}_1$  pour l'ensemble de la POI-1 ainsi que pour les périodes de la POI-2 où les mesures du néphélomètre ont été invalidées (à l'échelle de 30 minutes 1703 données invalidées 2811).

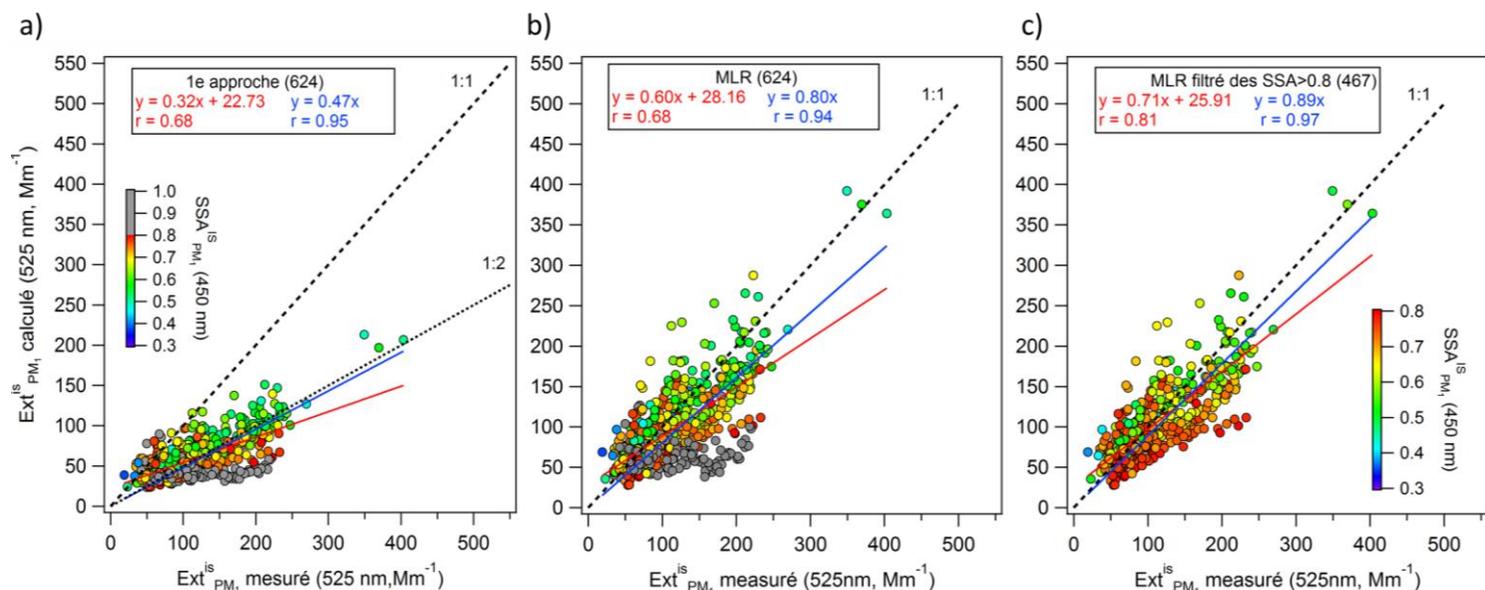


Figure 5.4. Diagramme de dispersion des coefficients d'extinction calculés à 525 nm en fonction des coefficients d'extinction mesurés dans les  $PM_1$  à 525 nm (a) avec les valeurs de MEE de la 1<sup>e</sup> approche, (b) avec les valeurs de MEE de l'approche optimisée par RLM et (c) approche RLM en ne considérant que les mesures associées à des  $SSA^is_{PM_1}(450\text{ nm})$  inférieurs à 0,8 (voir Tableau 5.2).

Tableau 5.2. Valeurs des MEE (~525 nm) employées lors des différentes approches basées sur la littérature et obtenues par RLM après optimisation par rapport à nos mesures in situ de coefficients d'extinction dans les  $PM_1$ . Les écarts-types des valeurs de MEE estimées par RLM et des pentes sont également indiqués.

MEE ( $m^2\ g^{-1}$ )	OM	$(NH_4)_2SO_4$	$NH_4NO_3$	$NH_4Cl$	BC	BrC	MD	$Ext_{calc} = a \times Ext_{mes} + b$				
								R	a	b	R	a (b=0)
1 <sup>e</sup> approche	2,8	2,2	2,4	4,3	10	10	1	0,68	$0,32 \pm 0,01$	22,73	0,95	$0,47 \pm 0,01$
2 <sup>e</sup> approche	2,8	2,2	2,4	4,3	10	10	4	0,33	$0,27 \pm 0,03$	69	0,89	$0,76 \pm 0,02$
Min lit.	2,8	2,2	2,4	4,3	2,7	17,2	0,7	0,65	$0,23 \pm 0,01$	20,05	0,94	$0,37 \pm 0,01$
Max lit.	8,5	6,5	6	6	14,2	17,5	4,3	0,52	$0,58 \pm 0,04$	72,59	0,92	$1,10 \pm 0,02$
RLM								0,68	$0,60 \pm 0,03$	28,16	0,94	$0,80 \pm 0,01$
RLM pour $SSA < 0,8$	$8,5 \pm 0,9$	$6,5 \pm 1,5$	$2,2 \pm 2,7$	$6 \pm 8,3$	$14,2 \pm 2,3$	$17,5 \pm 7,1$	$1,3 \pm 0,1$	0,97	$0,89 \pm 0,02$	467	0,97	$0,89 \pm 0,01$

### 5.1.3.2 Contribution des espèces à l'extinction

Les séries temporelles journalières des contributions relatives et absolues des composés submicroniques aux coefficients d'extinction sont présentées Figure 5.5. Cette représentation permet de mettre en évidence les espèces responsables de l'extinction mesurée dans les  $PM_1$  en surface au cours des deux POI. Les valeurs moyennes obtenues à partir des valeurs journalières des coefficients d'extinction recalculés sont très proches au cours des deux POI, avec 99,5 et 99,1  $Mm^{-1}$  (Tableau 5.3). Les niveaux estimés à M'Bour sont nettement inférieurs à ceux observés à Pékin dans la même fraction, avec une valeur moyenne d'extinction à 470 nm de 186,7  $Mm^{-1}$ , reportée par Xu et al. (2016), lors de faibles événements de pollutions. Une autre étude, menée à Shanghai, reporte une valeur moyenne d'extinction pour les  $PM_{2,5}$  de 124  $Mm^{-1}$  (532 nm) pour une période influencée par de faibles événements de pollution (Huang et al., 2013), une valeur relativement proche de notre valeur moyenne de coefficient d'extinction mesuré durant la POI-2 (117,1  $Mm^{-1}$ ).

Bien que les niveaux d'extinction obtenus dans les  $PM_1$  soient plutôt inférieurs à ceux observés sur des sites urbains fortement impactés par les émissions anthropiques, nos valeurs reflètent une influence non négligeable de la pollution anthropique et des émissions naturelles sur les propriétés d'extinction des aérosols pour un site semi-rural comme celui de M'Bour. De plus, comme cela a été montré dans la section précédente, les valeurs recalculées de coefficients d'extinction ont tendance à être sous-estimées (pente de 0,71), ce que souligne également la différence observée entre la moyenne du coefficient d'extinction mesuré (117,1  $Mm^{-1}$ ) et calculé (99,5  $Mm^{-1}$ ) (Tableau 5.3). On peut souligner que cette sous-estimation semble davantage impacter les journées où les coefficients d'extinction sont les plus élevés, la valeur maximale calculée étant de 166,4  $Mm^{-1}$  en comparaison à une valeur maximale mesurée de 187,2  $Mm^{-1}$ .

La Figure 5.5 montre que la POI-1 est caractérisée par une nette domination des coefficients d'extinction calculés par les  $SO_4$  (61 % en moyenne), et également par une influence forte des OM (20 % en moyenne). La domination de l'extinction par des sulfates sur des sites côtiers a déjà été reportée par Hand and Malm (2007), à partir de 3 années de mesures par le réseau américain IMPROVE. Leur étude a ainsi mis en évidence une domination de l'extinction mesurée dans les  $PM_{10}$  par les sulfates et les OM pour la majorité des sites de la côte Est des Etats-Unis, avec des contributions moyennes sur 3 ans allant respectivement de 50 à 60% et de 16 à 20%. Les résultats obtenus à M'Bour en POI-1 sont donc tout à fait cohérents avec ceux de Hand and Malm (2007).

En POI-2, on observe une contribution bien plus forte des OM (35% en moyenne), BC (23% en moyenne) et MD (18% en moyenne) en comparaison à la POI-1 (Tableau 5.3), indiquant que les émissions d'aérosols liées à des processus de combustion et l'apport des MD dominant l'extinction des aérosols submicroniques. Cappa et al. (2016) en Californie, ou Xu et al. (2016) à Pékin ont quantifié la contribution à l'extinction des composés émis par les activités humaines, mettant également en évidence les contributions majoritaires des OM

lors d'évènements de pollution urbaine. Lors d'une campagne en mer effectuée dans l'Océan Atlantique, Quinn et al. (2001) ont reporté des contributions respectives en MD, OM et BC (ou nss-K<sup>+</sup>) à l'extinction submicronique de 33, 9 et 5%, pour des masses d'air en provenance d'Afrique mélangeant des MD et des BB. La part plus importante d'OM et de BC observée à M'Bour peut s'expliquer par l'influence plus forte des sources anthropiques locales sur les mesures d'extinction effectuées en surface.

Tableau 5.3. Contributions journalières absolues et relatives des différentes espèces aux coefficients d'extinction dans les PM<sub>1</sub> calculés pour les deux POI. Les deux dernières colonnes reportent les valeurs des coefficients d'extinctions journaliers calculés et mesurés (en POI-2 uniquement).

Contribution à l'Ext <sup>IS</sup> <sub>PM1</sub>		OM	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	BrC	BC	MD	Ext <sup>IS</sup> <sub>PM1</sub> calculé	Ext <sup>IS</sup> <sub>PM1</sub> mesuré
POI-1										
Absolue (Mm <sup>-1</sup> )	moy.	17,4	65,3	5,6	1,3		4,4	5,6	99,5	
	min	4,9	9,5	0,9	0,4		0,6	1,5	38,1	
	max	31,4	174,5	16,2	3,4		8,3	49,3	202,6	
Rel. (%) – moy.		20	61	5	1		5	7		
POI-2										
Absolue (Mm <sup>-1</sup> )	moy.	35,2	8,6	3,3	2,6	8,4	23,1	17,8	99,1	118,4
	coïnc.*								99,5	117,1
	min	18,1	2,7	2,1	2,0	4,2	12,8	7,0	66,5	69,7
	max	66,9	24,6	6,8	4,2	26,1	51,6	48,7	166,4	187,2
Rel. (%) – moy.		35	9	3	3	8	23	18		

\*moyennes coïncidentes entre coefficients d'extinction mesurés et calculés

A l'échelle journalière, on observe que les coefficients d'extinction calculés en POI-1 présentent une plus grande variabilité avec des valeurs d'extinction totale allant de 38,1 à 202,6 Mm<sup>-1</sup>, contre 66,5 à 166,4 Mm<sup>-1</sup> en POI-2. En particulier, la valeur minimale d'extinction obtenue en POI-2 est presque deux fois supérieure à celle de la POI-1, ce qui peut être relié à des niveaux de fond de concentrations en PM<sub>1</sub> également plus importants à cette période (cf. chapitre 4, section 3.1).

La contribution majoritaire des SO<sub>4</sub> à l'Ext<sup>IS</sup> durant une majeure partie de la POI-1, est mise en évidence par la série journalière (Figure 5.5a), qui montre des valeurs de coefficients d'extinction des sulfates allant jusqu'à 174,5 Mm<sup>-1</sup> (voir également Figure 5.3). Seul le début de la POI-1, notamment jusqu'à mi-avril, montre des valeurs de coefficients d'extinction inférieures à 90 Mm<sup>-1</sup>. Durant cette période, des contributions relatives à l'extinction plus importantes en OM (> 25%) et MD (12 à 48%) et les plus basses contributions en SO<sub>4</sub>, autour de 9,5 Mm<sup>-1</sup>, sont estimées. Cette contribution importante des OM (23 à 58%) et MD (5 à 35%) à l'Ext<sup>IS</sup> est également constatée au cours de la POI-2 (Figure 5.5b), en plus de celles des BC (15 à 35%). Ces contributions journalières des BC sont supérieures aux contributions reportées dans la littérature, avec des valeurs autour de 10% en moyenne lors d'évènements de pollution (Deng et al., 2016; Xu et al., 2016). Nous rappellerons que la POI-2, tout comme le début de la POI-1, est marquée par une influence sur le site de masses d'air en

provenance du continent au niveau de la surface (cf. chapitre 4, section 1.2), justifiant cette domination des aérosols provenant de sources de combustion, avec les OM et BC, et les apports importants en poussières sahariennes.

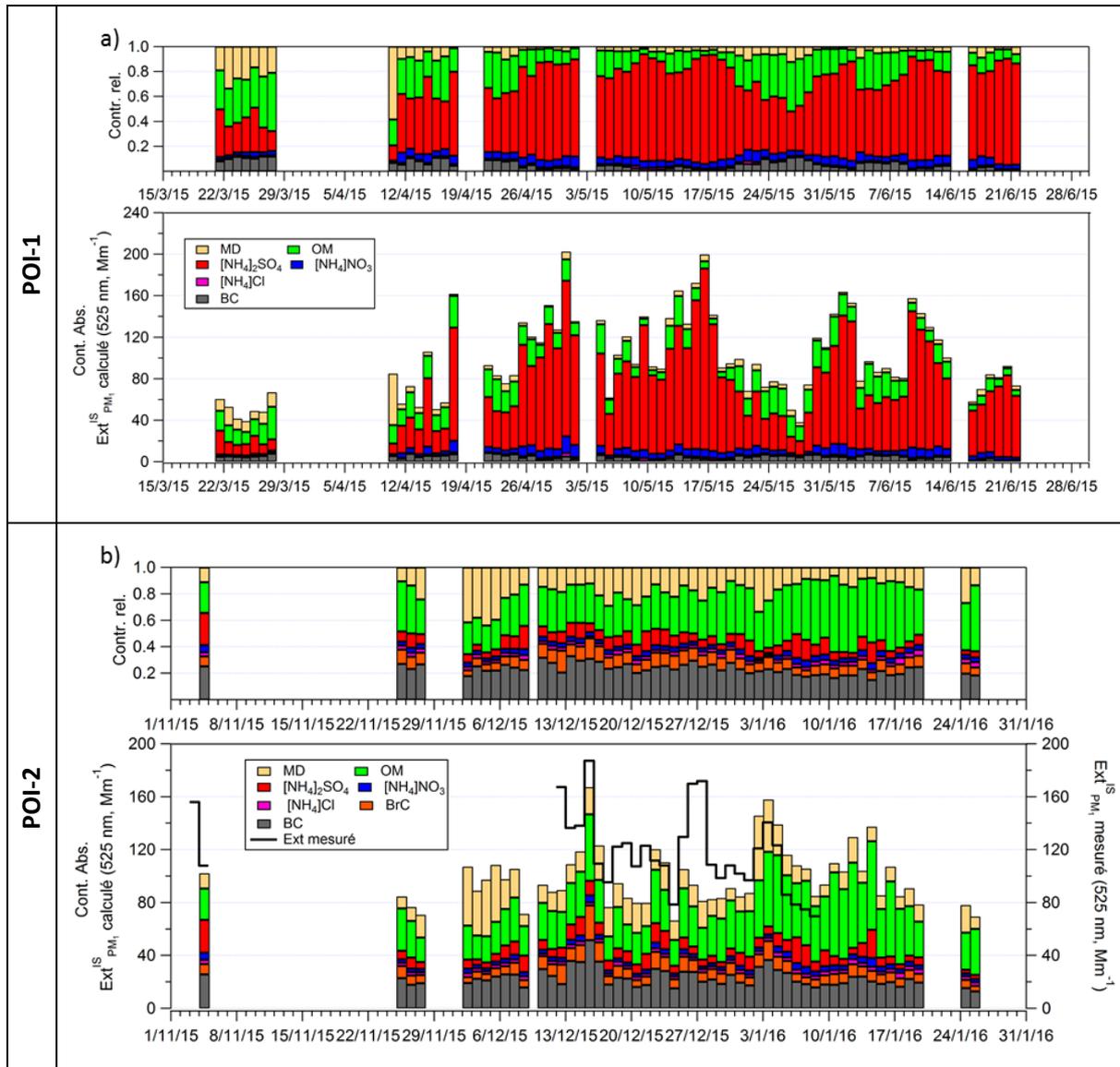


Figure 5.5. Séries temporelles journalières des contributions relatives et absolues des composés submicroniques aux coefficients d'extinction recalculés à 525 nm pour (a) la POI-1 et (b) la POI-2. Pour la POI-2, la série temporelle des coefficients d'extinction mesurés in situ dans les  $PM_1$  (525 nm) est reportée.

## 5.2 Liens entre mesures in situ et par télédétection

Nous allons maintenant examiner s'il est possible d'établir un lien entre la composition chimique et les propriétés optiques des aérosols mesurés en surface, avec les mesures optiques de télédétection effectuées sur la colonne atmosphérique au-dessus de M'Bour.

### 5.2.1 Mesures Lidar à 300 m d'altitude

Nous effectuons d'abord une comparaison des mesures in situ en surface à celles restituées par le Lidar Cimel à sa plus basse altitude, c'est-à-dire à 300 m au-dessus du sol. Ces comparaisons des propriétés optiques fournies par le Lidar à 300 m d'altitude, bien qu'elles correspondent aux propriétés de l'ensemble des particules en suspension et pas seulement de la fraction fine, devraient être plus représentatives des mesures effectuées au niveau sol en considérant une distribution relativement homogène des aérosols de la surface jusqu'à cette altitude.

#### 5.2.1.1 Propriétés optiques

Nous comparons d'abord les paramètres tels que les coefficients d'extinction et de diffusion mesurés in situ (en surface et pour les  $PM_1$  ou les  $PM_{10}$ ) aux mesures d'extinction coïncidentes fournies par le Lidar (à 300 m au-dessus de la surface et pour l'ensemble des aérosols). Ainsi, pour la POI-1, les coefficients d'extinction des  $PM_1$  ( $Ext_{PM_1}^S$ ) calculés et ceux de diffusion mesurés dans les  $PM_{10}$ , tous deux à 525 nm, ont été comparés aux coefficients d'extinction des aérosols en suspension ( $Ext_{TSP}^{300m}$ ) fournis à l'altitude minimale du Lidar, 300 m, à la longueur d'onde de 532 nm. Pour la POI-2, toutes les mesures de propriétés optiques ayant été effectuées dans les  $PM_1$  afin d'obtenir les coefficients d'extinction en surface des  $PM_1$ , seul ce paramètre a été comparé au coefficient d'extinction à 300 m fourni par le Lidar. Les diagrammes de dispersion obtenus pour ces différentes comparaisons aux résolutions de 30 minutes et 24 h sont présentés Figure 5.6. Les résultats obtenus montrent que les seules corrélations significatives entre les propriétés d'extinction et de diffusion des aérosols en surface et les propriétés d'extinction à 300 m d'altitude ont été obtenues à la résolution temporelle de 24 h. Quelle que soit la période considérée, un facteur deux est observé entre les mesures en surface dans les  $PM_1$  et celles à 300 m dans les TSP, cette différence résultant probablement des fractions auxquelles se rapportent les propriétés mesurées (Figure 5.6a,c).

Au cours de la POI-1,  $Ext_{PM_1}^S$  calculé corrèle modérément avec  $Ext_{TSP}^{300m}$ , avec un coefficient de corrélation de 0,53 ( $n = 71$ ) (Figure 5.6a). Malgré la différence de fraction considérée, à l'échelle journalière, on peut donc considérer que les mesures de coefficients d'extinction en surface dans les  $PM_1$  sont représentatives d'une part de l'extinction mesurée à 300 m dans les TSP. On observe en revanche une différence dans les corrélations obtenues entre le  $\sigma(\text{scat})_{PM_{10}}$  et l'extinction fournie par le Lidar selon le nombre de jours considérés. En effet, les mesures de diffusion moyennées sur 24 h sont, pour l'ensemble des jours où elles ont été mesurées, relativement représentatives des coefficients d'extinction Lidar à 300 m avec  $r = 0,58$  ( $n = 34$ ).

Les valeurs journalières des coefficients d'extinction mesurés en surface dans les  $PM_1$  lors de la POI-2 sont relativement bien corrélées à celles mesurées dans les TSP à 300 m d'altitude par le Lidar, avec un  $r$  de 0,77 (Figure 5.6b). Cette corrélation, observée malgré la différence

de fraction entre les deux types de mesures, peut en partie être expliquée par la contribution importante des MD, aussi bien dans le mode grossier que fin, aux aérosols caractérisés au niveau de la surface à M'Bour à cette période (cf. chapitre 4). De même malgré la différence d'altitude les variations de ces deux mesures demeurent relativement proches à l'échelle journalière car le transport des MD à cette période de l'année a lieu principalement à basse altitude (Chiapello et al., 1995). On observe que les coefficients d'extinction fournis par le Lidar sont globalement plus élevés (> droite 1:1) que ceux mesurés in situ, ce qui peut s'expliquer par le fait que le Lidar mesure l'ensemble des particules en suspension tandis que les mesures in situ ne mesurent que les propriétés d'extinction des  $PM_{10}$ . Les mesures Lidar de coefficients d'extinction sont en fait généralement représentatives des coefficients d'extinction in situ des  $PM_{10}$ , comme l'ont montré Müller et al. (2012), durant SAMUM, en comparant les mesures in situ aéroportées aux profils verticaux de 3 LIDAR différents.

A la résolution de 30 min, aucune des corrélations obtenues à l'échelle journalière n'est retrouvée entre les propriétés optiques en surface et celles fournies par le Lidar à 300 m d'altitude. La plupart des comparaisons mettent en évidence une double tendance des propriétés optiques des aérosols en surface, aussi bien pour celles mesurées dans les  $PM_{10}$  que dans les  $PM_{10}$ , par rapport à  $Ext_{TSP}^{300m}$ . Une partie des coefficients d'extinction mesurés dans les TSP par le Lidar montre, tout comme à l'échelle journalière, des valeurs 2 à 4 fois plus élevées en comparaison à ceux mesurés in situ (droites 2:1 et 4:1). Ces différences sont cohérentes avec celles observées lors d'une étude menée sur le site rural de Cabauw (Pays-Bas) par Zieger et al. (2011), où un facteur 1,7-1,8 a été reporté entre les valeurs de coefficients d'extinction dans les  $PM_{10}$  en surface et ceux dans les TSP du Lidar moyennés entre 60 et 200 m d'altitude.

Les mesures à haute résolution temporelle font toutefois apparaître une tendance supplémentaire, avec des mesures en surface d'extinction dont les valeurs peuvent atteindre deux fois (droite 1:2) celles des coefficients d'extinction du Lidar. Ce phénomène est notamment visible au travers des mesures de diffusion lors de la POI-1 (Figure 5.6b) et au travers du coefficient d'extinction des  $PM_{10}$  de la POI-2 (Figure 5.6d). La coloration des points du diagramme de dispersion de la Figure 5.6d en fonction de l'heure de la journée permet de mettre en évidence l'impact des émissions anthropiques sur les mesures en surface. En effet, les activités humaines se produisant généralement vers 8h et après 18h, points colorés en bleu et rouge, et durant généralement moins d'une heure, donnent lieu à des niveaux d' $Ext_{PM_{10}}^{IS}$  supérieurs à  $100 Mm^{-1}$ . Une partie des aérosols responsables de cette hausse de l'extinction en surface dans les  $PM_{10}$  n'atteint cependant pas l'altitude minimale d'observation du Lidar, expliquant ainsi les valeurs plus faibles des coefficients d'extinction mesurés dans les TSP à 300 m durant les heures d'activités humaines par rapport à celles d' $Ext_{PM_{10}}^{IS}$ .

En dehors de l'étude à long terme de Zieger et al. (2011), la comparaison de nos résultats avec la littérature reste limitée, les comparaisons entre les mesures Lidar et les mesures en surface d'extinction des aérosols étant généralement réalisées sur des cas d'études. De plus le fait que nos mesures aient été effectuées dans la fraction submicronique rend encore plus ardue la comparaison avec la littérature, et ce même en dehors de la région de l'Afrique de l'Ouest.

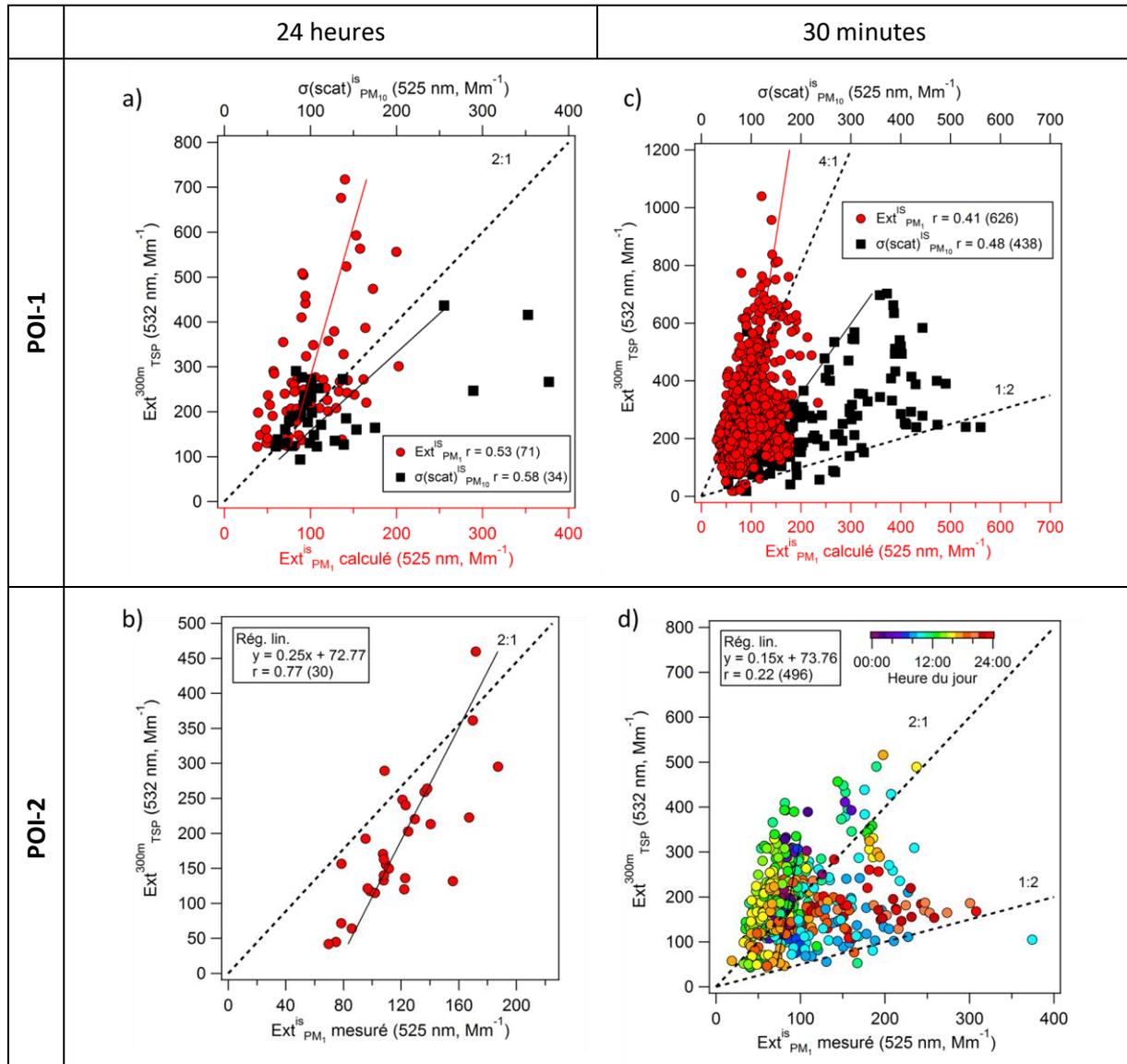


Figure 5.6. Diagrammes de dispersion des moyennes journalières des coefficients d'extinction des aérosols en suspension (TSP, 532 nm) fournis à 300 m par le Lidar CIMEL en fonction (a) des coefficients d'extinction estimés dans les  $PM_{10}$  et de diffusion (non coïncidentes) mesurés dans les  $PM_{10}$  pour la POI-1, (b) des coefficients d'extinction mesurés dans les  $PM_1$  pour la POI-2. Diagrammes de dispersion des moyennes sur 30 minutes des coefficients d'extinction (TSP, 532 nm) fournis à 300 m par le Lidar CIMEL en fonction (c) des coefficients d'extinction estimés dans les  $PM_1$  et de diffusion mesurés dans les  $PM_{10}$  pour la POI-1 et (d) des coefficients d'extinction mesurés dans les  $PM_1$  pour la POI-2.

Du fait de l'obtention d'une corrélation à l'échelle journalière entre les coefficients d'extinction estimés à partir de l'algorithme IMPROVE (adapté à nos mesures - section

5.1.3.1) et ceux mesurés par le Lidar à 300 m (Figure 5.6a,  $r = 0,53$ ), nous avons également recherché les liens possibles entre l'extinction à 300 m et les extinctions spécifiques aux espèces submicroniques caractérisées en surface, pour les deux POI. Les diagrammes de dispersion relatifs aux comparaisons pour lesquelles des corrélations significatives ont été obtenues pour des résolutions temporelles de 24 h et de 30 minutes, sont reportés Figure 5.7.

Au cours de la POI-1, les extinctions journalières attribuées aux chlorures et sulfates d'ammonium corrént relativement bien avec  $Ext^{300m}_{TSP}$ , les coefficients de corrélation atteignant respectivement 0,68 et 0,62 pour ces 2 espèces (Figure 5.7a). Le fait que les valeurs journalières d'extinction de ces deux espèces co-varient avec celles d' $Ext^{300m}_{TSP}$ , suggère que les propriétés optiques induites par ces composés issus des émissions marines (cf. chapitre 3, section 1.2.2) participent également aux propriétés d'extinction à l'altitude de 300 m. De même, la corrélation plus modérée observée entre  $Ext^{300m}_{TSP}$  et les nitrates, co-émis avec les  $SO_4$  lors des blooms planctoniques, tend à confirmer l'impact des composés d'origine océanique sur l'extinction fournie par le Lidar à basse altitude.

Toujours au cours de la POI-1, seule l'extinction attribuée aux sulfates d'ammonium demeure corrélée à l' $Ext^{300m}_{TSP}$  à une résolution temporelle plus fine, avec un  $r$  de 0,55 (Figure 5.7b). La coloration du nuage de points en fonction du type de journée met en évidence que les forts niveaux d'extinction fournis par le Lidar à 300 m et des  $SO_4$  en surface correspondent principalement aux journées sous influence marine. Ces résultats suggèrent qu'une partie de l' $Ext^{300m}_{TSP}$  mesurée en POI-1 est liée à l'extinction submicronique induite par les espèces émises au niveau de l'océan et plutôt d'origine régionale, les trois espèces concernées à l'échelle journalière (Chl,  $SO_4$ ,  $NO_3$ ) se trouvant principalement sous forme neutralisée au cours de la POI-1.

Pour la POI-2, seul le coefficient d'extinction attribué aux MD présente une corrélation significative à l'échelle journalière à l' $Ext^{300m}_{TSP}$  fournie par le Lidar ( $r = 0,70$  ; Figure 5.7c). Notons que l'observation de ce lien à l'échelle journalière tend à penser que les propriétés optiques obtenues par le Lidar à 300 m d'altitude sont surtout représentative des propriétés des aérosols émis régionalement, les tendances des MD à cette échelle étant principalement influencées par la source Saharienne. La diminution de cette corrélation ( $r = 0,51$ ) à l'échelle de 30 minutes est, au moins en partie, attribuable à de la resuspension locale causée par des vitesses de vents plus importantes impactant le site en surface ( $> 3 \text{ m s}^{-1}$ , points rouges sur la Figure 5.7d). Ce phénomène local auquel peut s'ajouter de la resuspension par les véhicules aux heures d'activités anthropiques, entraîne des augmentations ponctuelles de l'extinction des  $MD_{PM1}$  au niveau de la surface. Ces phénomènes impactant principalement la surface n'ont que peu d'influence sur les mesures d'extinction à plus hautes altitudes, offrant une première explication sur la corrélation plus faible observée entre l'extinction des MD en surface et l' $Ext^{300m}_{TSP}$  à l'échelle de 30 min.



à 300 m d'altitude. Ce résultat suggère que les composés mesurés en surface dans les  $PM_{10}$  et  $PM_{10}$  ne présentent pas de lien direct avec les propriétés d'extinction des aérosols mesurés à plus haute altitude en POI-1. L'absence de corrélation entre le coefficient d'extinction à 300 m d'altitude et les  $SO_4$  alors qu'une corrélation modérée avait été obtenue entre ce même coefficient d'extinction et le coefficient d'extinction attribuée aux sulfates d'ammonium en surface (section précédente) souligne l'impact important du RH sur les propriétés optiques de ces particules.

En POI-2, les diagrammes de dispersion pour lesquels des corrélations significatives ont été obtenues entre les concentrations journalières des fractions et espèces caractérisées en surface et les coefficients d'extinction TSP mesurés à 300 m par le Lidar sont présentés Figure 5.8. Les moyennes des  $PM_{10}$  et des  $PM_{10}$  présentent des corrélations notables que ce soit en considérant l'ensemble des jours de mesures des deux fractions,  $r = 0,67$ , et plus élevées encore si l'on ne considère que les jours de mesures coïncidentes,  $r$  entre 0,85 et 0,89 (Figure 5.8a). Cela met en évidence l'existence à l'échelle journalière du lien entre les concentrations en aérosols submicroniques et supermicroniques présents aux niveaux du sol et les propriétés d'extinction mesurées à 300 m d'altitude.

Les espèces caractérisées dans les  $PM_{10}$ , dont la variabilité journalière est liée à celle de l'extinction Lidar durant la POI-2, sont le Fer et les concentrations en espèces indéterminées (Figure 5.8b). Le lien de ces deux espèces, en plus des  $PM_{10}$  et  $PM_{10}$ , à l'extinction fournie par le Lidar à 300 m d'altitude suggère que les contenus journaliers de MD sub- et supermicroniques en surface influent sur les variations journalières de l'extinction des aérosols à 300 m d'altitude. Cette observation est confirmée par le fait qu'à M'Bour, au cours de la POI-2, les aérosols transportés de la surface jusqu'à 3 km proviennent principalement du continent et plus particulièrement de la région sahélienne (voir chapitre 4, section 1.2.1 et section 2.2.1).

Il est important de noter que malgré les émissions importantes d'aérosols submicroniques issus de la combustion anthropique, aucune des espèces telles que les BC, BrC ou OM ne présente de corrélation avec les coefficients d'extinction fournis par le lidar, et cela que ce soit à l'échelle journalière ou de 30 minutes. Durant SAMUM, une observation similaire a été reportée par Petzold et al. (2011), à Dakar, pour des masses d'air en provenance du Sahara et transportant des fortes charges en MD, auxquelles viennent se mélanger des aérosols issus de la pollution urbaine. Les mesures lidar et in situ aéroportées effectuées dans cette étude ont montré que malgré l'impact des BC submicroniques sur les coefficients d'absorption, les propriétés optiques restent dominées par les MD.

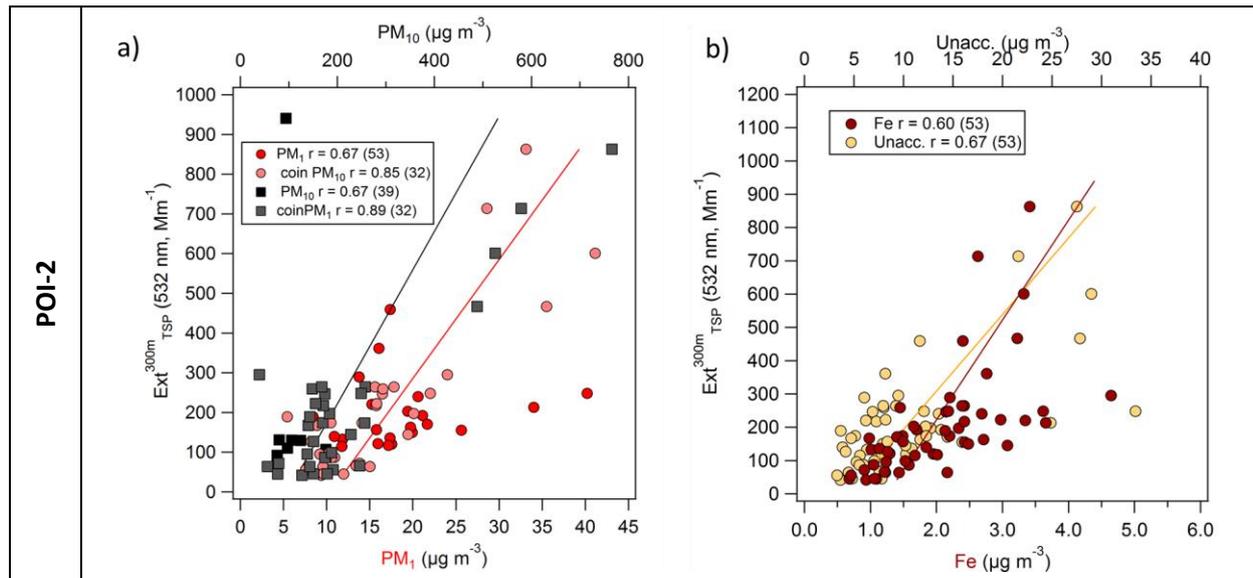


Figure 5.8. Diagrammes de dispersion des moyennes journalières du coefficient d'extinction (à 532 nm) mesurée à une altitude de 300m dans les TSP par le lidar CIMEL en fonction des concentrations en (a)  $PM_1$  (axe du bas) et  $PM_{10}$  (axe du haut). Les points clairs correspondent aux journées coïncidentes de mesures  $PM_1$  et  $PM_{10}$ . (b) Diagramme correspondant pour les concentrations en Fe (axe du bas) et en espèces indéterminées (axe du haut) dans les  $PM_1$ , mesurées durant la POI-2.

Les comparaisons avec les mesures du lidar Cimel ont mis en évidence des différences notables entre les propriétés optiques mesurées en surface dans les  $PM_1$  et celles mesurées à 300 m d'altitude pour l'ensemble des particules en suspension. Une partie de ces différences étaient attendues, notamment celles concernant les gammes de taille dans lesquelles les propriétés ont été mesurées. Ce point est notamment mis en évidence par les niveaux des coefficients d'extinction des  $PM_1$  généralement 2 fois plus faibles par rapport à ceux mesurés dans les TSP à 300m. Une autre source de divergence, qui est très bien mise en évidence à fine résolution temporelle lors de la POI-2, est l'impact important des émissions anthropiques locales, le matin et le soir, sur la composition chimique et les propriétés optiques des aérosols submicroniques en surface, qui ne sont pas détectées par les mesures d'extinction du lidar à 300 m d'altitude. Les comparaisons effectuées à l'échelle journalière, moins impactées par les phénomènes de pollution locale, ont permis de mettre en évidence des liens entre certains composés caractérisés en surface dans les  $PM_1$  et les variations des propriétés optiques des aérosols en surface ainsi qu'à 300 m d'altitude.

### 5.2.2 Mesures photométriques intégrées verticalement

Les comparaisons effectuées précédemment avec les mesures du lidar ont déjà révélé une certaine limitation quant à la représentativité des mesures optiques au plus proche de la surface par rapport aux propriétés chimiques et optiques des aérosols submicroniques mesurées au niveau du sol. Néanmoins, la mise en évidence de liens à l'échelle journalière entre les mesures en surface et celles à 300 m d'altitude reste encourageante pour tenter de relier les variations de la composition chimique en surface aux propriétés optiques de l'ensemble des aérosols intégrées verticalement sur la colonne atmosphériques.

### 5.2.2.1 Filtres sur la répartition verticale

Avant d'effectuer les comparaisons entre les mesures intégrées verticalement et en surface, il est nécessaire d'écarter les cas associés à des répartitions non homogènes des aérosols sur la colonne. Ces cas correspondent notamment à des mesures localisant une ou plusieurs couches d'aérosols en altitude. Les critères appliqués sont :

- la valeur du coefficient d'extinction restituée à 300 m est la valeur maximale rencontrée sur l'ensemble du profil vertical.
- Le coefficient d'extinction n'augmente pas au-dessus de l'altitude de 300 m. Ainsi, nous avons filtré les profils où la différence entre les coefficients d'extinction mesurés pour des altitudes consécutives est supérieure à +0.02 (correspondant au bruit instrumental). Cette valeur de 0,02 correspond à l'incertitude de 15% (Mortier, 2013) sur la valeur médiane du coefficient d'extinction restituée à 300m en POI-2 ( $0,13 \text{ km}^{-1}$ ).

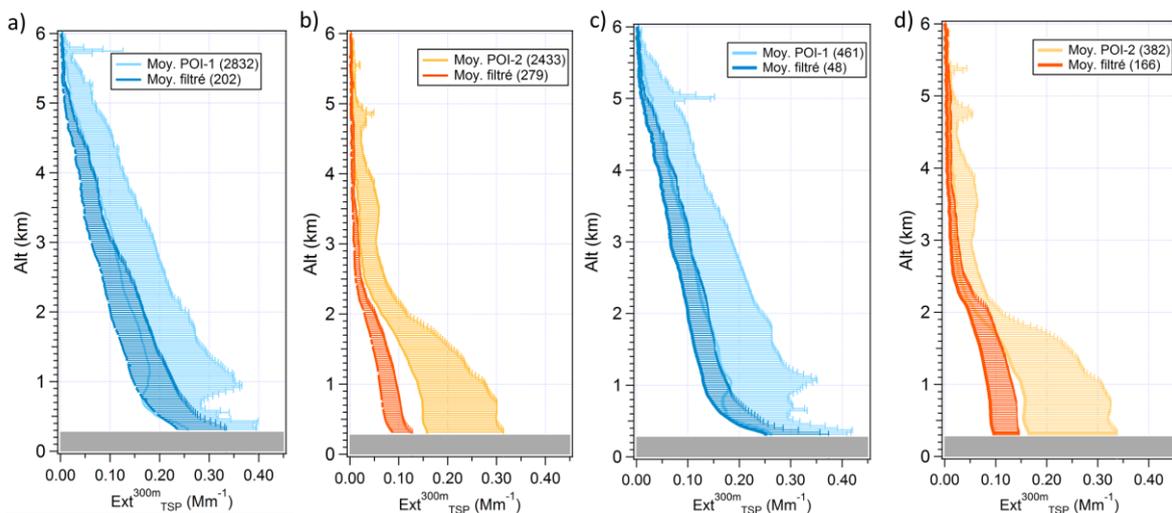


Figure 5.9. Profils verticaux de coefficients d'extinction mesurés à 532 nm par le lidar CIMEL coïncidents avec les mesures solaires directes moyennés avant et après application des filtres (et déviations standards associées) pour (a) la POI-1 et (b) la POI-2 et profils équivalents coïncidents avec les mesures de luminances du ciel pour (c) la POI-1 et (d) la POI-2. La zone grisée de 0 à 300 m correspond à la zone aveugle du lidar.

Après application de ces filtres sur les profils lidar coïncident avec les mesures directes du rayonnement solaire par le photomètre – dont le pas de temps est de 15 minutes en absence de couverture nuageuse –, le nombre de données diminue de 2832 à 202 pour la POI-1 et de 2433 à 279 pour la POI-2. Pour les profils coïncident avec les mesures photométriques de luminance du ciel – dont le pas de temps est variable au cours de la journée (de 10 min à 1h) – le nombre de données diminue de 461 à 48 pour la POI-1 et de 382 à 166 pour la POI-2. L'ensemble des résultats présenté dans la suite de cette section correspond donc aux mesures filtrées coïncidentes entre celles effectuées en surface et les mesures photométriques de type direct Sun (pas de temps DS) et de type luminance du ciel (pas de temps ID).

### 5.2.2.2 Propriétés optiques

#### a) AOT

##### POI-1

Nous allons dans un premier temps nous intéresser aux comparaisons des mesures intégrées verticalement avec les propriétés optiques des aérosols submicroniques estimées à partir des concentrations mesurées en surface durant la POI-1. Malgré la contrainte causée par l'intégration sur la colonne atmosphérique des mesures photométriques, ces dernières permettent d'accéder à davantage de propriétés optiques en comparaison aux mesures du lidar. En effet, en plus de l'épaisseur optique en aérosol (AOT) totale – qui correspond à la valeur intégrée verticalement de l'extinction de l'ensemble des aérosols en suspension entre la surface et le sommet de l'atmosphère (cf équation 1.4 - chapitre 1) – les mesures photométriques permettent également d'obtenir la part d'AOT attribuée aux aérosols du mode fin. Nos mesures en surface ayant été majoritairement réalisées dans les  $PM_{10}$ , l'AOT du mode fin des aérosols devrait permettre des comparaisons plus représentatives entre mesures sur la colonne et mesures en surface, par rapport à l'AOT totale qui peut se retrouver fortement influencée par les aérosols du mode grossier en Afrique de l'Ouest.

On rappellera que l'AOT totale est obtenue au moyen des mesures photométriques de type Direct Sun (DS), alors que l'AOT du mode fin est issue de l'inversion de Dubovik (ID) effectuée à partir des mesures de rayonnement diffus. Les mesures ID étant moins fréquentes que les mesures DS, leur pas de temps a été utilisé comme référence afin de conserver une homogénéité dans les comparaisons entre mesures in situ et les deux types de mesures photométriques. De plus, les mesures ID ne se faisant qu'aux longueurs d'onde de 440, 675, 870 et 1020 nm, et nos estimations de coefficients d'extinction ayant été calculées à la longueur d'onde de 525 nm, l'AOT du mode fin a été interpolée à la longueur d'onde de 525 nm (suivant l'équation 1.5 - chapitre 1). Les diagrammes de dispersion des comparaisons entre les AOT totale (à 500 nm) et du mode fin (à 525 nm) et les coefficients d'extinction calculés en surface (dans les  $PM_{10}$ , à 525 nm) à partir des concentrations en aérosols submicroniques sont présentés Figure 5.6.

A l'échelle des mesures ID, les variations temporelles de l'AOT totale et de l'AOT du mode fin apparaissent modérément corrélées à celles de l'extinction par les  $PM_{10}$  en surface, avec des coefficients de corrélation de l'ordre de 0,62-0,64 (Figure 5.10a). L'espèce qui contribue majoritairement à la covariance entre l'extinction en surface et celle intégrée verticalement sur la colonne atmosphérique est les sulfates d'ammonium. Comme le montre la Figure 10.c, les coefficients de corrélation obtenus entre les coefficients d'extinction dus aux sulfates d'ammonium et les AOT totale et fine sont respectivement de 0,66 et 0,62.

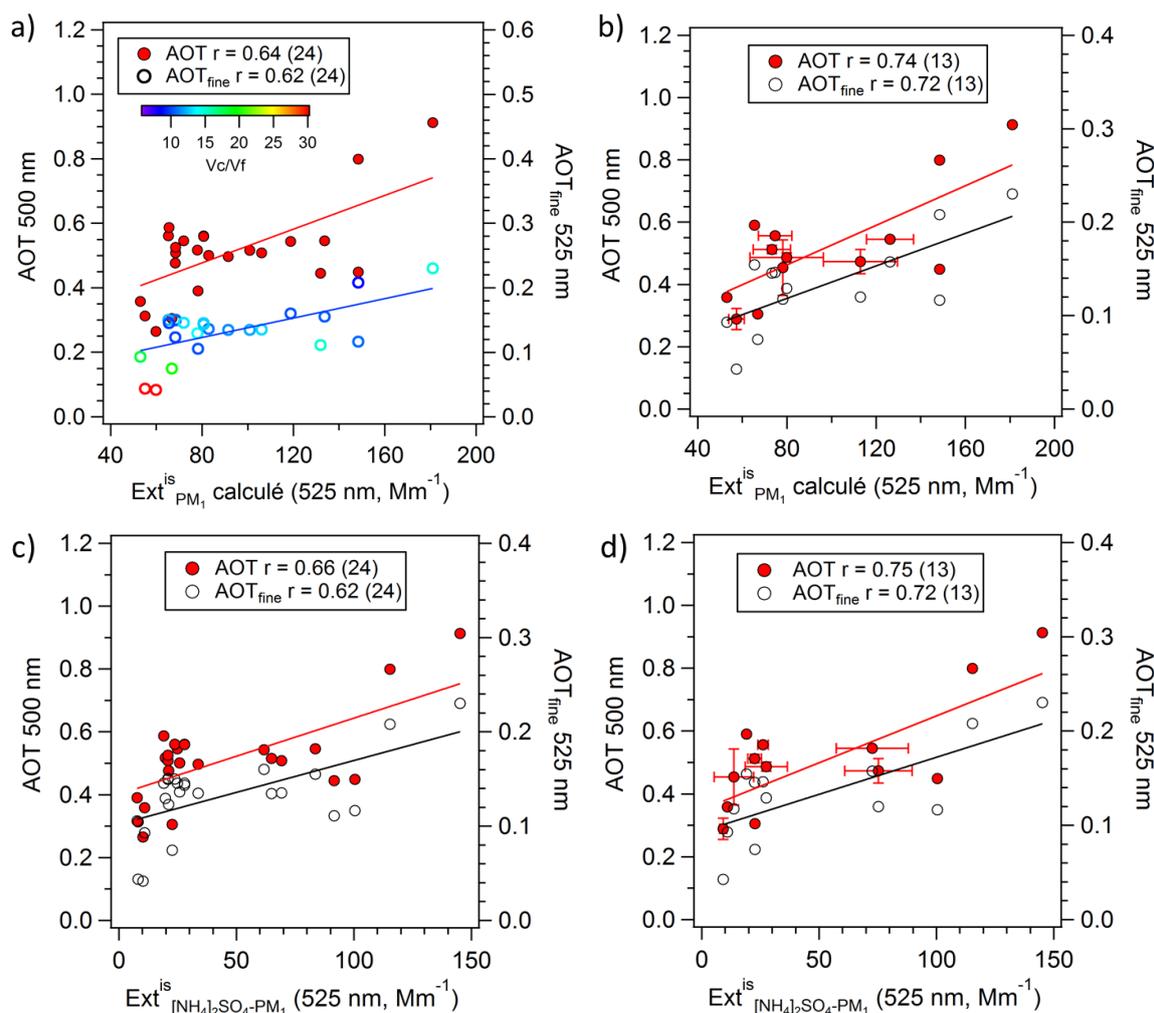


Figure 5.10. Diagrammes de dispersion des AOT totale (500 nm) et des AOT du mode fin (525 nm) en fonction (a et b) des coefficients d'extinction total calculés à 525 nm dans les PM<sub>1</sub> et (c et d) des coefficients d'extinction attribués aux sulfates d'ammonium estimés à 525 nm dans les PM<sub>1</sub> en surface, (a, c) au pas de temps des mesures de type ID et (b, d) en moyenne à l'échelle journalière (avec les écarts types associés à chaque point pour l'AOT totale) pour la POI-1.

Comme le montrent les Figure 5.10(b,d), l'ensemble des corrélations observées à l'échelle ID augmente à l'échelle journalière avec des coefficients de corrélation compris entre 0,72 et 0,75. Il faut toutefois prendre en compte la diminution du nombre de points utilisés pour ces comparaisons journalières, l'absence d'écarts-type associés à certaines valeurs correspondant à des journées où nous avons choisi de conserver une mesure unique sur 24 h comme moyenne journalière. Ainsi nos résultats en POI-1 suggèrent un impact important des aérosols de sulfates émis régionalement au niveau de l'océan sur les propriétés optiques aussi bien mesurées en surface dans les PM<sub>1</sub>, qu'intégrées verticalement sur la colonne (lorsque la répartition verticale des aérosols est homogène).

On notera que bien que les mesures d'extinction en surface (dans les PM<sub>1</sub>) et les AOT du mode fin soient sur des gammes de taille plus proches, les corrélations obtenues avec les AOT<sub>fin</sub> ne sont pas plus élevées qu'avec les AOT totale. On remarquera également Figure 5.10 que les valeurs d'AOT du mode fin s'écartant le plus de la droite de régression linéaire

sont associées à des valeurs élevées de  $V_c/V_f$  (proches de 30) et d'assez faibles d'AOT (rendant moins fiable l'inversion).

## POI-2

Les mesures de composition chimique et des propriétés optiques des  $PM_{10}$  au cours de la POI-2 ont également été comparées aux propriétés optiques mesurées sur la colonne atmosphérique par le photomètre. Tout comme pour la POI-1, le pas de temps des mesures ID a été utilisé comme référence afin de conserver une homogénéité dans les comparaisons entre les différents types de mesures (télédétection passive intégrée verticalement sur la colonne et in situ en surface). Malgré un nombre plus important de points obtenus après application des filtres Lidar sur les données photométriques de la POI-2 (166 en comparaison à 48 pour la POI-1), le nombre de points coïncidant entre mesures in situ et photométriques reste néanmoins limité notamment à l'échelle journalière, les mesures des propriétés optiques en surface n'ayant eu lieu qu'entre décembre et début janvier. Du fait des sous-estimations mises en évidence lors de l'influence de certaines sources de MD (pour des SSA élevés), nous avons préféré utiliser dans cette comparaison uniquement l'extinction totale des  $PM_{10}$  mesurées en surface.

Les premières comparaisons ont été effectuées entre l'AOT totale, intégrée verticalement sur colonne atmosphérique, et les coefficients d'absorption, de diffusion et d'extinction des aérosols submicroniques mesurés en surface. Les diagrammes de dispersion obtenus entre les paramètres mentionnés ci-dessus en moyennes journalières sont présentés Figure 5.11. On constate tout d'abord que le nombre de points mis en jeu dans ces comparaisons est limité ( $n = 12$ ), ce qui rend ces comparaisons peu robustes statistiquement. Malgré cette limitation, à l'échelle journalière, on observe des similitudes entre les variations de l'AOT totale et celles des coefficients de diffusion et d'extinction des  $PM_{10}$  en surface, avec des coefficients de corrélation respectifs de 0,67 et 0,62 (Figure 5.11a). La corrélation plus élevée entre l'AOT et le coefficient de diffusion, et l'absence de corrélation avec le coefficient d'absorption, soulignent la part importante des aérosols diffusants dans le lien observé entre l'extinction mesurée en surface et celle intégrée verticalement sur la colonne à cette résolution temporelle. Il est important aussi de souligner qu'à la résolution temporelle des mesures ID on a une absence de corrélation entre l'extinction des  $PM_{10}$  en surface et l'AOT totale ( $r < 0,5$ ) et une corrélation modérée,  $r = 0,52$  ( $n = 40$ ), entre le coefficient de diffusion des  $PM_{10}$  en surface et l'AOT totale (résultats non montrés).

Toujours à cette échelle des mesures ID, aucune corrélation n'a été observée entre les mesures optiques en surface et l'AOT du mode fin. En revanche, comme le montre la Figure 5.11b, à l'échelle journalière, les coefficients d'absorption et d'extinction des  $PM_{10}$  en surface sont corrélés à l'AOT du mode fin, avec des coefficients de corrélations de 0,62 et 0,64 respectivement. Cette corrélation de l'extinction en surface par les  $PM_{10}$  avec l'AOT du mode fin semble principalement causée par les particules absorbantes présentes dans les  $PM_{10}$  au niveau de la surface, ce que souligne l'absence de corrélation pour le coefficient de diffusion.

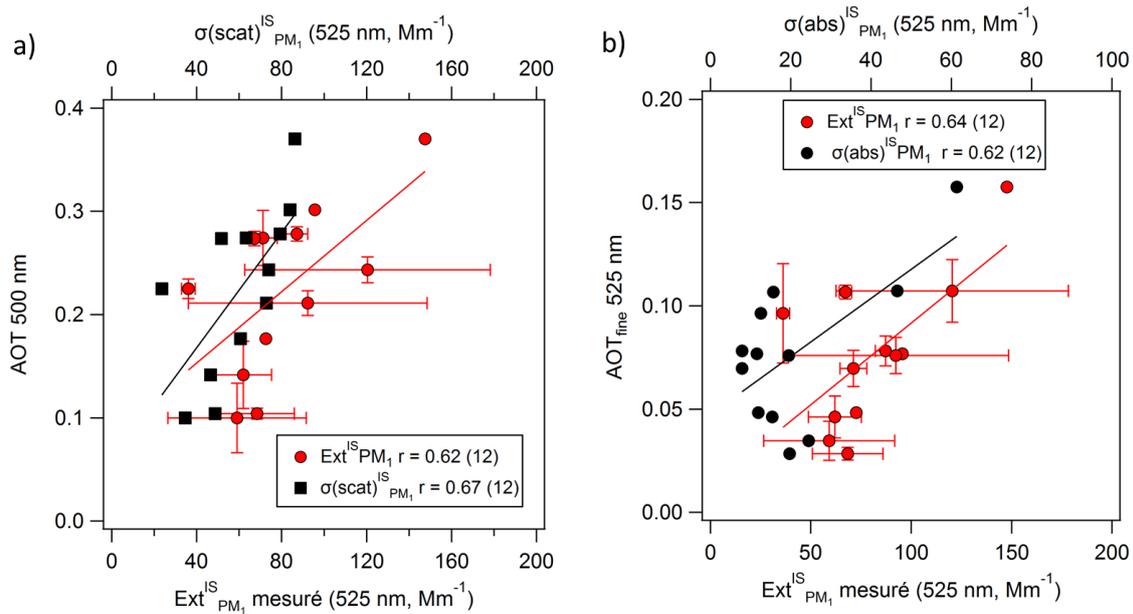


Figure 5.11. Diagrammes de dispersion des moyennes journalières des (a) AOT totales (500 nm) en fonction des coefficients de diffusion et d'extinction mesurés à 525 nm dans les PM<sub>1</sub> ; (b) AOT du mode fin (extrapolées à 525 nm) en fonction des coefficients d'absorption et d'extinction mesurés à 525 nm dans les PM<sub>1</sub> en surface pour la POI-2.

On constate donc des différences de corrélations entre l'extinction des PM<sub>1</sub> et les AOT totale selon l'échelle de temps considérée. Au contraire, le coefficient de diffusion est corrélé à l'AOT totale à l'échelle journalière ainsi qu'à celle de l'ID. Ces résultats laissent supposer un impact plus important des émissions ponctuelles anthropiques de composés absorbants sur les mesures optiques en surface par rapport aux propriétés optiques mesurées sur la colonne.

A l'échelle de l'ID, l'absence de corrélation de l'AOT du mode fin avec l'ensemble des propriétés optiques mesurées en surface dans les PM<sub>1</sub> souligne les écarts plus importants qui apparaissent à plus fine résolution temporelle entre les mesures de propriétés optiques des particules fines intégrées verticalement sur la colonne et celles effectuées en surface.

Il est à noter que, de façon générale, les moyennes journalières mettent plutôt en évidence les propriétés optiques des aérosols présents de façon assez constante sur le site. Durant la POI-2, à M'Bour ces particules d'origine régionale correspondent majoritairement à des MD et, dans une moindre mesure, à des aérosols issus de la combustion de BB. Les mesures sur la colonne seraient alors plus représentatives des mesures en surface à l'échelle journalière et cela aussi bien pour l'AOT totale que l'AOT du mode fin.

#### b) SSA

Nous avons effectué une comparaison entre les albédos de diffusion simple (SSA) mesurés en surface dans les PM<sub>1</sub> (aux longueurs d'onde de 450 nm et 635 nm) et ceux fournis dans les TSP sur la colonne par les inversions des mesures photométriques (aux longueurs d'onde

de 440 nm et 675 nm). Les diagrammes de dispersion associés à ces comparaisons sont présentés Figure 5.12, à la résolution des mesures ID (le SSA étant un produit issu des inversions de Dubovik), ainsi qu'à l'échelle journalière.

Les corrélations obtenues entre les SSA en surface et intégrés verticalement à plus fine résolution temporelle (ID) restent modérées, avec  $r = 0,47$  pour les SSA à 440/450 nm, et  $r = 0,53$  pour les SSA à 675/635 nm (Figure 5.12a). Ces plus faibles corrélations sont principalement causées par des  $SSA_{TSP}^{COL}$  élevés ( $> 0,92$ ), représentatifs d'aérosols dominés par des composés diffusant sur l'ensemble de la colonne, associés à des  $SSA_{PM1}^{IS}$  faibles ( $< 0,7$ ), correspondant donc à des aérosols principalement absorbants en surface. Ceci confirme l'analyse faite précédemment, au travers des comparaisons d'épaisseur optique en aérosol et d'extinction dans les  $PM_{10}$ , de l'impact des composés absorbants submicroniques plus important en surface que sur la colonne, en lien avec les émissions par les activités anthropiques locales.

Il est également intéressant de noter que la Figure 5.12 met en évidence les similitudes de certaines variations, qui montrent des valeurs de  $SSA_{TSP}^{COL}$  inférieures à 0,86 et 0,88 (à 440 et 675 nm), associées à des valeurs de  $SSA_{PM1}^{IS}$  inférieures à 0,7 (à 450 et 635 nm). Ces observations confirment la présence de composés très absorbants, notamment dans les courtes longueurs d'onde, au niveau de la surface ainsi que sur la colonne. On attribuera principalement ces composés absorbants à des aérosols de feux de biomasse, l'influence sur le site de M'Bour de ces aérosols ayant déjà été mise en évidence dans le chapitre 4 lors des analyses des mesures chimiques et optiques de la POI-2.

A l'échelle journalière, les corrélations obtenues entre les SSA en surface et sur la colonne augmentent aux deux longueurs d'onde considérées, avec des coefficients de corrélation de 0,76 et 0,83 à 440 et 675 nm, respectivement (Figure 5.12). Les écarts-types indiqués sur les valeurs journalières mettent en évidence les fortes variabilités des propriétés d'absorption, notamment observées au cours des journées sous influence de composés très absorbants. Les moyennes journalières permettent de pondérer cette variabilité forte et de lisser l'influence de composés absorbants émis par les activités locales sur les SSA mesurés in situ dans les  $PM_{10}$ , ce qui explique le meilleur accord obtenu avec les SSA intégrés verticalement sur la colonne à cette échelle temporelle.

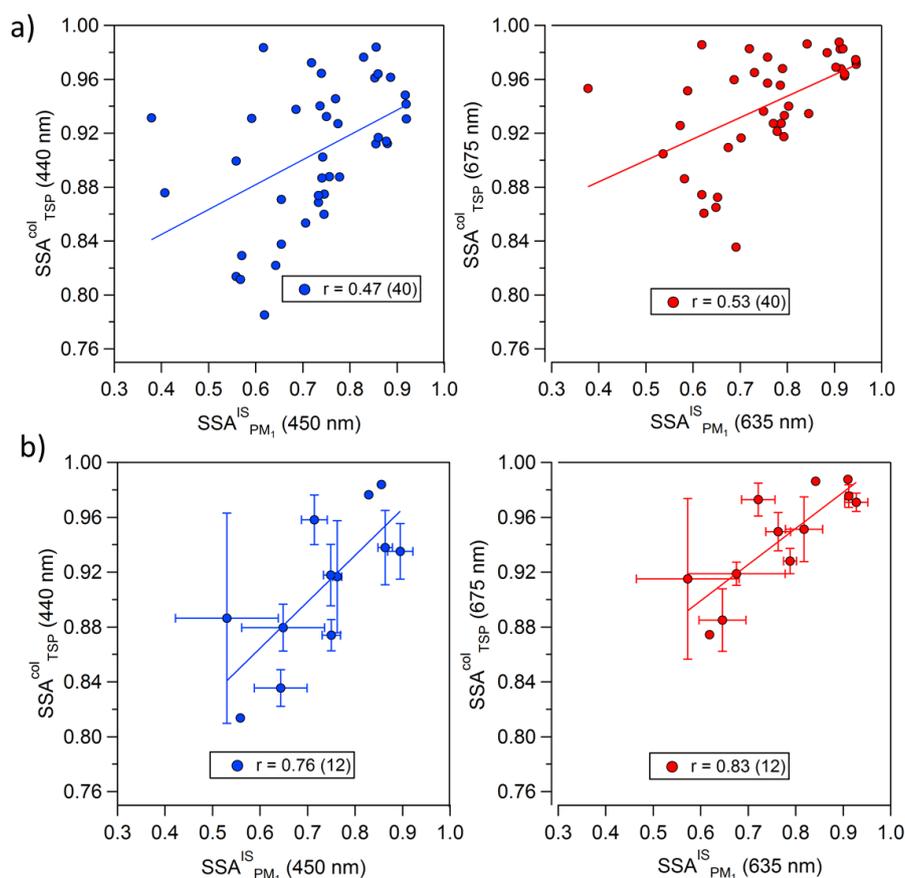


Figure 5.12. Diagrammes de dispersion (a) à la résolution temporelle des ID et (b) à l'échelle journalière des SSA déduits des mesures photométriques intégrées verticalement sur la colonne à 440 et 675 nm dans les TSP en fonction des SSA des aérosols submicroniques mesurés en surface à 450 et 635 nm durant la POI-2.

### 5.2.2.3 Concentration massique et composition chimique

Pour les comparaisons effectuées directement entre les concentrations mesurées en surface et les mesures photométriques, les résultats n'ont montré aucune corrélation avec l'AOT du mode fin. Les comparaisons ont donc été effectuées avec l'AOT totale, en moyennant sur 30 minutes les séries temporelles filtrées des mesures DS (toutes les 15 minutes). Aucune des séries temporelles des espèces chimiques caractérisées dans les PM<sub>1</sub> ne montrant de corrélation avec l'AOT totale, et cela quelle que soit la résolution temporelle, nous avons choisi de ne représenter que les concentrations totales en PM<sub>1</sub> et celles des PM<sub>10</sub>. Les diagrammes de dispersion obtenus pour ces comparaisons à l'échelle de 30 minutes sont reportés Figure 5.13 pour les deux POI.

Les résultats des POI-1 et POI-2 sont relativement similaires, à savoir qu'on observe une corrélation modérée entre les AOT et les PM<sub>10</sub> et cela uniquement à la résolution temporelle de 30 minutes, aucune corrélation n'étant observée à l'échelle journalière. Au cours de la POI-1, les variations des concentrations en PM<sub>10</sub> en surface sont donc partiellement représentatives des AOT totales sur la colonne, avec un coefficient de corrélation de 0,55 obtenu pour un pas de temps de 30 minutes. A l'inverse, les concentrations en PM<sub>1</sub>, ainsi

que l'ensemble des espèces composant cette fraction, ne montrent aucun lien direct avec l'AOT totale ( $r < 0$ , Figure 5.13a).

La Figure 5.13b met également en évidence le lien entre les concentrations en  $PM_{10}$  mesurées en surface et les AOT totales, avec un coefficient de corrélation de 0,57 entre les deux paramètres. Ceci suggère, tout comme pour la POI-1, que les mesures de  $PM_{10}$  sont représentatives d'au moins une partie des variations de la charge en particules observées sur la colonne atmosphérique. En revanche, les  $PM_1$  sont à nouveau peu corrélés aux AOT totales avec un coefficient de corrélation de 0,39. On remarquera cependant que par rapport à la POI-1, dans certains cas du moins, les variations des  $PM_1$  semblent plus proches de celles des AOT totale. En effet, la raison principale des différences observées entre ces deux paramètres semblent être l'influence d'évènements de pollution locale, comme le montrent les points associant des concentrations importantes en  $PM_1$  ( $> 20 \mu\text{g m}^{-3}$ ) en surface et des AOT totales relativement faibles ( $< 0,1$ ).

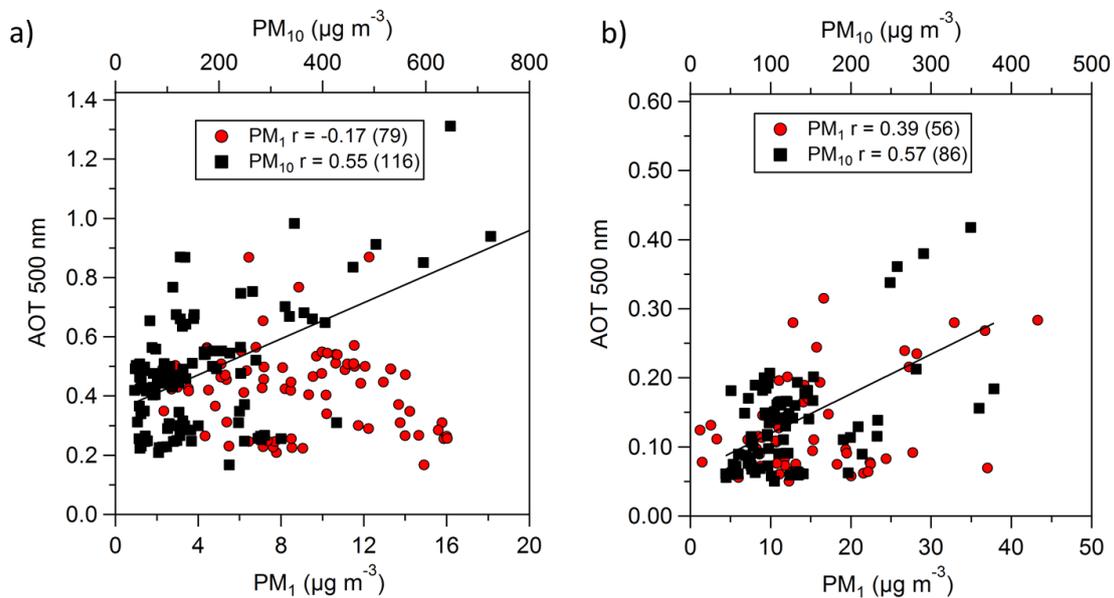


Figure 5.13. Diagrammes de dispersion des AOT totales à 500 nm dans les TSP en fonction des concentrations en  $PM_1$  et  $PM_{10}$  mesurées en surface au pas de temps de 30 minutes pour (a) la POI-1 et (b) la POI-2.

## Chapitre 6. Conclusion générale et perspectives

Les contenus en aérosols en Afrique de l'Ouest, qu'ils soient observés par télédétection spatiale ou mesurés au sol, sont parmi les plus élevés de la planète. Dans cette région, des mélanges complexes se produisent entre aérosols naturels – poussières désertiques en provenance du Sahara et du Sahel, particules de feux de biomasse, aérosols marins émis le long des côtes – et anthropiques issus des activités des grandes villes. De ce fait, et pour mieux quantifier les impacts sanitaires et climatiques de ces aérosols d'Afrique de l'Ouest, il est important de fournir des analyses robustes de leurs natures chimiques, et d'interpréter leurs propriétés optiques mesurées au sol ou le long de la colonne atmosphérique en lien avec leurs caractéristiques physico-chimiques. Dans le but d'établir ce lien, une instrumentation permettant une caractérisation à haute résolution temporelle de la composition chimique des aérosols submicroniques en surface et de leurs propriétés optiques a été déployée sur le site de M'Bour (Sénégal). Ce dispositif expérimental, sans précédent dans cette région, a été rendu possible grâce à une collaboration étroite entre plusieurs équipes et laboratoires, dont SAGE et le LOA, et en opération sur une période de plusieurs mois, incluant les deux POI des campagnes SHADOW, POI-1 de mars à juin 2015 et POI-2 de novembre 2015 à janvier 2016. Les mesures de télédétection (photomètre et lidar), qui opèrent en continu sur le site de M'Bour, ont fonctionné en parallèle des mesures in situ des 2 POI SHADOW, permettant d'étudier l'impact des variations de la composition chimique et des propriétés optiques des  $PM_{10}$  mesurés en surface sur les propriétés optiques des aérosols fournies par les instruments de télédétection au sein de la colonne atmosphérique.

### Comparaison des contenus et compositions des aérosols mesurés in situ en POI-1 et en POI-2

Les mesures de la nature chimique des aérosols, réalisées à haute résolution temporelle grâce au déploiement de l'ACSM à M'Bour, ont permis d'analyser la composition des  $PM_{10}$  ainsi que la variabilité des espèces composant cette fraction, de l'échelle saisonnière (printemps et hiver) jusqu'au pas de temps de 30 minutes. Parmi les résultats intéressants qui ressortent de notre approche, il est à noter que les conditions d'aérosols rencontrées au cours de deux POI ont été assez différentes, mettant en évidence une influence saisonnière marquée. Une première différence notable entre les deux périodes d'observations, concerne l'augmentation d'un facteur deux des concentrations mesurées en surface en  $PM_{10}$  (de 8,2 à 18,1  $\mu g m^{-3}$ ) et  $PM_{2.5}$  (de 104 à 203  $\mu g m^{-3}$ ) au cours de la POI-2, c'est-à-dire durant les mois d'hiver. En revanche, les concentrations mesurées par l'ACSM ont mis en évidence des niveaux moyens identiques en NR- $PM_{10}$  (5,4  $\mu g m^{-3}$ ) au cours des deux POI. Malgré cette caractéristique, il faut souligner que les conditions dynamiques rencontrées sur le site de M'Bour au niveau de la surface sont à l'origine de différences importantes de compositions chimiques des composés submicroniques entre la POI-1 et la POI-2. Ainsi, en moyenne, en

POI-1 la fraction submicronique a été principalement influencée par les SO<sub>4</sub> (29%), OM (23%) et MD (25%), alors que les PM<sub>1</sub> de la POI-2 ont été plus nettement dominés par les MD (70%) suivi des OM (15%) et BC (7%).

L'influence importante des SO<sub>4</sub> en POI-1 s'explique par une prédominance de jours marins (41 jours sur 91), caractérisés par des influences de masses d'air océaniques tout au long de la journée, durant lesquels les SO<sub>4</sub> contribuent en moyenne à 36% des PM<sub>1</sub>. Il est à noter toutefois que, plus ponctuellement, au cours de la POI-1, les PM<sub>1</sub> se sont trouvés dominés par les MD (33-35%) et OM (27-31%), avec une diminution de la contribution des SO<sub>4</sub> (18-20%) durant les journées continentales (17 jours) et de brises de mer (29 jours), principalement influencées par des masses d'air continentales. La domination des journées de brise de mer (54 jours sur 66) en POI-2 est associée à une domination des PM<sub>1</sub> par les MD (71%) et OM (15%), lorsque seule l'influence des masses d'air continentales est prise en considération. On notera que sous l'influence des masses d'air marines associées à ces journées de brise de mer, la contribution en MD diminue mais reste élevée (59%), ce qui suggère un retour de masses d'air chargées en poussières par l'océan sur le site de M'Bour. On note également une augmentation de la contribution des OM associée à ces masses d'air marines (22%) probablement liée à l'influence d'émissions côtières.

Les processus dynamiques, possiblement associés à des émissions océaniques saisonnières de SO<sub>4</sub> (au printemps) peuvent expliquer la diminution d'un facteur 3 des niveaux moyens de concentrations mesurés en SO<sub>4</sub> en POI-2 en hiver (0,60), en comparaison à ceux de la POI-1 au printemps (1,85). Un autre résultat important est l'augmentation d'un facteur 2 des concentrations moyennes en OM (de 2,1 à 4,0 µg m<sup>-3</sup>) et d'un facteur 5 des concentrations moyennes en BC (de 0,33 à 1,55 µg m<sup>-3</sup>) au cours de la POI-2, qui s'accompagne de niveaux plus modérés mais significatifs en BrC, espèce non détectée en POI-1, indiquant une influence plus forte d'aérosols de combustion de biomasse. De plus, nos analyses montrent une forte augmentation des niveaux de concentrations en MD en surface en POI-2 en comparaison à ceux de la POI-1, avec des concentrations moyennes en Fer et indéterminés (assimilés aux MD principalement) respectivement de 0,55 et 3,75 µg m<sup>-3</sup> en POI-1 et de 1,91 et 11,55 µg m<sup>-3</sup> en POI-2.

### **Origines des aérosols mesurés in situ en POI-1 et en POI-2**

Les sources d'aérosols à l'origine de la variabilité des composés mesurés pendant les POI-1 et -2 SHADOW ont également été investiguées au moyen de différents outils. Nous avons d'abord appliqué un modèle PMF aux concentrations en OM, puis nous avons employé deux outils permettant d'une part de déterminer la nature locale et/ou régionale des différentes espèces chimiques ou types d'aérosols mesurés (diagrammes NWR). Pour les aérosols présentant une contribution régionale, nous avons utilisé des cartes PSCF qui mettent en lumière les zones sources à l'origine des plus fortes concentrations observées. Concernant les sources d'OM, 3 d'entre elles sont communes aux deux POI, avec une majorité d'OOA

fortement oxydés (42 et 35%), et des contributions importantes des OM issus des activités de cuisson (COA : 21-26%), et du trafic automobile (HOA : 18-22%). Pour ce qui est des autres sources, une contribution d'organo-chlorés, LCOA, associée aux émissions liées aux pratiques locales de combustion pour l'incinération des déchets plastiques dans les décharges à ciel ouvert ou encore au fumage du poisson, a été identifiée. Cette source, nouvellement mise en évidence, contribue de façon mineure mais constante avec 3% des OM de la POI-1, alors qu'elle n'est pas observée en POI-2. En POI-2, l'identification d'une source organique liée à la combustion de biomasse (BBOA, 18%), qui n'apparaissait pas en POI-1, est cohérente avec la saisonnalité connue des émissions d'aérosols de feux de biomasse (savane et activités agricoles) en Afrique de l'Ouest, qui se produisent majoritairement en saison sèche.

Les analyses effectuées au moyen des graphes NWR ont permis d'identifier les activités locales comme étant à l'origine des émissions de composés issus de processus de combustion, tels que les BC, HOA ou COA, en provenance du centre de M'Bour (nord-est du site de mesures) et du quartier de Saly (nord-ouest du site). Le graphe NWR des LO-OOA, principalement associés à des zones situées au Nord-Est du site, met en évidence une oxydation modérée des OM émis localement au niveau de M'Bour. La part locale des sources de LCOA a principalement été associée aux processus de combustion ayant lieu au sein des décharges à ciel ouvert situées au nord et à l'est du site. La part plus régionale de cette source, pointant plutôt vers l'océan, est compatible soit avec des émissions marines, soit des sources anthropiques similaires dans l'agglomération de Dakar. Ces sources continentales associées aux activités humaines entraînent des pics intenses de concentrations à l'échelle journalière, le matin et le soir. Les émissions de BrC et de BBOA mesurés durant la POI-2 SHADOW présentent des origines plus diverses. Bien que nous nous attendions à des sources communes pour ces deux espèces, leurs sources apparaissent relativement distinctes, avec des émissions majoritairement locales de BrC (et d'une part des  $\text{NO}_3$ ) et des origines plus régionales pour les BBOA, que la modélisation PSCF associe à des masses d'air en provenance du sud de la Mauritanie, en cohérence avec des feux également identifiés par MODIS. Nos résultats montrent également que le Fer présente à la fois une composante locale, causée par la resuspension des MD par les véhicules ou du fait de vitesses de vent local élevées, et une composante régionale que les rétro-trajectoires de masses d'air associent aux sources de poussières sahariennes (tout comme les  $\text{PM}_{10}$ ). Enfin, les concentrations élevées en  $\text{SO}_4$  mesurées en POI-1 ainsi qu'une majorité des OOA et des  $\text{NO}_3$  sont associées principalement à des sources régionales marines, en provenance de l'Océan Atlantique, avec des émissions qui semblent liées aux activités planctoniques. En POI-2 les émissions associées aux concentrations en  $\text{SO}_4$  mesurées à M'Bour (3 fois plus faibles qu'en POI-1) pourraient provenir des bateaux et/ou des villes situées au nord de Dakar, le long des côtes africaines. Il est probable qu'en POI-1, ces émissions anthropiques de  $\text{SO}_4$  soient également actives, mais masquées par la contribution beaucoup plus élevée des  $\text{SO}_4$  d'origine marine.

### Comparaison des propriétés optiques des aérosols en POI-1 et en POI-2

Nous avons ensuite analysé les mesures des propriétés optiques des aérosols, effectuées en surface dans les  $PM_{10}$ , et fournies par les mesures de télédétection Lidar (résolues verticalement) et photométriques (intégrées verticalement) sur la colonne atmosphérique.

Concernant les mesures optiques effectuées in situ, les campagnes SHADOW ont mis en évidence que l'augmentation des concentrations en MD et des composés issus de processus de combustion en POI-2 a résulté en une nette augmentation du coefficient d'absorption moyen mesuré dans les  $PM_{10}$ , d'un facteur 2,7 par rapport à la POI-1 (10 à 27  $Mm^{-1}$ ). La présence des MD et BrC, composés principalement absorbants dans l'UV, a entraîné en parallèle une augmentation de l'AAE mesuré in situ dans les  $PM_{10}$  de 1,3 (POI-1) à 1,5 (POI-2).

Les mesures photométriques ont mis en évidence des plus faibles valeurs de  $SSA^{COL}$  ( $< 0,9$  à 440 nm) associées à des valeurs plus élevées d' $AE^{COL}$  en POI-2 en comparaison à la POI-1, confirmant la présence d'aérosols plus fins et plus absorbants, généralement attribués au transport de particules de BB en altitude à cette période.

Les mesures photométriques des deux POI mettent en évidence une diminution de l'ordre d'un facteur 2 des contenus en aérosols intégrés verticalement entre la POI-1 ( $AOT_{440}$  moyen de 0,66) et la POI-2 ( $AOT_{440}$  moyen de 0,32). Cette diminution va dans le sens contraire de l'augmentation d'un facteur 2 des concentrations mesurées en surface (dans les  $PM_{10}$  et  $PM_{2,5}$ ) entre la POI-1 et la POI-2. Une telle différence s'explique par le transport des aérosols désertiques à plus haute altitude au printemps (POI-1) qu'en hiver (POI-2). Les moyennes des coefficients d'extinction fournis par le Lidar à 3 km d'altitude confirment ce phénomène, avec une valeur bien plus élevée au printemps en POI-1 (0,10  $Mm^{-1}$ ) qu'en hiver en POI-2 (0,03  $Mm^{-1}$ ).

### Contribution des espèces d'aérosols aux propriétés optiques mesurées in situ

Concernant le lien entre propriétés chimiques et optiques des aérosols, nous nous sommes d'abord appuyés sur les mesures coïncidentes d'absorption, de diffusion et de composition chimique effectuées dans les  $PM_{10}$  en POI-2. La comparaison de ces jeux de données a mis en évidence l'influence des MD, ainsi que des BC, BrC, OM et  $NO_3$  sur l'extinction mesurée in situ dans les  $PM_{10}$ . L'algorithme IMPROVE (Pitchford et al., 2007) a ensuite été employé afin de calculer les coefficients d'extinction dans les  $PM_{10}$  à partir des concentrations massiques mesurées des différents composés submicroniques. Cela a été effectué par optimisation des valeurs de MEE associées à chaque composé par régression linéaire multiple et ajustement des coefficients d'extinction calculés à ceux mesurés en POI-2. Malgré une certaine sous-estimation de l'extinction calculée, cette approche nous a permis d'estimer les contributions de chaque composé à l'extinction dans les  $PM_{10}$ . Les coefficients d'extinction ainsi calculés montrent des valeurs moyennes de 99,5  $Mm^{-1}$  en POI-1 avec une contribution dominante

des  $\text{SO}_4$  (61% en moyenne), et de  $99,1 \text{ Mm}^{-1}$  en POI-2 avec des contributions moyennes plus réparties entre les OM (35%), BC (23%) et MD (18%). La contribution dominante des  $\text{SO}_4$  à l'extinction des  $\text{PM}_{10}$  en POI-1 est probablement renforcée par les forts contenus en eau des masses d'air en provenance de l'océan, associés aux concentrations les plus élevées en sulfates (influence marine dominante au cours de la POI-1).

L'analyse des liens entre les propriétés optiques et chimiques des  $\text{PM}_{10}$  en surface et les mesures optiques (de télédétection) effectuées sur la colonne atmosphérique au-dessus de M'Bour a nécessité de sélectionner les cas où la répartition verticale des aérosols est homogène. Cette analyse a permis de mettre en évidence une représentativité plutôt régionale des propriétés optiques des aérosols issues de la télédétection, par rapport à celles en surface, bien plus influencées par les émissions locales.

### **Lien entre mesures optiques in situ et de télédétection**

- *AOT photométriques*

Lorsqu'on se place dans les conditions où l'impact des émissions anthropiques locales est plus modéré, c'est-à-dire lorsqu'on considère l'échelle journalière en POI-2, et quel que soit le pas de temps en POI-1 (du fait de la forte influence marine), on observe des corrélations significatives entre les AOT totale et du mode fin (photométriques) et les coefficients d'extinction calculés (POI-1) et mesurés (POI-2) dans les  $\text{PM}_{10}$  au niveau de la surface.

- *Coefficients d'extinction LIDAR à 300 m d'altitude*

A l'échelle journalière, on observe également des corrélations significatives entre les coefficients d'extinction Lidar à 300 m d'altitude et les extinctions in situ en surface dans les  $\text{PM}_{10}$  aussi bien en POI-1 qu'en POI-2. A l'échelle de 30 min, on n'observe plus de corrélation entre ces deux paramètres, du fait de la forte influence des émissions anthropiques locales sur l'extinction en surface, qui n'affecte pas simultanément l'extinction mesurée à 300 m d'altitude par le Lidar.

### **Contribution des espèces d'aérosols aux propriétés optiques mesurées par télédétection**

En POI-1, nos résultats montrent que l'AOT totale, l'AOT du mode fin, ainsi que l'extinction des aérosols à 300 m d'altitude sont significativement corrélées à l'extinction due aux sulfates d'ammonium en surface quel que soit le pas de temps considéré. L'absence de corrélation entre mesures de télédétection et autres espèces caractérisées dans les  $\text{PM}_{10}$ , et cela bien que les OM contribuent à 20% de l'extinction submicronique in situ, peut s'expliquer par l'origine locale de ces espèces, présentes uniquement au niveau de la surface.

En POI-2, les contributions importantes à l'extinction submicronique en surface d'espèces émises aussi bien localement (OM et BC), que régionalement (MD), ont rendu plus complexe l'établissement de liens entre les propriétés chimiques en surface et les propriétés

optiques de télédétection mesurées sur la colonne. En particulier, aucun lien n'a pu être établi entre les AOT photométriques et les extinctions liées à chacune des espèces mesurées en surface dans les  $PM_{10}$ . En plus du problème de la contribution des sources locales anthropiques, la non-homogénéité verticale de la couche d'aérosols en terme de composition (par exemple influence variable des MD et BB selon l'altitude) pourrait expliquer ce résultat. Concernant les mesures Lidar, nos résultats montrent qu'en POI-2 l'extinction mesurée à 300m d'altitude est significativement corrélée à l'extinction des MD submicroniques en surface, en particulier à l'échelle journalière.

De façon générale, cette analyse a mis en évidence certaines difficultés à relier la composition chimique des  $PM_{10}$  en surface aux propriétés optiques fournis par des instruments de télédétection, du fait de différences de gammes de taille considérées ( $PM_{10}$  en surface versus TSP sur la colonne) ou de la répartition verticale inhomogène des différentes espèces d'aérosols. Le nombre assez réduit de données coïncidentes de l'ensemble des paramètres mesurés in situ (pannes instrumentales, coupures de courants, etc...) et fournis par télédétection a également constitué une limitation.

Toutefois, notre analyse montre également que certains paramètres optiques mesurés in situ dans les  $PM_{10}$  et restituées par le photomètre, comme le SSA, sont bien corrélés. Ce résultat, observable uniquement à l'échelle journalière en POI-2, témoigne de l'influence des aérosols de feux de biomasse émis régionalement en hiver, et qui impactent à la fois les propriétés d'absorption des aérosols en surface et en altitude.

## Perspectives

Ces dernières années, l'automatisation des mesures optiques de télédétection au sol, par photométrie ou lidar, et leur déploiement sous forme de réseaux régionaux ou mondiaux (AERONET) ont permis d'établir des climatologies des propriétés optiques des aérosols à l'échelle de nombreuses régions du monde. Or, bien que les mesures in situ permettent d'accéder à des caractérisations plus précises (notamment chimique en ligne), elles restent plus ponctuelles, et leur coût (investissement et fonctionnement) limite également leur déploiement à une telle échelle. L'établissement de liens robustes entre la composition chimique et les propriétés optiques des particules pourrait rendre possible une caractérisation chimique des particules à grande échelle, à partir des mesures de télédétection sol et/ou satellitaires. Une telle approche pourrait également permettre d'améliorer l'estimation des impacts radiatifs des aérosols par les modèles, qui réduirait les incertitudes actuelles associées aux effets directs et indirects des aérosols.

Les problèmes instrumentaux que nous avons rencontrés durant la campagne de terrain à M'Bour ont résulté en des jeux de données coïncidents relativement restreints, qui nous ont parfois limité dans l'établissement des liens entre propriétés chimiques et optiques. Une première perspective apparaît donc dans la nécessité de collecter un jeu de données à plus long terme, afin de pouvoir identifier des tendances statistiquement robustes et d'observer des situations contrastées. Les mesures effectuées durant SHADOW pourront néanmoins déjà servir comme premier jeu de données de validation de nouveaux produits aérosols d'inversion fournis par la télédétection comme ceux actuellement en développement au LOA pour l'identification du type d'aérosol.

Nous avons également mis en évidence que les mesures optiques de télédétection à M'Bour souvent dominées par les poussières désertiques, étaient peu affectées par les émissions ponctuelles et intenses de particules fines issues des activités anthropiques locales. A la suite de SHADOW, les instruments que nous avons déployé à M'Bour pour les mesures chimiques et optiques in situ ont été installés en octobre 2016 sur la plateforme instrumentale du LOA, à Villeneuve d'Ascq, en parallèle aux mesures de télédétection et d'un certain nombre d'autres instruments (compteur de particules en particulier). Ces nouvelles mesures, en opération depuis, constitueront un jeu de données conséquent et complémentaire à celui des POI-1 et POI-2 SHADOW, qui devrait permettre de progresser dans l'étude des liens entre composition chimique et propriétés optiques des aérosols. En effet, les mesures sont cette fois acquises dans des conditions très différentes de celles du site de M'Bour, c'est à dire sur un site urbain bien moins influencé par la fraction grossière des aérosols (poussières minérales, sels marins).

Une deuxième perspective de ce travail de thèse est plus méthodologique : il s'agit d'effectuer une validation des méthodes de déconvolution des mesures d'absorption que nous avons développé, notamment par comparaison entre nos concentrations estimées en Fer et celles fournies par les analyses effectuées sur les filtres collectés durant la campagne

SHADOW (par l'équipe de Marie Choël au LASIR). De façon plus générale, la méthode que nous avons développée dans ce travail afin de déterminer les concentrations en Fe, BC et BrC à partir des mesures d'absorption effectuées en POI-2 nécessite de mieux contraindre les valeurs d'efficacités spécifiques d'absorption utilisées pour chaque espèce.. Ce paramètre est particulièrement déterminant dans cette approche, car il permet de relier l'absorption mesurée à la concentration en masse de chacun des composés absorbants. Cela vaut notamment pour les MD et les BrC, dont les propriétés varient non seulement selon la longueur d'onde, mais également en fonction de la région considérée pour les MD, ou en fonction des modifications chimiques subies par les particules dans le cas des BrC.

Enfin, des comparaisons entre les mesures in situ acquises à M'Bour et celles du Lidar LILAS et du lidar Doppler pourraient être envisagées. En effet, les mesures à plusieurs longueurs d'onde du Lidar LILAS combinées aux mesures photométriques permettent la restitution de d'avantage de propriétés optiques (AE, SSA) et microphysiques (mode fin et grossier) des aérosols sur l'ensemble de la colonne. Les profils verticaux de vent fournis par le lidar Doppler permettraient de nous assurer d'un mélange homogène des aérosols dans les premiers kilomètres de la colonne atmosphérique et que les conditions dynamiques observées à la surface soient relativement similaires à l'altitude des premières mesures effectuées par le Lidar.

# Annexe 0: Valorisation scientifique

## Articles dans des revues à comité de lecture

1. L.-H. RIVELLINI, I. CHIAPELLO, E. TISON, M. FOURMENTIN, A. FERON, A. DIALLO, T.-M. N'DIAYE, P. GOLOUB, F. CANONACO, A. S. H. PREVOT, V. RIFFAULT, *Chemical characterization and source apportionment of submicron aerosols measured in Senegal during the 2015 SHADOW campaign*, *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 10291-10314 (2017), DOI 10.5194/acp-2016-1127
2. J.-C. PERE, L.-H. RIVELLINI, S. CRUMEYROLLE, I. CHIAPELLO, F. MINVIELLE, F. THIEULEUX, M. CHOEL, I. Popovici, *Simulation of African dust properties and radiative effects during the 2015 SHADOW campaign in Senegal*, *Atmospheric research*, 199(Supplement C), 14–28, doi:10.1016/j.atmosres.2017.07.027, 2018

## Colloques internationaux avec actes

1. L.-H. RIVELLINI, E. TISON, I. CHIAPELLO, V. RIFFAULT, *Source apportionment of submicron particles in West Africa using Positive Matrix Factorization*, **Communication orale**, International Conference on Atmospheric Dust, Castellaneta Marina (Italie), 12-17 juin 2016.
2. L.-H. RIVELLINI, E. TISON, I. CHIAPELLO, V. RIFFAULT, *Investigating the contribution of dust particles in the submicron fraction at a West African site*, **Communication orale**, International Conference on Atmospheric Dust, Castellaneta Marina (Italie), 12-17 juin 2016.
3. L.-H. RIVELLINI, E. TISON, I. CHIAPELLO, V. RIFFAULT, *Real-time chemical characterization of submicron particles in M'Bour, Senegal during the 2015 dry season*, **Communication orale**, European Aerosol Conference, Tours (France), 4-9 septembre 2016.
4. L.-H. RIVELLINI, I. CHIAPELLO, S. CRUMEYROLLE, E. TISON, V. RIFFAULT, *Chemical characterization and optical properties of submicron particles measured in M'Bour, Senegal during 2015/2016 dry season*, **Poster**, European Aerosol Conference, Tours (France), 4-9 septembre 2016.
5. L.-H. RIVELLINI, I. CHIAPELLO, S. CRUMEYROLLE, P. GOLOUB, T. PODVIN, E. TISON, V. RIFFAULT, *Chemical composition and optical properties of aerosols measured in Senegal during the SHADOW campaign*, **Poster**, International Conference on Aerosol Cycle, Villeneuve d'Ascq (France), 21-23 mars 2017.

## Autres communications

1. L. RIVELLINI, V. RIFFAULT, I. CHIAPELLO, E. TISON, S. CRUMEYROLLE, P. GOLOUB, *Preliminary analysis of in situ and optical measurements of particulate pollution during winter 2014/2015 at Lille*, **Poster**, 2<sup>ème</sup> Journée scientifique du Labex CaPPA, 17 février 2015, Villeneuve d'Ascq.
2. L. H. RIVELLINI, V. RIFFAULT, I. CHIAPELLO, E. TISON, M. FOURMENTIN and the SHADOW-2 team, *Chemical characterization and source apportionment of submicron particles during the SHADOW-2 campaign*, **Communication orale**, 3<sup>ème</sup> Journée scientifique du Labex CaPPA, 25 février 2016, Villeneuve d'Ascq.
3. L. H. RIVELLINI, V. RIFFAULT, I. CHIAPELLO, *Estimating the dust contribution to submicron aerosols observed at a West African site using absorption measurements*, **Poster**, Atelier thématique « Propriétés et impacts des poussières terrigènes sur le climat et l'environnement », 2-3 mars 2016, Créteil.
4. P. AUGUSTIN, S. CRUMEYROLLE, L. RIVELLINI, M. FOURMENTIN, V. RIFFAULT, K. DEBOUDT, Y. DERIMIAN, M. CHOËL, I. CHIAPELLO, L. BLAREL, V. BOVCHALIUK, H. DELBARRE, A. DIALLO, E.

- DIEUDONNE, C. GENGEMBRE, P. GOLOUB, R. LOISIL, T. NDIAYE, T. PODVIN, A. SOKOLOV, D. TANRE, E. TISON, B. TORRES, F. UNGA, I. VESELOVSKII, *Harmattan, sea breeze, Nocturnal Low-Level Jet dynamics and aerosol variability in a coastal area of Senegal, Western Africa*, **Poster**, Atelier thématique « Propriétés et impacts des poussières terrigènes sur le climat et l'environnement », 2-3 mars 2016, Créteil.
5. L. H. RIVELLINI, E. TISON, I. CHIAPELLO, M. FOURMENTIN, V. RIFFAULT, *Chemical characterization and source apportionment of non-refractory submicron particles in West Africa using Positive Matrix Factorization*, **Communication orale**, Conseil scientifique du Labex CaPPA, 7 juillet 2016, Villeneuve d'Ascq.
  6. P. CODDEVILLE, L. RIVELLINI, V. RIFFAULT, *Aérosols en Afrique de l'Ouest : caractérisation physico-chimique, propriétés optiques et identification des sources*, **Communication orale**, 5<sup>ème</sup> Colloque international "Environnement et Développement Durable" - Changements climatiques : causes, impacts atténuation et adaptation, 10-15 octobre 2016, Rabat (Maroc).
  7. L. RIVELLINI, V. RIFFAULT, P. CODDEVILLE, I. CHIAPELLO, S. CRUMEYROLLE, P. GOLOUB, T. PODVIN, E. TISON, *Chemical characterization and optical properties of submicron particles measured in M'Bour, Sénégal during 2015/2016 dry season*, **Poster**, 5<sup>ème</sup> Colloque international "Environnement et Développement Durable" - Changements climatiques : causes, impacts atténuation et adaptation, 10-15 octobre 2016, Rabat (Maroc).
  8. L. H. RIVELLINI, I. CHIAPELLO, V. RIFFAULT, E. TISON, S. CRUMEYROLLE, *Chemical composition and optical properties of aerosols measured in Senegal during the SHADOW campaigns*, **Communication orale**, Journée des Doctorants IREPSE, 13 juillet 2017, Villeneuve d'Ascq.

## Annexe 1: Chapitre 2

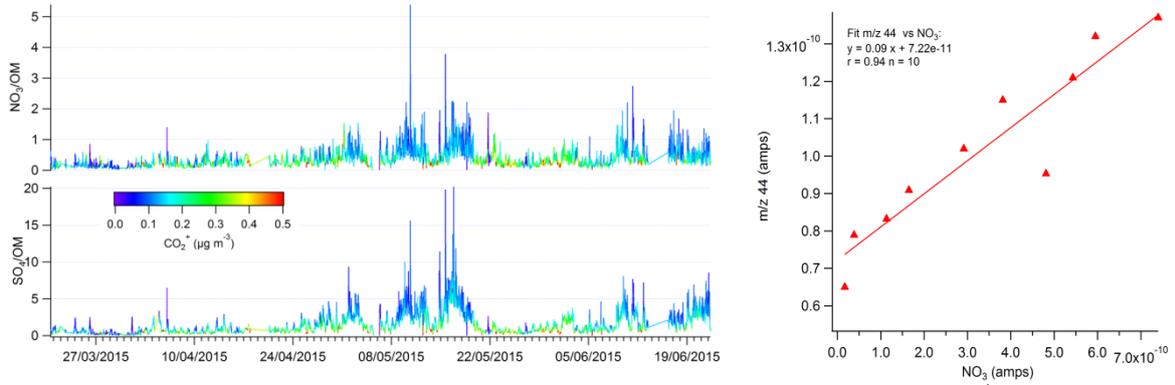


Figure A1.1. (gauche) Rapports de  $\text{NO}_3$  et  $\text{SO}_4$  sur OM colorés en fonction du signal de  $\text{CO}_2^+$  ( $\text{m/z 44}$ ) et (droite) signal de  $\text{m/z 44}$  vs signal de  $\text{NO}_3$  ( $\text{m/z 30} + \text{m/z 46}$ ) obtenu durant les calibrations de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

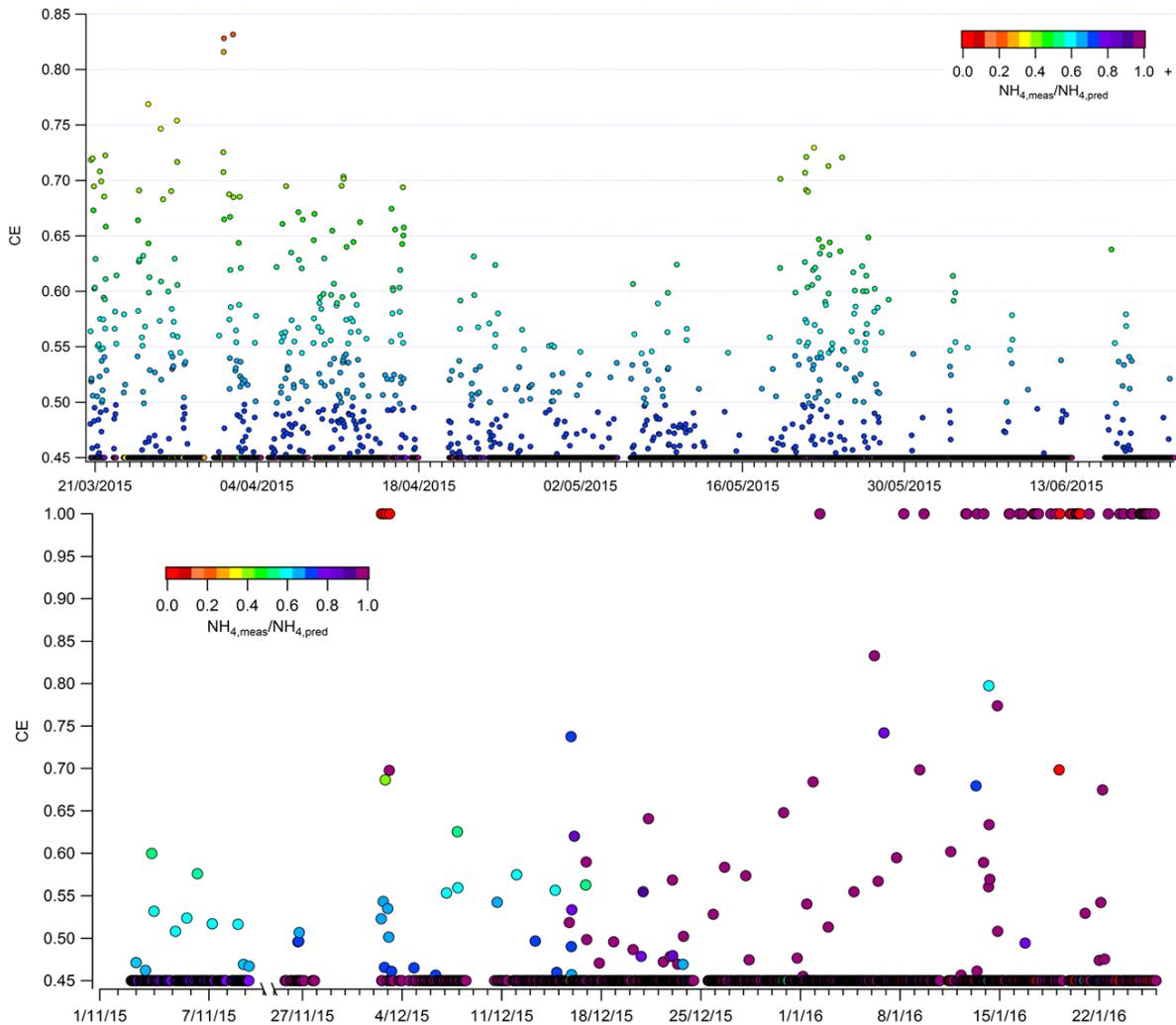


Figure A1.2. Séries temporelles des valeurs corrigées de CE suivant l'algorithme de Middlebrook et al. (2012) pour les POI-1 et 2, colorées en fonction du rapport de  $\text{NH}_4$  mesuré sur  $\text{NH}_4$  prédit.

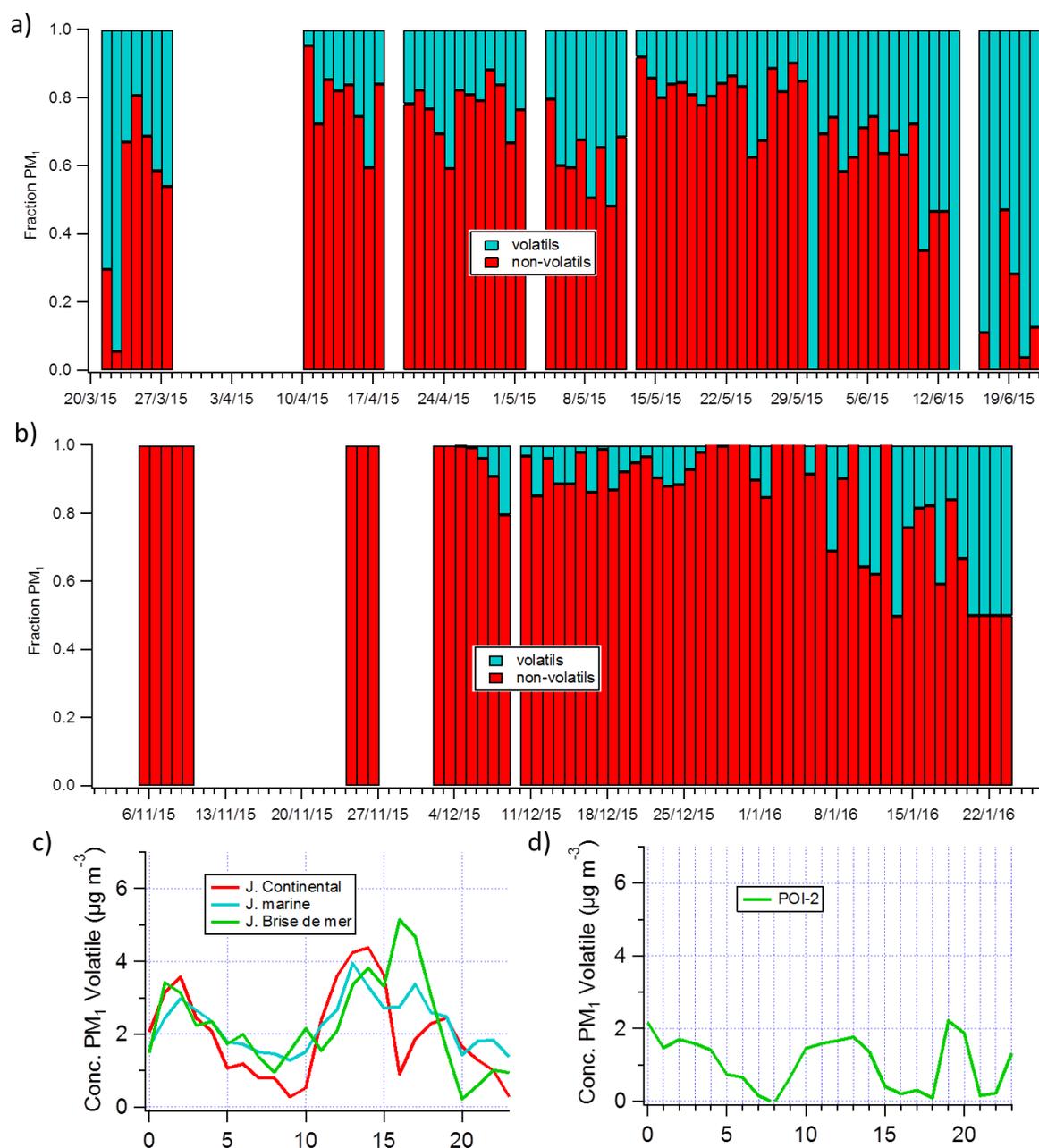


Figure A1.3. Moyennes journalières des fractions « volatiles » (bleue) et « non-volatils » (rouge) des PM<sub>1</sub> mesurées par le TEOM-FDMS pour les (a) POI-1 et (b) POI-2 et les profils journaliers des concentrations en PM<sub>1</sub> volatiles en fonction du type de journée pour la POI-1 (c) et pour l'ensemble des journées de la POI-2 (d).

Tableau A1.1. Valeurs des facteurs de correction appliqués aux coefficients de diffusion aux trois longueurs d'onde mesurées au moyen d'un Aurora 3000 selon la méthode proposée par Müller et al. (2011).

Longueur d'onde	Facteur de correction		
	450 nm	525 nm	635 nm
submicronique	1,125	1,103	1,078
supermicronique	1,37	1,38	1,36

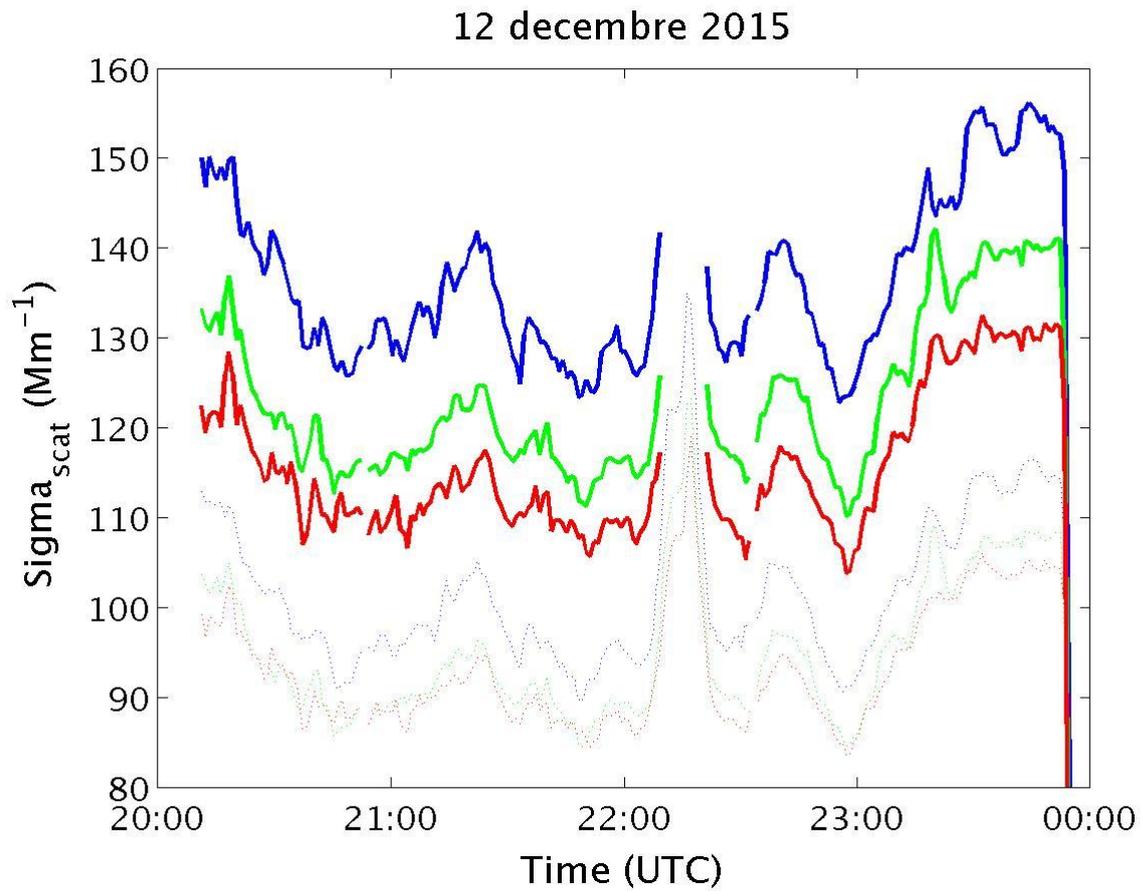


Figure A1.4. Série temporelle des coefficients de diffusion avant (pointillé gris) et après correction à 450 nm (bleu), 525 nm (vert) et 635 nm) entre 20h et minuit le 12 décembre 2015.

## Annexe 2 : Chapitre 3 et chapitre 4

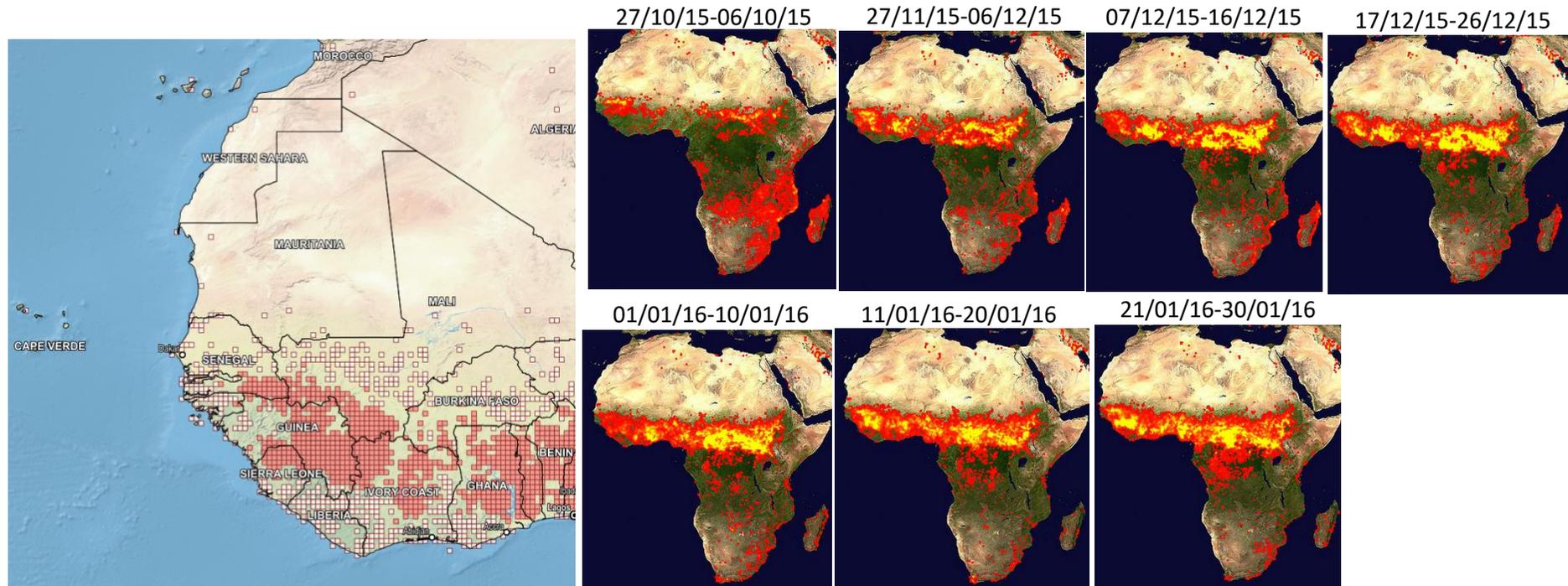


Figure A2.1. Feux observés dans la région de l'ouest africain durant la POI-2, obtenus à partir des produits satellitaires MODIS (<https://firms.modaps.eosdis.nasa.gov/firemap/>).

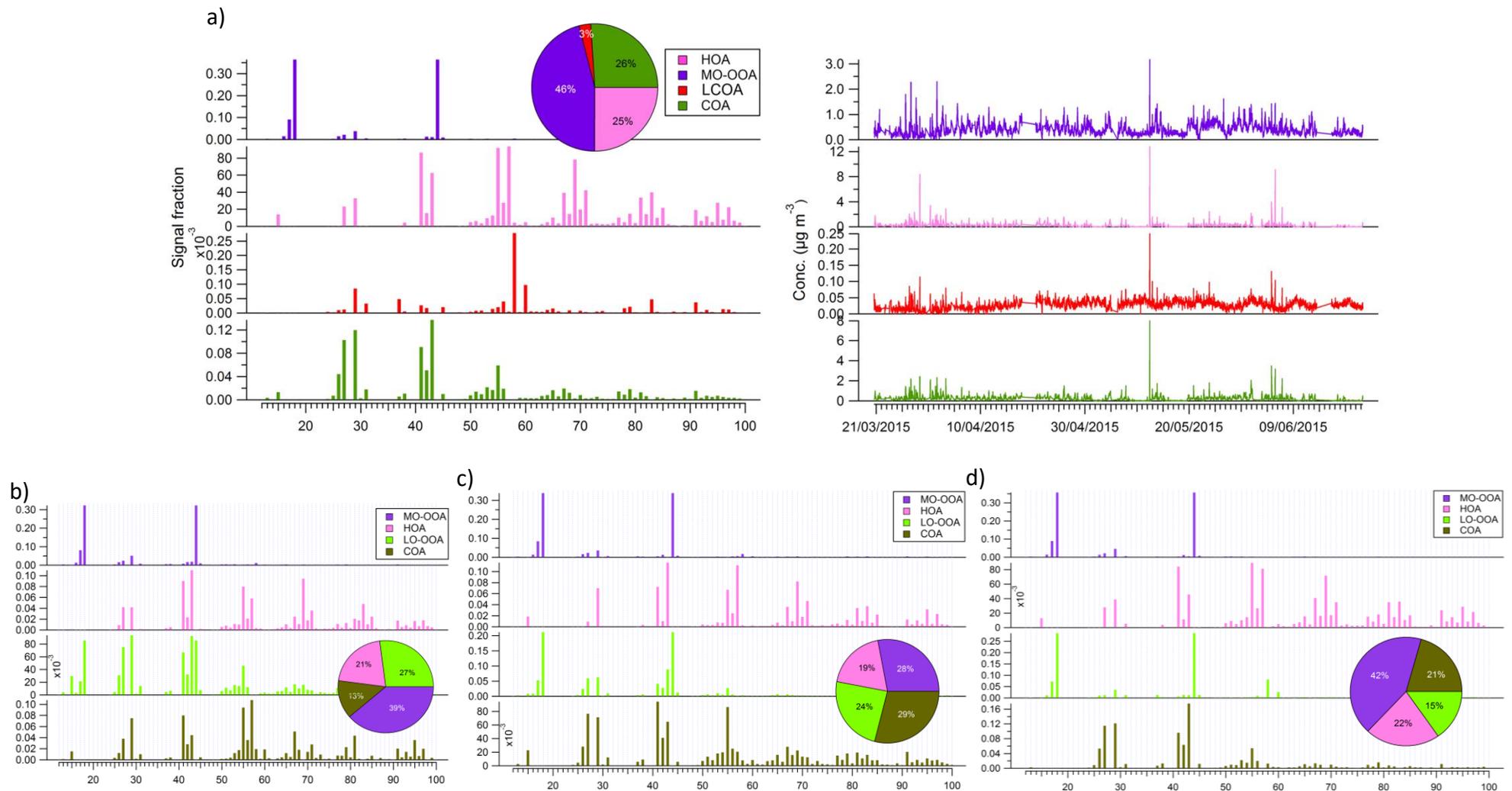


Figure A2.2. Solutions PMF non contraintes à 4 facteurs avec (a) les profils des facteurs, les diagrammes circulaires et les séries temporelles associées pour la POI-1; et les profils des facteurs, et les diagrammes circulaires des journées (b) continentales ( $Q/Q_{\text{exp}} = 0,37$ ), (c) brise de mer ( $Q/Q_{\text{exp}} = 0,36$ ) et (d) marine ( $Q/Q_{\text{exp}} = 0,27$ ).

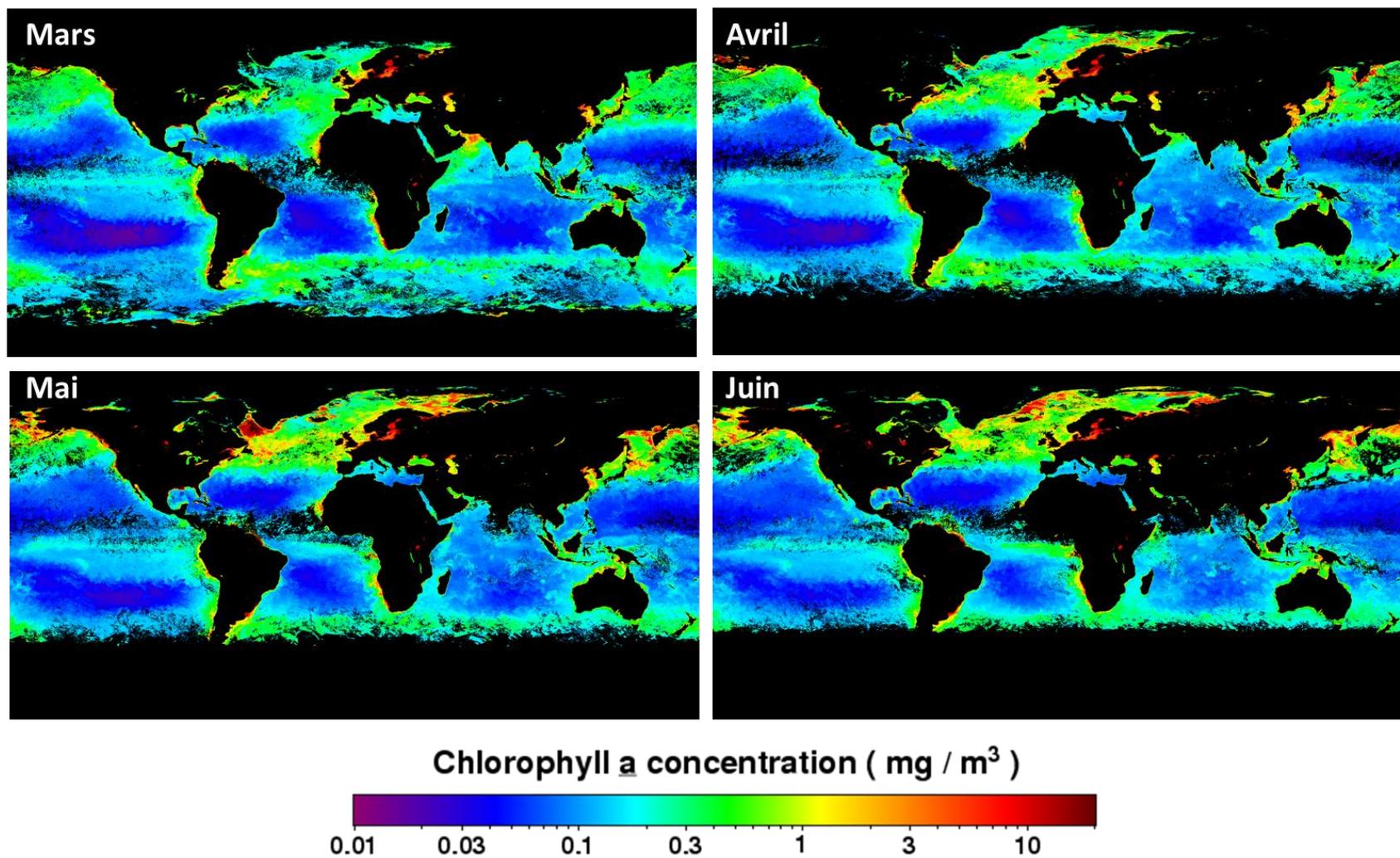


Figure A2.3. Concentrations mensuelles globales en chlorophylle-a retrouvées à partir du produit satellitaire Aqua MODIS pour les mois de mars à juin 2015 durant la POI-1 (Ocean biology processing group, 2003)

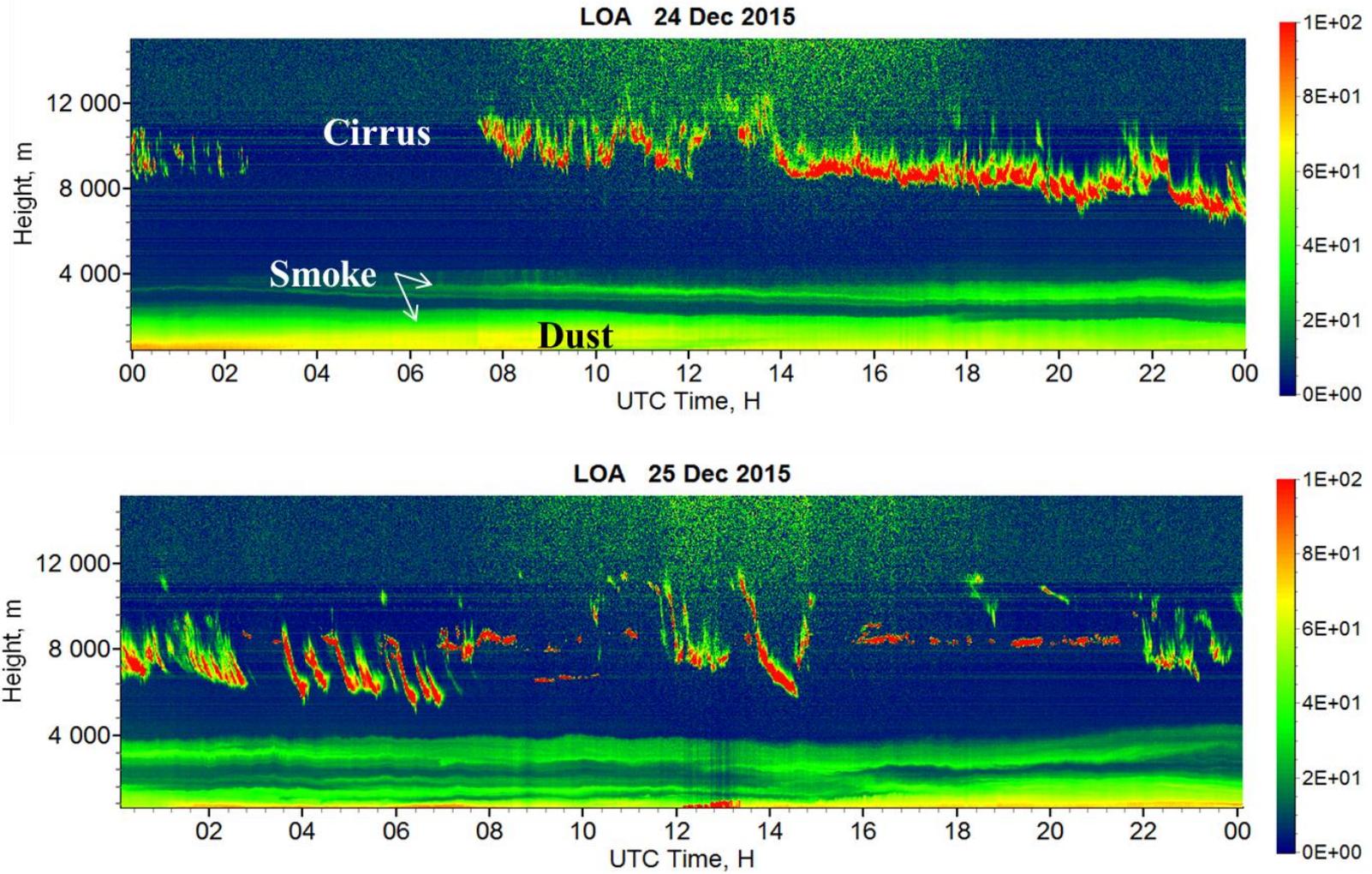


Figure A2.4 Séries temporelles des profils de rétrodiffusion du Lidar CIMEL obtenues les 24 et 25 décembre 2015 avec la présence de BB au-dessus des MD au niveau de la couche de basse altitude ainsi qu'au-dessus de 3 km d'altitude. Source : Igor Veselovskii

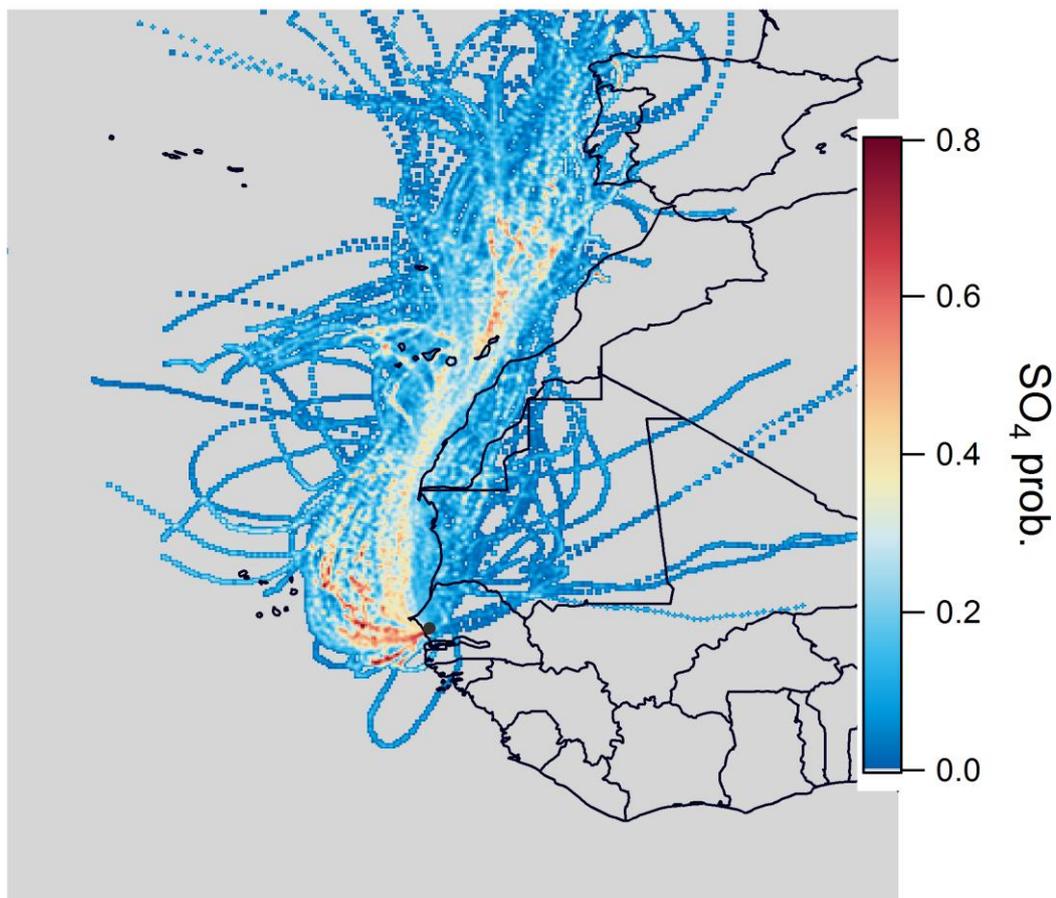


Figure A2.5. Carte PSCF du SO<sub>4</sub> obtenue à partir des rétro-trajectoires sur 120h durant la POI-1.

## Annexe 3 : Chapitre 5

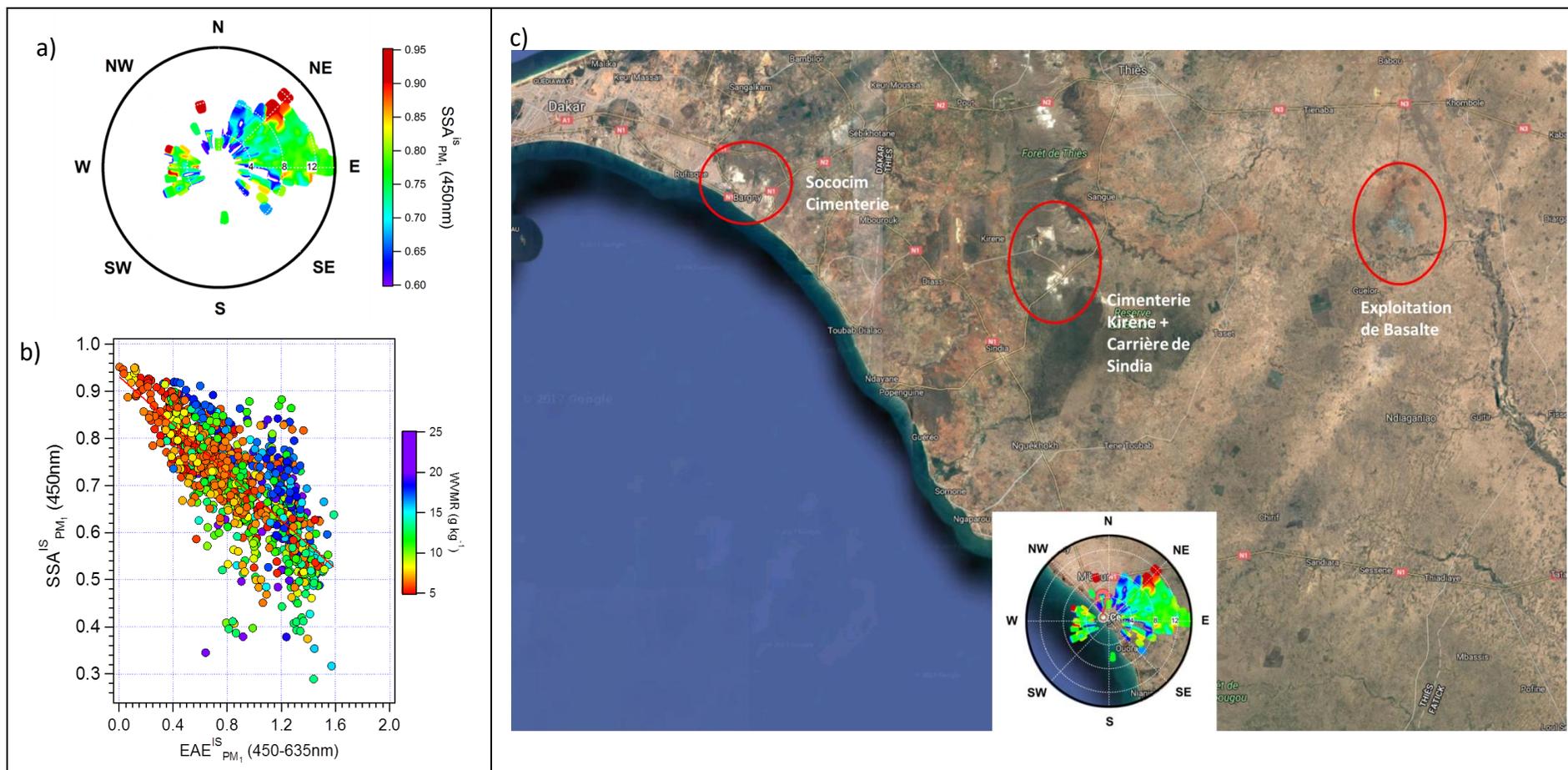


Figure A3.1. (a) Diagramme NWR du SSA in situ mesuré en surface dans les PM<sub>1</sub> à 450 nm, (b) diagramme de dispersion du SSA in situ mesuré en surface dans les PM<sub>1</sub> à 450 nm en fonction des EAE(450-635nm) et (c) sources susceptibles de contribuer aux valeurs d SSA in situ à 450 nm supérieures à 0,8.

Tableau A 3.1. Valeurs des coefficients d'extinction massiques (MEE) obtenus par régression linéaire multiple en fonction de la valeur de  $SSA^{is}_{PM1}$  appliquée comme filtre et résultats (coefficient de corrélation r, pente) des régressions linéaires obtenues pour la validation entre l'extinction des  $PM_{10}$  en surface calculée et mesurée avec application au jeu de données sélectionné (sel) et global (all).

MEE ( $m^2 g^{-1}$ )	OM	$(NH_4)_2SO_4$	$NH_4NO_3$	$NH_4Cl$	BC ou EC	BrC	MD	r /pente
Sans filtres	8,5	6,5	2,2	6	14,2	17,5	1,7	all : 0,60/0,70
SSA < 0,70 (n = 261)	8,5	4	2,2	6	14,2	17,5	1,4	sel : 0,74/0,86 all : 0,60/0,69
SSA < 0,75 (n = 373)	8,5	5,3	2,2	6	14,2	17,5	1,4	sel : 0,72/0,82 all : 0,60/0,68
SSA < 0,80 (n = 467)	8,5	6,4	2,2	6	14,2	17,5	1,3	sel : 0,71/0,81 all : 0,61/0,68
SSA < 0,85 (n = 555)	8,5	6,5	2,7	6	14,2	17,5	1,4	sel : 0,68/0,76 all : 0,61/0,67
SSA < 0,90 (n = 605)	8,5	6,5	2,4	6	14,2	17,5	1,6	sel : 0,64/0,71 all : 0,60/0,67

## Références

- Adon, M., Yoboué, V., Galy-Lacaux, C., Liousse, C., Diop, B., Doumbia, E. H. T., Gardrat, E., Ndiaye, S. A. and Jarrot, C.: Measurements of NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> and O<sub>3</sub> in West African urban environments, *Atmos. Environ.*, 135, 31–40, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.03.050, 2016.
- Allan, J. D., Bower, K. N., Coe, H., Boudries, H., Jayne, J. T., Caragaratna, M. R., Millet, D. B., Goldstein, A. H., Quinn, P. K., Weber, R. J. C. G. L. and Worsnop, D. R.: Submicron aerosol composition at Trinidad Head, California, during ITCT 2K2: Its relationship with gas phase volatile organic carbon and assessment of instrument performance, *J. Aerosol Sci.*, 35, 909–922, doi:10.1016/j.jaerosci.2004.02.007, 2004.
- Altieri, K. E., Fawcett, S. E., Peters, A. J., Sigman, D. M. and Hastings, M. G.: Marine biogenic source of atmospheric organic nitrogen in the subtropical North Atlantic, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 113(4), 925–930, doi:10.1073/pnas.1516847113, 2016.
- Anderson, T. L. and Ogren, J. A.: Determining Aerosol Radiative Properties Using the TSI 3563 Integrating Nephelometer, *Aerosol Sci. Technol.*, 29(1), 57–69, doi:10.1080/02786829808965551, 1998.
- Andreae, M. O. and Gelencsér, A.: Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols, *Atmos Chem Phys*, 6(10), 3131–3148, doi:10.5194/acp-6-3131-2006, 2006.
- Andreae, M. O., Rosenfeld, D., Artaxo, P., Costa, A. A., Frank, G. P., Longo, K. M. and Silva-Dias, M. A. F.: Smoking Rain Clouds over the Amazon, *Science*, 303(5662), 1337–1342, doi:10.1126/science.1092779, 2004.
- Andrews, E., Sheridan, P. J. and Ogren, J. A.: Seasonal differences in the vertical profiles of aerosol optical properties over rural Oklahoma, *Atmos Chem Phys*, 11(20), 10661–10676, doi:10.5194/acp-11-10661-2011, 2011.
- Ansmann, A., Petzold, A., Kandler, K., Tegen, I., Wendisch, M., Müller, D., Weinzierl, B., Müller, T. and Heintzenberg, J.: Saharan Mineral Dust Experiments SAMUM–1 and SAMUM–2: what have we learned?, *Tellus B*, 63(4), 403–429, doi:10.1111/j.1600-0889.2011.00555.x, 2011.
- Araujo, J. A.: Particulate air pollution, systemic oxidative stress, inflammation, and atherosclerosis, *Air Qual. Atmosphere Health*, 4(1), 79–93, doi:10.1007/s11869-010-0101-8, 2010.

Asman, W. a. H., Sutton, M. A. and Schjørring, J. K.: Ammonia: emission, atmospheric transport and deposition, *New Phytol.*, 139(1), 27–48, 1998.

van Beelen, A. J., Roelofs, G. J. H., Hasekamp, O. P., Henzing, J. S. and Röckmann, T.: Estimation of aerosol water and chemical composition from AERONET Sun–sky radiometer measurements at Cabauw, the Netherlands, *Atmos Chem Phys*, 14(12), 5969–5987, doi:10.5194/acp-14-5969-2014, 2014.

Bergametti, G., Gomes, L., Coudé-Gaussen, G., Rognon, P. and Le Coustumer, M.-N.: African dust observed over Canary Islands: Source-regions identification and transport pattern for some summer situations, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 94(D12), 14855–14864, doi:10.1029/JD094iD12p14855, 1989.

Bergstrom, R. W., Pilewskie, P., Russell, P. B., Redemann, J., Bond, T. C., Quinn, P. K. and Sierau, B.: Spectral absorption properties of atmospheric aerosols, *Atmos Chem Phys*, 7(23), 5937–5943, doi:10.5194/acp-7-5937-2007, 2007.

Bond, T. C. and Bergstrom, R. W.: Light Absorption by Carbonaceous Particles: An Investigative Review, *Aerosol Sci. Technol.*, 40(1), 27–67, doi:10.1080/02786820500421521, 2006.

Boucher, O.: Atmospheric Aerosols, in *Atmospheric Aerosols*, pp. 9–24, Springer, Dordrecht., 2015.

Bressi, M., Cavalli, F., Belis, C. A., Putaud, J.-P., Fröhlich, R., Martins dos Santos, S., Petralia, E., Prévôt, A. S. H., Berico, M., Malaguti, A. and Canonaco, F.: Variations in the chemical composition of the submicron aerosol and in the sources of the organic fraction at a regional background site of the Po Valley (Italy), *Atmos Chem Phys*, 16(20), 12875–12896, doi:10.5194/acp-16-12875-2016, 2016.

Brown, J. S., Gordon, T., Price, O. and Asgharian, B.: Thoracic and respirable particle definitions for human health risk assessment, *Part. Fibre Toxicol.*, 10, 12, doi:10.1186/1743-8977-10-12, 2013.

Budisulistiorini, S. H., Canagaratna, M. R., Croteau, P. L., Baumann, K., Edgerton, E. S., Kollman, M. S., Ng, N. L., Verma, V., Shaw, S. L., Knipping, E. M., Worsnop, D. R., Jayne, J. T., Weber, R. J. and Surratt, J. D.: Intercomparison of an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) with ambient fine aerosol measurements in downtown Atlanta, Georgia, *Atmos Meas Tech*, 7(7), 1929–1941, doi:10.5194/amt-7-1929-2014, 2014.

Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Jimenez, J. L., Allan, J. D., Alfarra, M. R., Zhang, Q., Onasch, T. B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L. R., Trimborn, A. M., Northway, M. J., DeCarlo, P. F., Kolb, C. E., Davidovits, P. and Worsnop, D. R.: Chemical and

microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer, *Mass Spectrom. Rev.*, 26(2), 185–222, doi:10.1002/mas.20115, 2007.

Canonaco, F., Crippa, M., Slowik, J. G., Baltensperger, U. and Prévôt, A. S. H.: SoFi, an IGOR-based interface for the efficient use of the generalized multilinear engine (ME-2) for the source apportionment: ME-2 application to aerosol mass spectrometer data, *Atmos Meas Tech*, 6(12), 3649–3661, doi:10.5194/amt-6-3649-2013, 2013.

Capes, G., Murphy, J. G., Reeves, C. E., McQuaid, J. B., Hamilton, J. F., Hopkins, J. R., Crosier, J., Williams, P. I. and Coe, H.: Secondary organic aerosol from biogenic VOCs over West Africa during AMMA, *Atmos Chem Phys*, 9(12), 3841–3850, doi:10.5194/acp-9-3841-2009, 2009.

Caponi, L., Formenti, P., Massabó, D., Di Biagio, C., Cazaunau, M., Pangui, E., Chevaillier, S., Landrot, G., Andreae, M. O., Kandler, K., Piketh, S., Saeed, T., Seibert, D., Williams, E., Balkanski, Y., Prati, P. and Doussin, J.-F.: Spectral- and size-resolved mass absorption efficiency of mineral dust aerosols in the shortwave: a simulation chamber study, *Atmos Chem Phys Discuss*, 2017, 1–39, doi:10.5194/acp-2017-5, 2017.

Cappa, C. D., Kolesar, K. R., Zhang, X., Atkinson, D. B., Pekour, M. S., Zaveri, R. A., Zelenyuk, A. and Zhang, Q.: Understanding the optical properties of ambient sub- and supermicron particulate matter: results from the CARES 2010 field study in northern California, *Atmos Chem Phys*, 16(10), 6511–6535, doi:10.5194/acp-16-6511-2016, 2016.

Cavalieri, O., Cairo, F., Fierli, F., Di Donfrancesco, G., Snels, M., Viterbini, M., Cardillo, F., Chatenet, B., Formenti, P., Marticorena, B. and Rajot, J. L.: Variability of aerosol vertical distribution in the Sahel, *Atmos Chem Phys*, 10(24), 12005–12023, doi:10.5194/acp-10-12005-2010, 2010.

Cazorla, A., Bahadur, R., Suski, K. J., Cahill, J. F., Chand, D., Schmid, B., Ramanathan, V. and Prather, K. A.: Relating aerosol absorption due to soot, organic carbon, and dust to emission sources determined from in-situ chemical measurements, *Atmos Chem Phys*, 13(18), 9337–9350, doi:10.5194/acp-13-9337-2013, 2013.

Charlson, R. J., Lovelock, J. E., Andreae, M. O. and Warren, S. G.: Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate, *Nature*, 326(6114), 655–661, 1987.

Cheng, Z., Jiang, J., Chen, C., Gao, J., Wang, S., Watson, J. G., Wang, H., Deng, J., Wang, B., Zhou, M., Chow, J. C., Pitchford, M. L. and Hao, J.: Estimation of Aerosol Mass Scattering Efficiencies under High Mass Loading: Case Study for the Megacity of Shanghai, China, *Environ. Sci. Technol.*, 49(2), 831–838, doi:10.1021/es504567q, 2015.

Chiapello, I., Bergametti, G., Gomes, L., Chatenet, B., Dulac, F., Pimenta, J. and Soares, E. S.: An additional low layer transport of Sahelian and Saharan dust over the north-eastern Tropical Atlantic, *Geophys. Res. Lett.*, 22(23), 3191–3194, doi:10.1029/95GL03313, 1995.

Chou, C., Formenti, P., Maille, M., Ausset, P., Helas, G., Harrison, M. and Osborne, S.: Size distribution, shape, and composition of mineral dust aerosols collected during the African Monsoon Multidisciplinary Analysis Special Observation Period 0: Dust and Biomass-Burning Experiment field campaign in Niger, January 2006, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 113(D23), D00C10, doi:10.1029/2008JD009897, 2008.

Cissé, O.: Les décharges d'ordures en Afrique - Mbeubeuss à Dakar au Sénégal, Karthala., 2012.

Clarke, A., Kapustin, V., Howell, S., Moore, K., Lienert, B., Masonis, S., Anderson, T. and Covert, D.: Sea-Salt Size Distributions from Breaking Waves: Implications for Marine Aerosol Production and Optical Extinction Measurements during SEAS, *J. Atmospheric Ocean. Technol.*, 20(10), 1362–1374, doi:10.1175/1520-0426(2003)020<1362:SSDFBW>2.0.CO;2, 2003.

Clarke, A. D., Shinozuka, Y., Kapustin, V. N., Howell, S., Huebert, B., Doherty, S., Anderson, T., Covert, D., Anderson, J., Hua, X., Moore, K. G., McNaughton, C., Carmichael, G. and Weber, R.: Size distributions and mixtures of dust and black carbon aerosol in Asian outflow: Physiochemistry and optical properties, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 109(D15), D15S09, doi:10.1029/2003JD004378, 2004.

Crenn, V., Sciare, J., Croteau, P. L., Verlhac, S., Fröhlich, R., Belis, C. A., Aas, W., Äijälä, M., Alastuey, A., Artiñano, B., Baisnée, D., Bonnaire, N., Bressi, M., Canagaratna, M., Canonaco, F., Carbone, C., Cavalli, F., Coz, E., Cubison, M. J., Esser-Gietl, J. K., Green, D. C., Gros, V., Heikkinen, L., Herrmann, H., Lunder, C., Minguillón, M. C., Močnik, G., O'Dowd, C. D., Ovadnevaite, J., Petit, J.-E., Petralia, E., Poulain, L., Priestman, M., Riffault, V., Ripoll, A., Sarda-Estève, R., Slowik, J. G., Setyan, A., Wiedensohler, A., Baltensperger, U., Prévôt, A. S. H., Jayne, J. T. and Favez, O.: ACTRIS ACSM intercomparison – Part 1: Reproducibility of concentration and fragment results from 13 individual Quadrupole Aerosol Chemical Speciation Monitors (Q-ACSM) and consistency with co-located instruments, *Atmos Meas Tech*, 8(12), 5063–5087, doi:10.5194/amt-8-5063-2015, 2015.

Crippa, M., El Haddad, I., Slowik, J. G., DeCarlo, P. F., Mohr, C., Heringa, M. F., Chirico, R., Marchand, N., Sciare, J. and Baltensperger, U.: Identification of marine and continental aerosol sources in Paris using high resolution aerosol mass spectrometry, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 118(4), 1950–1963, 2013.

Cross, E. S., Onasch, T. B., Canagaratna, M., Jayne, J. T., Kimmel, J., Yu, X.-Y., Alexander, M. L., Worsnop, D. R. and Davidovits, P.: Single particle characterization using a light scattering module coupled to a time-of-flight aerosol mass spectrometer, *Atmos Chem Phys*, 9(20), 7769–7793, doi:10.5194/acp-9-7769-2009, 2009.

Crouvi, O., Schepanski, K., Amit, R., Gillespie, A. R. and Enzel, Y.: Multiple dust sources in the Sahara Desert: The importance of sand dunes, *Geophys. Res. Lett.*, 39(13), L13401, doi:10.1029/2012GL052145, 2012.

Crumevolle, S., Augustin, P., Rivellini, L.-H., Choel, M., Riffault, V., Deboudt, K., Fourmentin, M., Dieudonné, E., Derimian, Y. and Chiapello, I.: Investigation of aerosol variability induced by atmospheric dynamics in a coastal area of Senegal, North-Western Africa, En prép.

Cubison, M. J., Ortega, A. M., Hayes, P. L., Farmer, D. K., Day, D., Lechner, M. J., Brune, W. H., Apel, E., Diskin, G. S., Fisher, J. A., Fuelberg, H. E., Hecobian, A., Knapp, D. J., Mikoviny, T., Riemer, D., Sachse, G. W., Sessions, W., Weber, R. J., Weinheimer, A. J., Wisthaler, A. and Jimenez, J. L.: Effects of aging on organic aerosol from open biomass burning smoke in aircraft and laboratory studies, *Atmos Chem Phys*, 11(23), 12049–12064, doi:10.5194/acp-11-12049-2011, 2011.

Dall'Osto, M., Paglione, M., Decesari, S., Facchini, M. C., O'Dowd, C., Plass-Duellmer, C. and Harrison, R. M.: On the origin of AMS "Cooking Organic Aerosol" at a rural site, *Environ. Sci. Technol.*, doi:10.1021/acs.est.5b02922, 2015.

Deboudt, K., Flament, P., Choël, M., Gloter, A., Sobanska, S. and Colliex, C.: Mixing state of aerosols and direct observation of carbonaceous and marine coatings on African dust by individual particle analysis, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 115(D24), D24207, doi:10.1029/2010jd013921, 2010.

Deboudt, K., Gloter, A., Mussi, A. and Flament, P.: Red-ox speciation and mixing state of iron in individual African dust particles, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 117(D12), D12307, doi:10.1029/2011jd017298, 2012.

Delmas, R., Mégie, G. and Peuch, V.-H.: *Physique et chimie de l'atmosphère*, Belin., 2005.

Deng, J., Zhang, Y., Hong, Y., Xu, L., Chen, Y., Du, W. and Chen, J.: Optical properties of PM<sub>2.5</sub> and the impacts of chemical compositions in the coastal city Xiamen in China, *Sci. Total Environ.*, 557–558, 665–675, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.03.143, 2016.

Derimian, Y., Léon, J.-F., Dubovik, O., Chiapello, I., Tanré, D., Sinyuk, A., Auriol, F., Podvin, T., Brogniez, G. and Holben, B. N.: Radiative properties of aerosol mixture observed during the dry season 2006 over M'Bour, Senegal (African Monsoon Multidisciplinary Analysis campaign), *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 113(D23), D00C09, doi:10.1029/2008JD009904, 2008.

Doumbia, E. H. T.: *Caractérisation physico-chimique de la pollution Atmosphérique en Afrique de L'Ouest et étude d'impact sur la santé*. Université de Toulouse III. Thèse de doctorat., 2012.

Doumbia, E. H. T., Liousse, C., Galy-Lacaux, C., Ndiaye, S. A., Diop, B., Ouafu, M., Assamoi, E. M., Gardrat, E., Castera, P., Rosset, R., Akpo, A. and Sigha, L.: Real time black carbon measurements in West and Central Africa urban sites, *Atmos. Environ.*, 54, 529–537, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.02.005, 2012.

Draxler, R. R. and Hess, G. D.: Description of the HYSPLIT\_4 modeling system, NOAA Tech Memo ERL ARL-224 NOAA Air Resour. Lab. Silver Spring MD, 47, 24 pp, 1997.

Draxler, R. R. and Hess, G. D.: An overview of the HYSPLIT\_4 modeling system of trajectories, dispersion, and deposition, *Aust. Meteorol. Mag.*, 47, 295–308, 1998.

Drinovec, L., Močnik, G., Zotter, P., Prévôt, A. S. H., Ruckstuhl, C., Coz, E., Rupakheti, M., Sciare, J., Müller, T., Wiedensohler, A. and Hansen, A. D. A.: The “dual-spot” Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation, *Atmos Meas Tech*, 8(5), 1965–1979, doi:10.5194/amt-8-1965-2015, 2015.

Du, W., Sun, Y. L., Xu, Y. S., Jiang, Q., Wang, Q. Q., Yang, W., Wang, F., Bai, Z. P., Zhao, X. D. and Yang, Y. C.: Chemical characterization of submicron aerosol and particle growth events at a national background site (3295 m a.s.l.) in the Tibetan Plateau, *Atmos Chem Phys Discuss*, 15(9), 13515–13550, doi:10.5194/acpd-15-13515-2015, 2015.

Dubovik, O. and King, M. D.: A flexible inversion algorithm for retrieval of aerosol optical properties from Sun and sky radiance measurements, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 1984–2012, 105(D16), 20673–20696, 2000.

Dubovik, O., Holben, B., Eck, T. F., Smirnov, A., Kaufman, Y. J., King, M. D., TanrĀ©, D. and Slutsker, I.: Variability of Absorption and Optical Properties of Key Aerosol Types Observed in Worldwide Locations, *J. Atmospheric Sci.*, 59(3), 590–608, doi:10.1175/1520-0469(2002)059<0590:voaaop>2.0.co;2, 2002.

Dumka, U. C., Kaskaoutis, D. G., Srivastava, M. K. and Devara, P. C. S.: Scattering and absorption properties of near-surface aerosol over Gangetic–Himalayan region: the role of boundary-layer dynamics and long-range transport, *Atmos Chem Phys*, 15(3), 1555–1572, doi:10.5194/acp-15-1555-2015, 2015.

Ealo, M., Alastuey, A., Ripoll, A., Pérez, N., Minguillón, M. C., Querol, X. and Pandolfi, M.: Detection of Saharan dust and biomass burning events using near-real-time intensive aerosol optical properties in the north-western Mediterranean, *Atmos Chem Phys*, 16(19), 12567–12586, doi:10.5194/acp-16-12567-2016, 2016.

Eck, T. F., Holben, B. N., Sinyuk, A., Pinker, R. T., Goloub, P., Chen, H., Chatenet, B., Li, Z., Singh, R. P., Tripathi, S. N., Reid, J. S., Giles, D. M., Dubovik, O., O’Neill, N. T., Smirnov, A., Wang, P. and Xia, X.: Climatological aspects of the optical properties of fine/coarse mode

aerosol mixtures, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 115(D19), D19205, doi:10.1029/2010JD014002, 2010.

Endresen, Ø., Sørsgård, E., Sundet, J. K., Dalsøren, S. B., Isaksen, I. S. A., Berglen, T. F. and Gravir, G.: Emission from international sea transportation and environmental impact, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 108(D17), 4560, doi:10.1029/2002JD002898, 2003.

Esworthy, R.: Air Quality: EPA's 2013 Changes to the Particulate Matter (PM) Standard, *Congr. Res. Serv.* 7-5700, (n. R42934), 6, 2013.

Facchini, M. C., Decesari, S., Rinaldi, M., Carbone, C., Finessi, E., Mircea, M., Fuzzi, S., Moretti, F., Tagliavini, E., Ceburnis, D. and O'Dowd, C. D.: Important Source of Marine Secondary Organic Aerosol from Biogenic Amines, *Environ. Sci. Technol.*, 42(24), 9116–9121, doi:10.1021/es8018385, 2008.

Fairlie, T. D., Jacob, D. J., Dibb, J. E., Alexander, B., Avery, M. A., van Donkelaar, A. and Zhang, L.: Impact of mineral dust on nitrate, sulfate, and ozone in transpacific Asian pollution plumes, *Atmos Chem Phys*, 10(8), 3999–4012, doi:10.5194/acp-10-3999-2010, 2010.

Fialho, P., Hansen, A. D. A. and Honrath, R. E.: Absorption coefficients by aerosols in remote areas: a new approach to decouple dust and black carbon absorption coefficients using seven-wavelength Aethalometer data, *J. Aerosol Sci.*, 36(2), 267–282, doi:10.1016/j.jaerosci.2004.09.004, 2005.

Fialho, P., Freitas, M. C., Barata, F., Vieira, B., Hansen, A. D. A. and Honrath, R. E.: The Aethalometer calibration and determination of iron concentration in dust aerosols, *J. Aerosol Sci.*, 37(11), 1497–1506, doi:10.1016/j.jaerosci.2006.03.002, 2006.

Fialho, P., Cerqueira, M., Pio, C., Cardoso, J., Nunes, T., Custódio, D., Alves, C., Almeida, S. M., Almeida-Silva, M., Reis, M. and Rocha, F.: The application of a multi-wavelength Aethalometer to estimate iron dust and black carbon concentrations in the marine boundary layer of Cape Verde, *Atmos. Environ.*, 97, 136–143, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.08.008, 2014.

Fitzgerald, J. W.: Marine aerosols: A review, *Atmospheric Environ. Part Gen. Top.*, 25(3–4), 533–545, doi:10.1016/0960-1686(91)90050-H, 1991.

Flament, P., Deboudt, K., Cachier, H., Châtenet, B. and Mériaux, X.: Mineral dust and carbonaceous aerosols in West Africa: Source assessment and characterization, *Atmos. Environ.*, 45(22), 3742–3749, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.04.013, 2011.

Fomba, K. W., Müller, K., van Pinxteren, D., Poulain, L., van Pinxteren, M. and Herrmann, H.: Long-term chemical characterization of tropical and marine aerosols at the Cape Verde

Atmospheric Observatory (CVAO) from 2007 to 2011, *Atmospheric Chem. Phys.*, 14(17), 8883–8904, doi:10.5194/acp-14-8883-2014, 2014.

Formenti, P., Elbert, W., Maenhaut, W., Haywood, J. and Andreae, M. O.: Chemical composition of mineral dust aerosol during the Saharan Dust Experiment (SHADE) airborne campaign in the Cape Verde region, September 2000, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 108(D18), 8576, doi:10.1029/2002JD002648, 2003.

Formenti, P., Rajot, J. L., Desboeufs, K., Caquineau, S., Chevaillier, S., Nava, S., Gaudichet, A., Journet, E., Triquet, S., Alfaro, S., Chiari, M., Haywood, J., Coe, H. and Highwood, E.: Regional variability of the composition of mineral dust from western Africa: Results from the AMMA SOP0/DABEX and DODO field campaigns, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 113(D23), D00C13, doi:10.1029/2008JD009903, 2008.

Forrister, H., Liu, J., Scheuer, E., Dibb, J., Ziemba, L., Thornhill, K. L., Anderson, B., Diskin, G., Perring, A. E., Schwarz, J. P., Campuzano-Jost, P., Day, D. A., Palm, B. B., Jimenez, J. L., Nenes, A. and Weber, R. J. C. G. L.: Evolution of Brown Carbon in Wildfire Plumes, *Geophys. Res. Lett.*, n/a-n/a, doi:10.1002/2015gl063897, 2015.

Fröhlich, R., Crenn, V., Setyan, A., Belis, C. A., Canonaco, F., Favez, O., Riffault, V., Slowik, J. G., Aas, W., Aijälä, M., Alastuey, A., Artiñano, B., Bonnaire, N., Bozzetti, C., Bressi, M., Carbone, C., Coz, E., Croteau, P. L., Cubison, M. J., Esser-Gietl, J. K., Green, D. C., Gros, V., Heikkinen, L., Herrmann, H., Jayne, J. T., Lunder, C. R., Minguillón, M. C., Močnik, G., O'Dowd, C. D., Ovadnevaite, J., Petralia, E., Poulain, L., Priestman, M., Ripoll, A., Sarda-Estève, R., Wiedensohler, A., Baltensperger, U., Sciare, J. and Prévôt, A. S. H.: ACTRIS ACSM intercomparison – Part 2: Intercomparison of ME-2 organic source apportionment results from 15 individual, co-located aerosol mass spectrometers, *Atmos Meas Tech*, 8(6), 2555–2576, doi:10.5194/amt-8-2555-2015, 2015a.

Fröhlich, R., Cubison, M. J., Slowik, J. G., Bukowiecki, N., Canonaco, F., Croteau, P. L., Gysel, M., Henne, S., Herrmann, E., Jayne, J. T., Steinbacher, M., Worsnop, D. R., Baltensperger, U. and Prévôt, A. S. H.: Fourteen months of on-line measurements of the non-refractory submicron aerosol at the Jungfraujoch (3580 m a.s.l.) – chemical composition, origins and organic aerosol sources, *Atmos Chem Phys*, 15(19), 11373–11398, doi:10.5194/acp-15-11373-2015, 2015b.

Gietl, J. K., Lawrence, R., Thorpe, A. J. and Harrison, R. M.: Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road, *Atmos. Environ.*, 44(2), 141–146, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.10.016, 2010.

Gondwe, M., Krol, M., Klaassen, W., Gieskes, W. and de Baar, H.: Comparison of modeled versus measured MSA:nss SO<sub>4</sub>= ratios: A global analysis, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 18(2), GB2006, doi:10.1029/2003GB002144, 2004.

Grimi, A., Zender, C. S. and Colarco, P. R.: Saltation Sandblasting behavior during mineral dust aerosol production, *Geophys. Res. Lett.*, 29(18), 1868, doi:10.1029/2002GL015248, 2002.

Grover, B. D., Kleinman, M., Eatough, N. L., Eatough, D. J., Hopke, P. K., Long, R. W., Wilson, W. E., Meyer, M. B. and Ambs, J. L.: Measurement of total PM<sub>2.5</sub> mass (nonvolatile plus semivolatile) with the Filter Dynamic Measurement System tapered element oscillating microbalance monitor, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 110(D7), D07S03, doi:10.1029/2004JD004995, 2005.

Guéniat M., Harjono M., Viredaz G.-V. and Missbach A.: Dirty Diesel. How Swiss Traders Flood Africa with Toxic Fuels., Edward Harris. [online] Available from: [https://www.publiceye.ch/fileadmin/files/documents/Rohstoffe/DirtyDiesel/PublicEye2016\\_DirtyDiesel\\_A-Public-Eye-Investigation.pdf](https://www.publiceye.ch/fileadmin/files/documents/Rohstoffe/DirtyDiesel/PublicEye2016_DirtyDiesel_A-Public-Eye-Investigation.pdf), 2016.

Guerreiro, C. B. B., Foltescu, V. and de Leeuw, F.: Air quality status and trends in Europe, *Atmos. Environ.*, 98(Supplement C), 376–384, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.09.017, 2014.

Gullett, B. K., Lemieux, P. M., Lutes, C. C., Winterrowd, C. K. and Winters, D. L.: Emissions of PCDD/F from uncontrolled, domestic waste burning, *Chemosphere*, 43(4–7), 721–725, doi:10.1016/S0045-6535(00)00425-2, 2001.

Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R. and Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmospheric Chem. Phys.*, 9(14), 5155–5236, doi:10.5194/acp-9-5155-2009, 2009.

Han, T., Qiao, L., Zhou, M., Qu, Y., Du, J., Liu, X., Lou, S., Chen, C., Wang, H., Zhang, F., Yu, Q. and Wu, Q.: Chemical and optical properties of aerosols and their interrelationship in winter in the megacity Shanghai of China, *J. Environ. Sci.*, 27, 59–69, doi:10.1016/j.jes.2014.04.018, 2015a.

Han, T., Xu, W., Chen, C., Liu, X., Wang, Q., Li, J., Zhao, X., Du, W., Wang, Z. and Sun, Y.: Chemical apportionment of aerosol optical properties during the Asia-Pacific Economic Cooperation summit in Beijing, China, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 120(23), 2015JD023918, doi:10.1002/2015JD023918, 2015b.

Hand, J. L. and Malm, W. C.: Review of aerosol mass scattering efficiencies from ground-based measurements since 1990, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 112(D16), D16203, doi:10.1029/2007JD008484, 2007.

Hand, V. L., Capes, G., Vaughan, D. J., Formenti, P., Haywood, J. M. and Coe, H. C. D.: Evidence of internal mixing of African dust and biomass burning particles by individual particle analysis using electron beam techniques, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 115(D13301), doi:10.1029/2009jd012938, 2010.

Hansen, A. D. A.: Aethalometer Operations Manual, Magee scientifique, Berkeley, CA, USA., 2005.

Haywood, J. M., Pelon, J., Formenti, P., Bharmal, N., Brooks, M., Capes, G., Chazette, P., Chou, C., Christopher, S., Coe, H., Cuesta, J., Derimian, Y., Desboeufs, K., Greed, G., Harrison, M., Heese, B., Highwood, E. J., Johnson, B., Mallet, M., Marticorena, B., Marsham, J., Milton, S., Myhre, G., Osborne, S. R., Parker, D. J., Rajot, J.-L., Schulz, M., Slingo, A., Tanré, D. and Tulet, P.: Overview of the Dust and Biomass-burning Experiment and African Monsoon Multidisciplinary Analysis Special Observing Period-0, *J. Geophys. Res. Atmospheres* 1984–2012, 113(D23), doi:10.1029/2008JD010077, 2008.

Hennigan, C. J., Sullivan, A. P., Collett, J. L. and Robinson, A. L.: Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals, *Geophys. Res. Lett.*, 37(9), L09806, doi:10.1029/2010GL043088, 2010.

Henry, R., Norris, G. A., Vedantham, R. and Turner, J. R.: Source Region Identification Using Kernel Smoothing, *Environ. Sci. Technol.*, 43(11), 4090–4097, doi:10.1021/es8011723, 2009.

Hoffmann, E. H., Tilgner, A., Schrödner, R., Bräuer, P., Wolke, R. and Herrmann, H.: An advanced modeling study on the impacts and atmospheric implications of multiphase dimethyl sulfide chemistry, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 113(42), 11776–11781, doi:10.1073/pnas.1606320113, 2016.

Holben, B. N., Eck, T. F., Slutsker, I., Tanré, D., Buis, J. P., Setzer, A., Vermote, E., Reagan, J. A., Kaufman, Y. J., Nakajima, T., Lavenu, F., Jankowiak, I. and Smirnov, A.: AERONET—A Federated Instrument Network and Data Archive for Aerosol Characterization, *Remote Sens. Environ.*, 66(1), 1–16, doi:10.1016/S0034-4257(98)00031-5, 1998.

Holben, B. N., Tanré, D., Smirnov, A., Eck, T. F., Slutsker, I., Abuhassan, N., Newcomb, W. W., Schafer, J. S., Chatenet, B., Lavenu, F., Kaufman, Y. J., Castle, J. V., Setzer, A., Markham, B., Clark, D., Frouin, R., Halthore, R., Karneli, A., O'Neill, N. T., Pietras, C., Pinker, R. T., Voss, K. and Zibordi, G.: An emerging ground-based aerosol climatology: Aerosol optical depth from AERONET, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 106(D11), 12067–12097, doi:10.1029/2001jd900014, 2001.

Hossaini, R., Chipperfield, M. P., Saiz-Lopez, A., Fernandez, R., Monks, S., Feng, W., Brauer, P. and von Glasow, R.: A global model of tropospheric chlorine chemistry: Organic versus

inorganic sources and impact on methane oxidation, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 121(23), 2016JD025756, doi:10.1002/2016JD025756, 2016.

Huang, G., Cheng, T., Zhang, R., Tao, J., Leng, C., Zhang, Y., Zha, S., Zhang, D., Li, X. and Xu, C.: Optical properties and chemical composition of PM 2.5 in Shanghai in the spring of 2012, *Particuology*, 13, 52–59, 2013.

Ianniello, A., Spataro, F., Esposito, G., Allegrini, I., Hu, M. and Zhu, T.: Chemical characteristics of inorganic ammonium salts in PM<sub>2.5</sub> in the atmosphere of Beijing (China), *Atmospheric Chem. Phys.*, 11(21), 10803–10822, doi:10.5194/acp-11-10803-2011, 2011.

IPCC: Climate Change 2013: The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press., 2013.

Jacobson, M. Z.: *Fundamentals of Atmospheric Modeling*, Cambridge University Press., 2005.

Jaenicke, R.: Chapter 1 Tropospheric Aerosols, in *International Geophysics*, vol. 54, edited by P. V. Hobbs, pp. 1–31, Academic Press., 1993.

Jang, E., Alam, M. S. and Harrison, R. M.: Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air using positive matrix factorization and spatial distribution analysis, *Atmos. Environ.*, 79, 271–285, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.06.056, 2013.

Johnson, B. T., Osborne, S. R., Haywood, J. M. and Harrison, M. A. J.: Aircraft measurements of biomass burning aerosol over West Africa during DABEX, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 113(D23), D00C06, doi:10.1029/2007jd009451, 2008.

Joshi, N., Romanias, M. N., Riffault, V. and Thevenet, F.: Investigating water adsorption onto natural mineral dust particles: Linking DRIFTS experiments and BET theory, *Aeolian Res.*, 27, 35–45, doi:10.1016/j.aeolia.2017.06.001, 2017.

Journet, E., Balkanski, Y. and Harrison, S. P.: A new data set of soil mineralogy for dust-cycle modeling, *Atmos Chem Phys*, 14(8), 3801–3816, doi:10.5194/acp-14-3801-2014, 2014.

Kaly, F., Marticorena, B., Chatenet, B., Rajot, J. L., Janicot, S., Niang, A., Yahi, H., Thiria, S., Maman, A., Zakou, A., Coulibaly, B. S., Coulibaly, M., Koné, I., Traoré, S., Diallo, A. and Ndiaye, T.: Variability of mineral dust concentrations over West Africa monitored by the Sahelian Dust Transect, *Atmospheric Res.*, 164–165, 226–241, doi:10.1016/j.atmosres.2015.05.011, 2015.

Kandler, K., Schütz, L., Deutscher, C., Ebert, M., Hofmann, H., Jäckel, S., Jaenicke, R., Knippertz, P., Lieke, K., Massling, A., Petzold, A., Schladitz, A., Weinzierl, B., Wiedensohler, A., Zorn, S. and Weinbruch, S.: Size distribution, mass concentration, chemical and

mineralogical composition and derived optical parameters of the boundary layer aerosol at Tinfou, Morocco, during SAMUM 2006, *Tellus B*, 61(1), 32–50, doi:10.1111/j.1600-0889.2008.00385.x, 2009.

Kim, K.-H., Kabir, E. and Kabir, S.: A review on the human health impact of airborne particulate matter, *Environ. Int.*, 74(Supplement C), 136–143, doi:10.1016/j.envint.2014.10.005, 2015.

King, M. D., Byrne, D. M., Herman, B. M. and Reagan, J. A.: Aerosol Size Distributions Obtained by Inversions of Spectral Optical Depth Measurements, *J. Atmospheric Sci.*, 35(11), 2153–2167, doi:10.1175/1520-0469(1978)035<2153:ASDOBI>2.0.CO;2, 1978.

Lack, D. A., Langridge, J. M., Bahreini, R., Cappa, C. D., Middlebrook, A. M. and Schwarz, J. P.: Brown carbon and internal mixing in biomass burning particles, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 109(37), 14802–14807, doi:10.1073/pnas.1206575109, 2012.

Lafon, S., Rajot, J.-L., Alfaro, S. C. and Gaudichet, A.: Quantification of iron oxides in desert aerosol, *Atmos. Environ.*, 38(8), 1211–1218, doi:10.1016/j.atmosenv.2003.11.006, 2004.

Lafon, S., Sokolik, I. N., Rajot, J. L., Caquineau, S. and Gaudichet, A.: Characterization of iron oxides in mineral dust aerosols: Implications for light absorption, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 111(D21), D21207, doi:10.1029/2005JD007016, 2006.

Laj, P., Klausen, J., Bilde, M., Plaß-Duelmer, C., Pappalardo, G., Clerbaux, C., Baltensperger, U., Hjorth, J., Simpson, D., Reimann, S., Coheur, P.-F., Richter, A., De Mazière, M., Rudich, Y., McFiggans, G., Torseth, K., Wiedensohler, A., Morin, S., Schulz, M., Allan, J. D., Attié, J.-L., Barnes, I., Birmili, W., Cammas, J. P., Dommen, J., Dorn, H.-P., Fowler, D., Fuzzi, S., Glasius, M., Granier, C., Hermann, M., Isaksen, I. S. A., Kinne, S., Koren, I., Madonna, F., Maione, M., Massling, A., Moehler, O., Mona, L., Monks, P. S., Müller, D., Müller, T., Orphal, J., Peuch, V.-H., Stratmann, F., Tanré, D., Tyndall, G., Abo Riziq, A., Van Roozendaal, M., Villani, P., Wehner, B., Wex, H. and Zardini, A. A.: Measuring atmospheric composition change, *Atmos. Environ.*, 43(33), 5351–5414, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.08.020, 2009.

Lanz, V. A., Prévôt, A. S. H., Alfarra, M. R., Weimer, S., Mohr, C., DeCarlo, P. F., Gianini, M. F. D., Hueglin, C., Schneider, J., Favez, O., D'Anna, B., George, C. and Baltensperger, U.: Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview, *Atmos Chem Phys*, 10(21), 10453–10471, doi:10.5194/acp-10-10453-2010, 2010.

Laurent, B., Marticorena, B., Bergametti, G., Léon, J. F. and Mahowald, N. M.: Modeling mineral dust emissions from the Sahara desert using new surface properties and soil database, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 113(D14), D14218, doi:10.1029/2007JD009484, 2008.

Lebel, T., Parker, D. J., Flamant, C., Bourlès, B., Marticorena, B., Mougin, E., Peugeot, C., Diedhiou, A., Haywood, J. M., Ngamini, J. B., Polcher, J., Redelsperger, J.-L. and Thorncroft, C. D.: The AMMA field campaigns: multiscale and multidisciplinary observations in the West African region, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 136(S1), 8–33, doi:10.1002/qj.486, 2010.

Leck, C. and Bigg, E. K.: Comparison of sources and nature of the tropical aerosol with the summer high Arctic aerosol, *Tellus B Chem. Phys. Meteorol.*, 60(1), 118–126, doi:10.1111/j.1600-0889.2007.00315.x, 2008.

L'Ecuyer, T. S. and Jiang, J. H.: Touring the atmosphere aboard the A-Train, *Phys Today*, 63(7), 36–41, 2010.

Lee, K., Park, J., Kang, M., Batmunkh, T., Bae, M. and Park, K.: Chemical Characteristics of Aerosols in Coastal and Urban Ambient Atmospheres, *Aerosol Air Qual. Res.*, 17(4), 908–919, doi:10.4209/aaqr.2016.08.0342, 2017.

Lemieux, P. M., Lutes, C. C. and Santoianni, D. A.: Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 30(1), 1–32, doi:10.1016/j.pecs.2003.08.001, 2004.

Léon, J.-F., Derimian, Y., Chiapello, I., Tanré, D., Podvin, T., Chatenet, B., Diallo, A. and Deroo, C.: Aerosol vertical distribution and optical properties over M'Bour (16.96° W; 14.39° N), Senegal from 2006 to 2008, *Atmos Chem Phys*, 9(23), 9249–9261, doi:10.5194/acp-9-9249-2009, 2009.

Li, Z., Gu, X., Wang, L., Li, D., Xie, Y., Li, K., Dubovik, O., Schuster, G., Goloub, P., Zhang, Y., Li, L., Ma, Y. and Xu, H.: Aerosol physical and chemical properties retrieved from ground-based remote sensing measurements during heavy haze days in Beijing winter, *Atmos Chem Phys*, 13(20), 10171–10183, doi:10.5194/acp-13-10171-2013, 2013.

Lighty, J. S., Veranth, J. M. and Sarofim, A. F.: Combustion Aerosols: Factors Governing Their Size and Composition and Implications to Human Health, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 50(9), 1565–1618, doi:10.1080/10473289.2000.10464197, 2000.

Li-Jones, X. and Prospero, J. M.: Variations in the size distribution of non-sea-salt sulfate aerosol in the marine boundary layer at Barbados: Impact of African dust, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 103(D13), 16073–16084, doi:10.1029/98JD00883, 1998.

Lin, P., Liu, J., Shilling, J. E., Kathmann, S. M., Laskin, J. and Laskin, A.: Molecular characterization of brown carbon (BrC) chromophores in secondary organic aerosol generated from photo-oxidation of toluene, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(36), 23312–23325, doi:10.1039/C5CP02563J, 2015.

Linke, C., Möhler, O., Veres, A., Mohácsi, Á., Bozóki, Z., Szabó, G. and Schnaiter, M.: Optical properties and mineralogical composition of different Saharan mineral dust samples: a laboratory study, *Atmos Chem Phys*, 6(11), 3315–3323, doi:10.5194/acp-6-3315-2006, 2006.

Liousse, C., Guillaume, B., Grégoire, J. M., Mallet, M., Galy, C., Pont, V., Akpo, A., Bedou, M., Castéra, P., Dungall, L., Gardrat, E., Granier, C., Konar, A., Malavelle, F., Mariscal, A., Mieville, A., Rosset, R., Serça, D., Solmon, F., Tummon, F., Assamoi, E., Yoboué, V. and Van Velthoven, P.: Updated African biomass burning emission inventories in the framework of the AMMA-IDAF program, with an evaluation of combustion aerosols, *Atmos Chem Phys*, 10(19), 9631–9646, doi:10.5194/acp-10-9631-2010, 2010.

Lyamani, H., Olmo, F. J. and Alados-Arboledas, L.: Light scattering and absorption properties of aerosol particles in the urban environment of Granada, Spain, *Atmos. Environ.*, 42(11), 2630–2642, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.070, 2008.

Marticorena, B. and Bergametti, G.: Modeling the atmospheric dust cycle: 1. Design of a soil-derived dust emission scheme, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 100(D8), 16415–16430, doi:10.1029/95jd00690, 1995.

Marticorena, B., Chatenet, B., Rajot, J. L., Traoré, S., Coulibaly, M., Diallo, A., Koné, I., Maman, A., Ndiaye, T. and Zakou, A.: Temporal variability of mineral dust concentrations over West Africa: analyses of a pluriannual monitoring from the AMMA Sahelian Dust Transect, *Atmos Chem Phys*, 10(18), 8899–8915, doi:10.5194/acp-10-8899-2010, 2010.

Martiny, N. and Chiapello, I.: Assessments for the impact of mineral dust on the meningitis incidence in West Africa, *Atmos. Environ.*, 70(0), 245–253, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.01.016, 2013.

Massoli, P., Fortner, E. C., Canagaratna, M. R., Williams, L. R., Zhang, Q., Sun, Y., Schwab, J. J., Trimborn, A., Onasch, T. B., Demerjian, K. L., Kolb, C. E., Worsnop, D. R. and Jayne, J. T.: Pollution Gradients and Chemical Characterization of Particulate Matter from Vehicular Traffic near Major Roadways: Results from the 2009 Queens College Air Quality Study in NYC, *Aerosol Sci. Technol.*, 46(11), 1201–1218, doi:10.1080/02786826.2012.701784, 2012.

McConnell, C. L., Highwood, E. J., Coe, H., Formenti, P., Anderson, B., Osborne, S., Nava, S., Desboeufs, K., Chen, G. and Harrison, M. A. J.: Seasonal variations of the physical and optical characteristics of Saharan dust: Results from the Dust Outflow and Deposition to the Ocean (DODO) experiment, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 113(D14), D14S05, doi:10.1029/2007jd009606, 2008.

McCulloch, A., Aucott, M. L., Benkovitz, C. M., Graedel, T. E., Kleiman, G., Midgley, P. M. and Li, Y.-F.: Global emissions of hydrogen chloride and chloromethane from coal combustion,

incineration and industrial activities: Reactive Chlorine Emissions Inventory, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 104(D7), 8391–8403, doi:10.1029/1999JD900025, 1999.

Middlebrook, A. M., Bahreini, R., Jimenez, J. L. and Canagaratna, M. R.: Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data, *Aerosol Sci. Technol.*, 46(3), 258–271, doi:10.1080/02786826.2011.620041, 2012.

Milic, A., Mallet, M. D., Cravigan, L. T., Alroe, J., Ristovski, Z. D., Selleck, P., Lawson, S. J., Ward, J., Desservettaz, M. J., Paton-Walsh, C., Williams, L. R., Keywood, M. D. and Miljevic, B.: Biomass burning and biogenic aerosols in northern Australia during the SAFIRE campaign, *Atmos Chem Phys*, 17(6), 3945–3961, doi:10.5194/acp-17-3945-2017, 2017.

Minguillón, M. C., Ripoll, A., Pérez, N., Prévôt, A. S. H., Canonaco, F., Querol, X. and Alastuey, A.: Chemical characterization of submicron regional background aerosols in the western Mediterranean using an Aerosol Chemical Speciation Monitor, *Atmos Chem Phys*, 15(11), 6379–6391, doi:10.5194/acp-15-6379-2015, 2015.

Mohr, C., DeCarlo, P. F., Heringa, M. F., Chirico, R., Slowik, J. G., Richter, R., Reche, C., Alastuey, A., Querol, X., Seco, R., Peñuelas, J., Jiménez, J. L., Crippa, M., Zimmermann, R., Baltensperger, U. and Prévôt, A. S. H.: Identification and quantification of organic aerosol from cooking and other sources in Barcelona using aerosol mass spectrometer data, *Atmos Chem Phys*, 12(4), 1649–1665, doi:10.5194/acp-12-1649-2012, 2012.

Moldanová, J., Fridell, E., Popovicheva, O., Demirdjian, B., Tishkova, V., Faccineto, A. and Focsa, C.: Characterisation of particulate matter and gaseous emissions from a large ship diesel engine, *Atmos. Environ.*, 43(16), 2632–2641, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.02.008, 2009.

Moosmüller, H. and Chakrabarty, R. K.: Technical Note: Simple analytical relationships between Ångström coefficients of aerosol extinction, scattering, absorption, and single scattering albedo, *Atmos Chem Phys*, 11(20), 10677–10680, doi:10.5194/acp-11-10677-2011, 2011.

Moreno, T., Querol, X., Castillo, S., Alastuey, A., Cuevas, E., Herrmann, L., Mounkaila, M., Elvira, J. and Gibbons, W.: Geochemical variations in aeolian mineral particles from the Sahara–Sahel Dust Corridor, *Chemosphere*, 65(2), 261–270, doi:10.1016/j.chemosphere.2006.02.052, 2006.

Mortier, A.: Tendances et variabilités de l'aérosol atmosphérique à l'aide du couplage LIDAR/photomètre sur les sites de Lille et Dakar, Université de Lille 1. Thèse de Doctorat., 2013.

Mortier, A., Goloub, P., Podvin, T., Deroo, C., Chaikovsky, A., Ajtai, N., Blarel, L., Tanre, D. and Derimian, Y.: Detection and characterization of volcanic ash plumes over Lille during the Eyjafjallajökull eruption, *Atmos Chem Phys*, 13(7), 3705–3720, doi:10.5194/acp-13-3705-2013, 2013.

Mortier, A., Goloub, P., Derimian, Y., Tanré, D., Podvin, T., Blarel, L., Deroo, C., Marticorena, B., Diallo, A. and Ndiaye, T.: Climatology of aerosol properties and clear-sky shortwave radiative effects using Lidar and Sun photometer observations in the Dakar site, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 121(11), 2015JD024588, doi:10.1002/2015JD024588, 2016.

Müller, D., Lee, K.-H., Gasteiger, J., Tesche, M., Weinzierl, B., Kandler, K., Müller, T., Toledano, C., Otto, S., Althausen, D. and Ansmann, A.: Comparison of optical and microphysical properties of pure Saharan mineral dust observed with AERONET Sun photometer, Raman lidar, and in situ instruments during SAMUM 2006, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 117(D7), D07211, doi:10.1029/2011JD016825, 2012.

Müller, T., Schladitz, A., Massling, A., Kaaden, N., Kandler, K. and Wiedensohler, A.: Spectral absorption coefficients and imaginary parts of refractive indices of Saharan dust during SAMUM-1, *Tellus B*, 61(1), 79–95, doi:10.1111/j.1600-0889.2008.00399.x, 2009.

Müller, T., Laborde, M., Kassell, G. and Wiedensohler, A.: Design and performance of a three-wavelength LED-based total scatter and backscatter integrating nephelometer, *Atmos Meas Tech*, 4(6), 1291–1303, doi:10.5194/amt-4-1291-2011, 2011.

Nazaroff, W. W.: Indoor particle dynamics, *Indoor Air*, 14, 175–183, doi:10.1111/j.1600-0668.2004.00286.x, 2004.

Ng, N. L., Herndon, S. C., Trimborn, A., Canagaratna, M. R., Croteau, P. L., Onasch, T. B., Sueper, D., Worsnop, D. R., Zhang, Q., Sun, Y. L. and Jayne, J. T.: An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol, *Aerosol Sci. Technol.*, 45(7), 780–794, doi:10.1080/02786826.2011.560211, 2011a.

Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Zhang, Q., Ulbrich, I. M. and Worsnop, D. R.: Real-Time Methods for Estimating Organic Component Mass Concentrations from Aerosol Mass Spectrometer Data, *Environ. Sci. Technol.*, 45(3), 910–916, doi:10.1021/es102951k, 2011b.

Nuaaman, I., Li, S.-M., Hayden, K. L., Onasch, T. B., Massoli, P., Sueper, D., Worsnop, D. R., Bates, T. S., Quinn, P. K. and McLaren, R.: Separating refractory and non-refractory particulate chloride and estimating chloride depletion by aerosol mass spectrometry in a marine environment, *Atmos Chem Phys Discuss*, 15(2), 2085–2118, doi:10.5194/acpd-15-2085-2015, 2015.

Oberdörster, G., Oberdörster, E. and Oberdörster, J.: Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles, *Environ. Health Perspect.*, 113(7), 823–839, doi:10.1289/ehp.7339, 2005.

Obiso, V., Pandolfi, M., Ealo, M. and Jorba, O.: Impact of aerosol microphysical properties on mass scattering cross sections, *J. Aerosol Sci.*, doi:10.1016/j.jaerosci.2017.03.001, n.d.

Ocean biology processing group: MODIS Aqua Level 3 Global Daily Mapped 4 km Chlorophyll a. Ver. 6. PO.DAAC, CA, USA., [online] Available from: [https://neo.sci.gsfc.nasa.gov/view.php?datasetId=MY1DMM\\_CHLORA&year=2015](https://neo.sci.gsfc.nasa.gov/view.php?datasetId=MY1DMM_CHLORA&year=2015) (Accessed 14 June 2017), 2003.

O’Dowd, C. D., Smith, M. H., Consterdine, I. E. and Lowe, J. A.: Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulphur cycle: a short review, *Atmos. Environ.*, 31(1), 73–80, doi:10.1016/S1352-2310(96)00106-9, 1997.

Onasch, T. B., Trimborn, A., Fortner, E. C., Jayne, J. T., Kok, G. L., Williams, L. R., Davidovits, P. and Worsnop, D. R.: Soot Particle Aerosol Mass Spectrometer: Development, Validation, and Initial Application, *Aerosol Sci. Technol.*, 46(7), 804–817, doi:10.1080/02786826.2012.663948, 2012.

Osborne, S. R., Johnson, B. T., Haywood, J. M., Baran, A. J., Harrison, M. A. J. and McConnell, C. L.: Physical and optical properties of mineral dust aerosol during the Dust and Biomass-burning Experiment, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 113(D23), D00C03, doi:10.1029/2007jd009551, 2008.

Ovadnevaite, J., Ceburnis, D., Canagaratna, M., Berresheim, H., Bialek, J., Martucci, G., Worsnop, D. R. and O’Dowd, C.: On the effect of wind speed on submicron sea salt mass concentrations and source fluxes, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 117(D16), D16201, doi:10.1029/2011JD017379, 2012.

Paatero, P. and Hopke, P. K.: Rotational tools for factor analytic models, *J. Chemom.*, 23(2), 91–100, doi:10.1002/cem.1197, 2009.

Pandolfi, M., Ripoll, A., Querol, X. and Alastuey, A.: Climatology of aerosol optical properties and black carbon mass absorption cross section at a remote high-altitude site in the western Mediterranean Basin, *Atmos Chem Phys*, 14(12), 6443–6460, doi:10.5194/acp-14-6443-2014, 2014.

Pappalardo, G., Amodeo, A., Apituley, A., Comeron, A., Freudenthaler, V., Linné, H., Ansmann, A., Bösenberg, J., D’Amico, G., Mattis, I., Mona, L., Wandinger, U., Amiridis, V., Alados-Arboledas, L., Nicolae, D. and Wiegner, M.: EARLINET: towards an advanced sustainable European aerosol lidar network, *Atmos Meas Tech*, 7(8), 2389–2409, doi:10.5194/amt-7-2389-2014, 2014.

Paris, R., Desboeufs, K. V., Formenti, P., Nava, S. and Chou, C.: Chemical characterisation of iron in dust and biomass burning aerosols during AMMA-SOP0/DABEX: implication for iron solubility, *Atmospheric Chem. Phys.*, 10(9), 4273–4282, doi:10.5194/acp-10-4273-2010, 2010.

Park, E. and Lee, K.: Particulate exposure and size distribution from wood burning stoves in Costa Rica, *Indoor Air*, 13(3), 253–259, doi:10.1034/j.1600-0668.2003.00194.x, 2003.

Parworth, C., Fast, J., Mei, F., Shippert, T., Sivaraman, C., Tilp, A., Watson, T. and Zhang, Q.: Long-term measurements of submicrometer aerosol chemistry at the Southern Great Plains (SGP) using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM), *Atmos. Environ.*, 106, 43–55, doi:10.1016/j.atmosenv.2015.01.060, 2015.

Pelon, J., Mallet, M., Mariscal, A., Goloub, P., Tanré, D., Bou Karam, D., Flamant, C., Haywood, J., Pospichal, B. and Victori, S.: Microlidar observations of biomass burning aerosol over Djougou (Benin) during African Monsoon Multidisciplinary Analysis Special Observation Period 0: Dust and Biomass-Burning Experiment, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 113(D23), D00C18, doi:10.1029/2008jd009976, 2008.

Pérez, N., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., López, J. M. and Viana, M.: Partitioning of major and trace components in PM<sub>10</sub>–PM<sub>2.5</sub>–PM<sub>1</sub> at an urban site in Southern Europe, *Atmos. Environ.*, 42(8), 1677–1691, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.11.034, 2008.

Petit, J.-E., Favez, O., Sciare, J., Canonaco, F., Croteau, P., Močnik, G., Jayne, J., Worsnop, D. and Leoz-Garziandia, E.: Submicron aerosol source apportionment of wintertime pollution in Paris, France by double positive matrix factorization (PMF<sub>2</sub>) using an aerosol chemical speciation monitor (ACSM) and a multi-wavelength Aethalometer, *Atmos Chem Phys*, 14(24), 13773–13787, doi:10.5194/acp-14-13773-2014, 2014.

Petit, J.-E., Favez, O., Sciare, J., Crenn, V., Sarda-Estève, R., Bonnaire, N., Močnik, G., Dupont, J.-C., Haeffelin, M. and Leoz-Garziandia, E.: Two years of near real-time chemical composition of submicron aerosols in the region of Paris using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) and a multi-wavelength Aethalometer, *Atmos Chem Phys*, 15(6), 2985–3005, doi:10.5194/acp-15-2985-2015, 2015.

Petit, J.-E., Favez, O., Albinet, A. and Canonaco, F.: A user-friendly tool for comprehensive evaluation of the geographical origins of atmospheric pollution: Wind and trajectory analyses, *Environ. Model. Softw.*, 88, 183–187, doi:10.1016/j.envsoft.2016.11.022, 2017.

Petzold, A., Rasp, K., Weinzierl, B., Esselborn, M., Hamburger, T., Dörnbrack, A., Kandler, K., Schütz, L., Knippertz, P., Fiebig, M. and Virkkula, A.: Saharan dust absorption and refractive index from aircraft-based observations during SAMUM 2006, *Tellus B*, 61(1), 118–130, doi:10.1111/j.1600-0889.2008.00383.x, 2009.

Petzold, A., Veira, A., Mund, S., Esselborn, M., Kiemle, C., Weinzierl, B., Hamburger, T., Ehret, G., Lieke, K. and Kandler, K.: Mixing of mineral dust with urban pollution aerosol over Dakar (Senegal): impact on dust physico-chemical and radiative properties, *Tellus B*, 63(4), 619–634, doi:10.1111/j.1600-0889.2011.00547.x, 2011.

Pio, C. A., Cardoso, J., Cerqueira, M. A., Calvo, A., Nunes, T. V., Alves, C. A., Custodio, D., Almeida, S. M. and Silva, M. A.: Seasonal variability of aerosol concentration and size distribution in Cape Verde using a continuous aerosol optical spectrometer, *Front. Environ. Sci.*, 2, 15, doi:10.3389/fenvs.2014.00015, 2014.

Pitchford, M., Malm, W., Schichtel, B., Kumar, N., Lowenthal, D. and Hand, J.: Revised Algorithm for Estimating Light Extinction from IMPROVE Particle Speciation Data, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 57(11), 1326–1336, doi:10.3155/1047-3289.57.11.1326, 2007.

Polissar, A. V., Hopke, P. K. and Poirot, R. L.: Atmospheric Aerosol over Vermont: Chemical Composition and Sources, *Environ. Sci. Technol.*, 35(23), 4604–4621, doi:10.1021/es0105865, 2001.

Poole, L. R. W.: CALIPSO: Global Aerosol and Cloud Observations from Lidar and Passive Instruments, [online] Available from: <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20030009799> (Accessed 19 October 2017), 2002.

Prévôt, A. S. H., Dommen, J., Bäumle, M. and Furger, M.: Diurnal variations of volatile organic compounds and local circulation systems in an Alpine valley, *Atmos. Environ.*, 34(9), 1413–1423, doi:10.1016/S1352-2310(99)00440-9, 2000.

Putaud, J. P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H. C., Harrison, R. M., Herrmann, H., Hitzenberger, R., Hüglin, C., Jones, A. M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T. A. J., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A. and Raes, F.: A European aerosol phenomenology -- 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe, *Atmos. Environ.*, 44(10), 1308–1320, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.12.011, 2010.

Quinn, P. K., Coffman, D. J., Bates, T. S., Miller, T. L., Johnson, J. E., Voss, K., Welton, E. J. and Neusüss, C.: Dominant aerosol chemical components and their contribution to extinction during the Aerosols99 cruise across the Atlantic, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 106(D18), 20783–20809, doi:10.1029/2000JD900577, 2001.

Rau, J. A.: Composition and Size Distribution of Residential Wood Smoke Particles, *Aerosol Sci. Technol.*, 10(1), 181–192, doi:10.1080/02786828908959233, 1989.

Redelsperger, J.-L., Thorncroft, C. D., Diedhiou, A., Lebel, T., Parker, D. J. and Polcher, J.: African Monsoon Multidisciplinary Analysis: An International Research Project and Field Campaign, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 87(12), 1739–1746, doi:10.1175/BAMS-87-12-1739, 2006.

Ripoll, A., Minguillón, M. C., Pey, J., Jimenez, J. L., Day, D. A., Sosedova, Y., Canonaco, F., Prévôt, A. S. H., Querol, X. and Alastuey, A.: Long-term real-time chemical characterization of submicron aerosols at Montsec (southern Pyrenees, 1570 m a.s.l.), *Atmos Chem Phys*, 15(6), 2935–2951, doi:10.5194/acp-15-2935-2015, 2015.

Robinson, A. L., Donahue, N. M., Shrivastava, M. K., Weitkamp, E. A., Sage, A. M., Grieshop, A. P., Lane, T. E., Pierce, J. R. and Pandis, S. N.: Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging, *Science*, 315(5816), 1259–1262, doi:10.1126/science.1133061, 2007.

Ryder, C. L., Highwood, E. J., Rosenberg, P. D., Trembath, J., Brooke, J. K., Bart, M., Dean, A., Crosier, J., Dorsey, J., Brindley, H., Banks, J., Marsham, J. H., McQuaid, J. B., Sodemann, H. and Washington, R.: Optical properties of Saharan dust aerosol and contribution from the coarse mode as measured during the Fennec 2011 aircraft campaign, *Atmos Chem Phys*, 13(1), 303–325, doi:10.5194/acp-13-303-2013, 2013.

Sandradewi, J., Prévôt, A. S. H., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M. R., Lanz, V. A., Weingartner, E. and Baltensperger, U.: Using Aerosol Light Absorption Measurements for the Quantitative Determination of Wood Burning and Traffic Emission Contributions to Particulate Matter, *Environ. Sci. Technol.*, 42(9), 3316–3323, doi:10.1021/es702253m, 2008.

Savoie, D. L., Prospero, J. M. and Saltzman, E. S.: Non-sea-salt sulfate and nitrate in trade wind aerosols at Barbados: Evidence for long-range transport, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 94(D4), 5069–5080, doi:10.1029/JD094iD04p05069, 1989.

Schepanski, K., Tegen, I. and Macke, A.: Comparison of satellite based observations of Saharan dust source areas, *Remote Sens. Environ.*, 123, 90–97, doi:10.1016/j.rse.2012.03.019, 2012.

Schladitz, A., Müller, T., Kaaden, N., Massling, A., Kandler, K., Ebert, M., Weinbruch, S., Deutscher, C. and Wiedensohler, A.: In situ measurements of optical properties at Tinfou (Morocco) during the Saharan Mineral Dust Experiment SAMUM 2006, *Tellus B*, 61(1), 64–78, doi:10.1111/j.1600-0889.2008.00397.x, 2009.

Schlag, P., Kiendler-Scharr, A., Blom, M. J., Canonaco, F., Henzing, J. S., Moerman, M., Prévôt, A. S. H. and Holzinger, R.: Aerosol source apportionment from 1-year measurements at the CESAR tower in Cabauw, the Netherlands, *Atmos Chem Phys*, 16(14), 8831–8847, doi:10.5194/acp-16-8831-2016, 2016.

Schulz, M., Prospero, J. M., Baker, A. R., Dentener, F., Ickes, L., Liss, P. S., Mahowald, N. M., Nickovic, S., Garcia-Pando, C. P., Rodriguez, S., Sarin, M., Tegen, I. and Duce, R. A.: Atmospheric Transport and Deposition of Mineral Dust to the Ocean: Implications for Research Needs, *Environ. Sci. Technol.*, 46(19), 10390–10404, doi:10.1021/es300073u, 2012.

Schuster, G. L., Dubovik, O. and Holben, B. N.: Angstrom exponent and bimodal aerosol size distributions, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 111(D7), D07207, doi:10.1029/2005JD006328, 2006.

Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons., New York. [online] Available from: [http://www.scirp.org/\(S\(351jmbntvnsjt1aadkposzje\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1345321](http://www.scirp.org/(S(351jmbntvnsjt1aadkposzje))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1345321) (Accessed 9 October 2017), 2006.

Senghor, H., Machu, É., Hourdin, F. and Gaye, A. T.: Seasonal cycle of desert aerosols in western Africa: analysis of the coastal transition with passive and active sensors, *Atmos Chem Phys*, 17(13), 8395–8410, doi:10.5194/acp-17-8395-2017, 2017.

Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrou, T., Müller, J.-F., Kuhn, U., Stefani, P. and Knorr, W.: Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years, *Atmos Chem Phys*, 14(17), 9317–9341, doi:10.5194/acp-14-9317-2014, 2014.

Slingo, A., Bharmal, N. A., Robinson, G. J., Settle, J. J., Allan, R. P., White, H. E., Lamb, P. J., Lélé, M. I., Turner, D. D., McFarlane, S., Kassianov, E., Barnard, J., Flynn, C. and Miller, M.: Overview of observations from the RADAGAST experiment in Niamey, Niger: Meteorology and thermodynamic variables, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 113(D13), D00E01, doi:10.1029/2008JD009909, 2008.

Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D. and Ngan, F.: NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 96(12), 2059–2077, doi:10.1175/BAMS-D-14-00110.1, 2015.

Stephens, G. L., Vane, D. G., Boain, R. J., Mace, G. G., Sassen, K., Wang, Z., Illingworth, A. J., O'Connor, E. J., Rossow, W. B., Durden, S. L., Miller, S. D., Austin, R. T., Benedetti, A., Mitrescu, C. and CloudSat Science Team, T.: The cloudsat mission and the a-train, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 83(12), 1771–1790, doi:10.1175/BAMS-83-12-1771, 2002.

Sumlin, B. J., Pandey, A., Walker, M. J., Pattison, R. S., Williams, B. J. and Chakrabarty, R. K.: Atmospheric Photooxidation Diminishes Light Absorption by Primary Brown Carbon Aerosol from Biomass Burning, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, doi:10.1021/acs.estlett.7b00393, 2017.

Sun, C., Lee, B. P., Huang, D., Jie Li, Y., Schurman, M. I., Louie, P. K. K., Luk, C. and Chan, C. K.: Continuous measurements at the urban roadside in an Asian megacity by Aerosol Chemical

Speciation Monitor (ACSM): particulate matter characteristics during fall and winter seasons in Hong Kong, *Atmos Chem Phys*, 16(3), 1713–1728, doi:10.5194/acp-16-1713-2016, 2016.

Sun, Y., Wang, Z., Dong, H., Yang, T., Li, J., Pan, X., Chen, P. and Jayne, J. T.: Characterization of summer organic and inorganic aerosols in Beijing, China with an Aerosol Chemical Speciation Monitor, *Atmos. Environ.*, 51(0), 250–259, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.01.013, 2012.

Sun, Y. L., Wang, Z. F., Fu, P. Q., Yang, T., Jiang, Q., Dong, H. B., Li, J. and Jia, J. J.: Aerosol composition, sources and processes during wintertime in Beijing, China, *Atmospheric Chem. Phys.*, 13(9), 4577–4592, doi:10.5194/acp-13-4577-2013, 2013.

Takahama, S., Gilardoni, S. and Russell, L. M.: Single-particle oxidation state and morphology of atmospheric iron aerosols, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 113(D22), D22202, doi:10.1029/2008JD009810, 2008.

Takegawa, N., Miyakawa, T., Kondo, Y., Jimenez, J. L., Zhang, Q., Worsnop, D. R. and Fukuda, M.: Seasonal and diurnal variations of submicron organic aerosol in Tokyo observed using the Aerodyne aerosol mass spectrometer, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 111(D11), D11206, doi:10.1029/2005JD006515, 2006.

Tanré, D., Kaufman, Y. J., Herman, M. and Mattoo, S.: Remote sensing of aerosol properties over oceans using the MODIS/EOS spectral radiances, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 102(D14), 16971–16988, doi:10.1029/96jd03437, 1997.

Tanré, D., Haywood, J., Pelon, J., Léon, J. F., Chatenet, B., Formenti, P., Francis, P., Goloub, P., Highwood, E. J. and Myhre, G.: Measurement and modeling of the Saharan dust radiative impact: Overview of the Saharan Dust Experiment (SHADE), *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 108(D18), 8574, doi:10.1029/2002jd003273, 2003.

Tanré, D., Bréon, F. M., Deuzé, J. L., Dubovik, O., Ducos, F., François, P., Goloub, P., Herman, M., Lifermann, A. and Waquet, F.: Remote sensing of aerosols by using polarized, directional and spectral measurements within the A-Train: the PARASOL mission, *Atmos Meas Tech*, 4(7), 1383–1395, doi:10.5194/amt-4-1383-2011, 2011.

Tauler, R., Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Flight, R. M., Wentzell, P. D. and Hopke, P. K.: Comparison of the results obtained by four receptor modelling methods in aerosol source apportionment studies, *Atmos. Environ.*, 43(26), 3989–3997, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.05.018, 2009.

Thompson, J. E., Hayes, P. L., Jimenez, J. L., Adachi, K., Zhang, X., Liu, J., Weber, R. J. and Buseck, P. R.: Aerosol optical properties at Pasadena, CA during CalNex 2010, *Atmos. Environ.*, 55, 190–200, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.03.011, 2012.

Thorpe, A. and Harrison, R. M.: Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review, *Sci. Total Environ.*, 400(1), 270–282, doi:10.1016/j.scitotenv.2008.06.007, 2008.

Tiitta, P., Vakkari, V., Croteau, P., Beukes, J. P., van Zyl, P. G., Josipovic, M., Venter, A. D., Jaars, K., Pienaar, J. J., Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Kerminen, V. M., Kokkola, H., Kulmala, M., Laaksonen, A., Worsnop, D. R. and Laakso, L.: Chemical composition, main sources and temporal variability of PM<sub>1</sub> aerosols in southern African grassland, *Atmos Chem Phys*, 14(4), 1909–1927, doi:10.5194/acp-14-1909-2014, 2014.

Titos, G., Lyamani, H., Pandolfi, M., Alastuey, A. and Alados-Arboledas, L.: Identification of fine (PM<sub>1</sub>) and coarse (PM<sub>10-1</sub>) sources of particulate matter in an urban environment, *Atmos. Environ.*, 89(0), 593–602, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.03.001, 2015.

Toledano, C., Wiegner, M., Groß, S., Freudenthaler, V., Gasteiger, J., Müller, D., Müller, T., Schladitz, A., Weinzierl, B., Torres, B. and O’neill, N. T.: Optical properties of aerosol mixtures derived from sun-sky radiometry during SAMUM-2, *Tellus B*, 63(4), 635–648, doi:10.1111/j.1600-0889.2011.00573.x, 2011.

Topping, D., Coe, H., McFiggans, G., Burgess, R., Allan, J., Alfarra, M. R., Bower, K., Choularton, T. W., Decesari, S. and Facchini, M. C.: Aerosol chemical characteristics from sampling conducted on the Island of Jeju, Korea during ACE Asia, *Atmos. Environ.*, 38(14), 2111–2123, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.01.022, 2004.

Tue, N. M., Goto, A., Takahashi, S., Itai, T., Asante, K. A., Kunisue, T. and Tanabe, S.: Release of chlorinated, brominated and mixed halogenated dioxin-related compounds to soils from open burning of e-waste in Agbogboshie (Accra, Ghana), *J. Hazard. Mater.*, 302, 151–157, doi:10.1016/j.jhazmat.2015.09.062, 2016.

Ulevicius, V., Byčenkienė, S., Bozzetti, C., Vlachou, A., Plauškaitė, K., Mordas, G., Dudoitis, V., Abbaszade, G., Remeikis, V., Garbaras, A., Masalaite, A., Bles, J., Fröhlich, R., Dällenbach, K. R., Canonaco, F., Slowik, J. G., Dommen, J., Zimmermann, R., Schnelle-Kreis, J., Salazar, G. A., Agrios, K., Szidat, S., El Haddad, I. and Prévôt, A. S. H.: Fossil and non-fossil source contributions to atmospheric carbonaceous aerosols during extreme spring grassland fires in Eastern Europe, *Atmos Chem Phys*, 16(9), 5513–5529, doi:10.5194/acp-16-5513-2016, 2016.

Unga, F.: Investigation of atmospheric aerosol mixing state effect on measured and retrieved optical characteristics: an approach integrating individual particle analysis, remote sensing and numerical simulations, *Université de Lille Sciences et Technologies.*, 2017.

United Nations: World Population prospect. The 2017 revision, [online] Available from: <https://esa.un.org/unpd/wpp/>, 2017.

Vakkari, V., Kerminen, V.-M., Beukes, J. P., Tiitta, P., van Zyl, P. G., Josipovic, M., Venter, A. D., Jaars, K., Worsnop, D. R., Kulmala, M. and Laakso, L.: Rapid changes in biomass burning aerosols by atmospheric oxidation, *Geophys. Res. Lett.*, 41(7), 2014GL059396, doi:10.1002/2014GL059396, 2014.

Val, S., Lioussé, C., Doumbia, E. H. T., Galy-Lacaux, C., Cachier, H., Marchand, N., Badel, A., Gardrat, E., Sylvestre, A. and Baeza-Squiban, A.: Physico-chemical characterization of African urban aerosols (Bamako in Mali and Dakar in Senegal) and their toxic effects in human bronchial epithelial cells: description of a worrying situation, *Part Fibre Toxicol*, 10(10), doi:10.1186/1743-8977-10-10, 2013.

Valenzuela, A., Olmo, F. J., Lyamani, H., Antón, M., Titos, G., Cazorla, A. and Alados-Arboledas, L.: Aerosol scattering and absorption Angström exponents as indicators of dust and dust-free days over Granada (Spain), *Atmospheric Res.*, 154(0), 1–13, doi:10.1016/j.atmosres.2014.10.015, 2015.

Veselovskii, I., Goloub, P., Podvin, T., Bovchaliuk, V., Derimian, Y., Augustin, P., Fourmentin, M., Tanre, D., Korenskiy, M., Whiteman, D. N., Diallo, A., Ndiaye, T., Kolgotin, A. and Dubovik, O.: Retrieval of optical and physical properties of African dust from multiwavelength Raman lidar measurements during the SHADOW campaign in Senegal, *Atmos Chem Phys*, 16(11), 7013–7028, doi:10.5194/acp-16-7013-2016, 2016.

Vignati, E., Facchini, M. C., Rinaldi, M., Scannell, C., Ceburnis, D., Sciare, J., Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Dentener, F. and O'Dowd, C. D.: Global scale emission and distribution of sea-spray aerosol: Sea-salt and organic enrichment, *Atmos. Environ.*, 44(5), 670–677, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.11.013, 2010.

Von der Weiden, S.-L., Drewnick, F. and Borrmann, S.: Particle Loss Calculator – a new software tool for the assessment of the performance of aerosol inlet systems, *Atmos Meas Tech*, 2(2), 479–494, doi:10.5194/amt-2-479-2009, 2009.

Vries, W. de, Dobbertin, M. H., Solberg, S., Dobben, H. F. van and Schaub, M.: Impacts of acid deposition, ozone exposure and weather conditions on forest ecosystems in Europe: an overview, *Plant Soil*, 380(1–2), 1–45, doi:10.1007/s11104-014-2056-2, 2014.

Wang, Y. H., Liu, Z. R., Zhang, J. K., Hu, B., Ji, D. S., Yu, Y. C. and Wang, Y. S.: Aerosol physicochemical properties and implications for visibility during an intense haze episode during winter in Beijing, *Atmos Chem Phys*, 15(6), 3205–3215, doi:10.5194/acp-15-3205-2015, 2015.

Warner, J. X., Dickerson, R. R., Wei, Z., Strow, L. L., Wang, Y. and Liang, Q.: Increased atmospheric ammonia over the world's major agricultural areas detected from space, *Geophys. Res. Lett.*, 44(6), 2016GL072305, doi:10.1002/2016GL072305, 2017.

van der Werf, G. R., Randerson, J. T., Giglio, L., Collatz, G. J., Kasibhatla, P. S. and Arellano Jr., A. F.: Interannual variability in global biomass burning emissions from 1997 to 2004, *Atmos Chem Phys*, 6(11), 3423–3441, doi:10.5194/acp-6-3423-2006, 2006.

Whitby, K. T., Cantrell, B. K. and Kittelson, D. B.: Nuclei formation rates in a coal-fired power plant plume, *Atmospheric Environ.* 1967, 12(1), 313–321, doi:10.1016/0004-6981(78)90213-5, 1978.

WHO: Air quality guidelines: global update 2005: particulate matter, ozone, nitrogen dioxide, and sulfur dioxide, World Health Organization., 2006.

WHO: Health Effects of particulate matter. Policy implications for countries in eastern Europe, Caucasus and central Asia, [online] Available from: [http://www.euro.who.int/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0006/189051/Health-effects-of-particulate-matter-final-Eng.pdf](http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0006/189051/Health-effects-of-particulate-matter-final-Eng.pdf), 2013.

WHO: 7 million premature deaths annually linked to air pollution, Geneva, WHO [online] Available from: <http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/en/> (Accessed 21 October 2017), 2014.

Winker, D., Hostetler, C. and Hunt, W.: Caliop: the Calipso LIDAR, *Computer*, 2, G1, 2004.

Woodcock, A. H., Kientzler, C. F., Arons, A. B. and Blanchard, D. C.: Giant condensation nuclei from bursting bubbles, *Nature*, 172(4390), 1144–1145, 1953.

Wu, Y., Zhang, R., Pu, Y., Zhang, L., Ho, K. . and Fu, C.: Aerosol Optical Properties Observed at a Semi-Arid Rural Site in Northeastern China, *Aerosol Air Qual. Res.*, 12(4), 503–514, doi:10.4209/aaqr.2011.11.0202, 2012.

Xie, Y. S., Li, Z. Q., Zhang, Y. X., Zhang, Y., Li, D. H., Li, K. T., Xu, H., Zhang, Y., Wang, Y. Q., Chen, X. F., Schauer, J. J. and Bergin, M.: Estimation of atmospheric aerosol composition from ground-based remote sensing measurements of Sun-sky radiometer, *J. Geophys. Res. Atmospheres*, 122(1), 2016JD025839, doi:10.1002/2016JD025839, 2017.

Xu, X., Zhao, W., Zhang, Q., Wang, S., Fang, B., Chen, W., Venables, D. S., Wang, X., Pu, W., Wang, X., Gao, X. and Zhang, W.: Optical properties of atmospheric fine particles near Beijing during the HOPE-J3A campaign, *Atmos Chem Phys*, 16(10), 6421–6439, doi:10.5194/acp-16-6421-2016, 2016.

Yan, C., Zheng, M., Bosch, C., Andersson, A., Desyaterik, Y., Sullivan, A. P., Collett, J. L., Zhao, B., Wang, S., He, K. and Gustafsson, Ö.: Important fossil source contribution to brown carbon in Beijing during winter, *Sci. Rep.*, 7, srep43182, doi:10.1038/srep43182, 2017.

Yang, M., Howell, S. G., Zhuang, J. and Huebert, B. J.: Attribution of aerosol light absorption to black carbon, brown carbon, and dust in China – interpretations of atmospheric measurements during EAST-AIRE, *Atmospheric Chem. Phys.*, 9(6), 2035–2050, doi:10.5194/acp-9-2035-2009, 2009.

Yu, H., Wu, C., Wu, D. and Yu, J. Z.: Size distributions of elemental carbon and its contribution to light extinction in urban and rural locations in the pearl river delta region, China, *Atmos Chem Phys*, 10(11), 5107–5119, doi:10.5194/acp-10-5107-2010, 2010.

Zhang, Q., Jimenez, J. L., Worsnop, D. R. and Canagaratna, M.: A Case Study of Urban Particle Acidity and Its Influence on Secondary Organic Aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 41(9), 3213–3219, doi:10.1021/es061812j, 2007a.

Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Allan, J. D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M. R., Takami, A., Middlebrook, A. M., Sun, Y. L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P. F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J. T., Miyoshi, T., Shimojo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R. J., Rautiainen, J., Sun, J. Y., Zhang, Y. M. and Worsnop, D. R.: Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes, *Geophys. Res. Lett.*, 34(13), L13801, doi:10.1029/2007GL029979, 2007b.

Zhang, Y., Wang, X., Chen, H., Yang, X., Chen, J. and Allen, J. O.: Source apportionment of lead-containing aerosol particles in Shanghai using single particle mass spectrometry, *Chemosphere*, 74(4), 501–507, doi:10.1016/j.chemosphere.2008.10.004, 2009.

Zhou, Z., Dionisio, K. L., Verissimo, T. G., Kerr, A. S., Coull, B., Howie, S., Arku, R. E., Koutrakis, P., Spengler, J. D., Fornace, K., Hughes, A. F., Vallarino, J., Agyei-Mensah, S. and Ezzati, M.: Chemical Characterization and Source Apportionment of Household Fine Particulate Matter in Rural, Peri-urban, and Urban West Africa, *Environ. Sci. Technol.*, 48(2), 1343–1351, doi:10.1021/es404185m, 2014.

Zieger, P., Weingartner, E., Henzing, J., Moerman, M., de Leeuw, G., Mikkilä, J., Ehn, M., Petäjä, T., Clémer, K., van Roozendaal, M., Yilmaz, S., Frieß, U., Irie, H., Wagner, T., Shaiganfar, R., Beirle, S., Apituley, A., Wilson, K. and Baltensperger, U.: Comparison of ambient aerosol extinction coefficients obtained from in-situ, MAX-DOAS and LIDAR measurements at Cabauw, *Atmos Chem Phys*, 11(6), 2603–2624, doi:10.5194/acp-11-2603-2011, 2011.

Zotter, P., Herich, H., Gysel, M., El-Haddad, I., Zhang, Y., Močnik, G., Hüglin, C., Baltensperger, U., Szidat, S. and Prévôt, A. S. H.: Evaluation of the absorption Ångström exponents for traffic and wood burning in the Aethalometer-based source apportionment using radiocarbon measurements of ambient aerosol, *Atmos Chem Phys*, 17(6), 4229–4249, doi:10.5194/acp-17-4229-2017, 2017.

# Liste des Figures

FIGURE 1.1. ÉVOLUTION DE 1850 A 2005 DE LA TEMPERATURE ANNUELLE MOYENNE A LA SURFACE DE LA TERRE PAR RAPPORT A LA TEMPERATURE MOYENNE DE LA PERIODE 1901-2000 PRISE COMME REFERENCE, MESUREE (COURBE NOIRE) ET CALCULEE PAR LES MODELES DU CNRM-CERFACS (TRAITS POINTILLES) ET DE L'IPSL (TRAITS PLEINS). LES COURBES BLEUES NE TIENNENT COMPTE QUE DES FORÇAGES NATURELS TANDIS QUE LES COURBES ORANGE TIENNENT COMPTE DES FORÇAGES NATURELS ET DES FORÇAGES ANTHROPIQUES. SOURCE : <a href="http://www.insu.cnrs.fr/environnement/climat-changement-climatique/les-resultats-les-temperatures">HTTP://WWW.INSU.CNRS.FR/ENVIRONNEMENT/CLIMAT-CHANGEMENT-CLIMATIQUE/LES-RESULTATS-LES-TEMPERATURES</a> . .....	1
FIGURE 1.2. COMPOSITION CHIMIQUE ANNUELLE DE LA FRACTION GROSSIERE DES PM (COARSE, PM <sub>2,5-10</sub> ) ET PM <sub>2,5</sub> DE 39 SITES EUROPEENS DE DIFFERENTES TYPOLOGIES (PUTAUD ET AL., 2010). LES SITES SONT CLASSES SELON LEUR POSITION GEOGRAPHIQUE (DE GAUCHE A DROITE : EUROPE DU NORD-OUEST, DU SUD ET CENTRALE). LE FOND COLORE INDIQUE SI LE SITE EST DE TYPOLOGIE « FOND RURAL » - VERT, « URBAIN » - JAUNE OU « PERI-URBAIN » - ROSE. ....	7
FIGURE 1.3. CONCENTRATIONS ET COMPOSITIONS CHIMIQUES DES AEROSOLS SUBMICRONIQUES MESURES PAR SPECTROMETRIE DE MASSE (ORGANIQUE : VERT ; SULFATE : ROUGE ; NITRATE : BLEU ; AMMONIUM : ORANGE ; ET CHLORURE : VIOLET) SUR DES SITES URBAINS (NOM EN BLEU), PERI-URBAINS (NOIR) ET RURAUX (VIOLET) (ZHANG ET AL., 2007B). ....	8
FIGURE 1.4. (A) SCHEMA DES PRINCIPAUX PROCESSUS REGISSANT LES POPULATIONS D'AEROSOLS ET TERMINOLOGIE EMPLOYEE POUR CHAQUE POPULATION SELON UNE DISTRIBUTION EN TAILLE VOLUMIQUE, ADAPTE DE OBERDÖRSTER ET AL. (2005) AVEC UF POUR ULTRAFINE. (B) DISTRIBUTIONS THEORIQUES EN NOMBRE, SURFACE ET VOLUME GENERALEMENT RENCONTREES POUR DES AEROSOLS DE SITES RURAUX, ADAPTE DE SEINFELD AND PANDIS (2006). ....	10
FIGURE 1.5. MOYENNES DES PROPRIETES OPTIQUES ET DISTRIBUTIONS EN TAILLE VOLUMIQUE DES DIFFERENTS TYPES D'AEROSOLS TROPOSPHERIQUES RESTITUEES PAR LE RESEAU MONDIAL AERONET, LES AEROSOLS URBAIN/INDUSTRIEL, AEROSOLS DE FEUX DE BIOMASSE, ET LES POUSSIERES MINERALES SONT REPRESENTES POUR UN AOT (τ <sub>440</sub> ) DE 0,7, LES AEROSOLS OCEANIQUES POUR UN AOT DE 0,15, AVEC L'EXPOSANT D'ÅNGSTRÖM ESTIME A PARTIR DES AOT A 440 ET 870 NM. SOURCE : DUBOVIK ET AL. (2002). ....	13
FIGURE 1.6 (A) MOYENNES GLOBALES MENSUELLES DES AOT A 550 NM FOURNIES PAR LES MESURES SATELLITAIRES DU RADIOMETRE MODIS POUR LES MOIS DE NOVEMBRE 2015, DECEMBRE 2015, ET JANVIER 2016. MOYENNE SUR L'AFRIQUE DE NOV. 2015 A JAN. 2016 (B) DE L'AOT A 550 NM (MODIS), (C) DE L'AOT DES MD MODELISEE A 550 NM (MODELE MERRA-2) ET (D) DES CONCENTRATIONS DE MD (KG M <sup>-3</sup> ) MODELISEES EN SURFACE (MODELE MERRA-2). SOURCE : <a href="https://giovanni.sci.gsfc.nasa.gov/">HTTPS://GIOVANNI.SCI.GSFC.NASA.GOV/</a> .....	15
FIGURE 1.7 REPRESENTATION DES DIFFERENTS EFFETS RADIATIFS (A) DIRECT ET (B) INDIRECT, DES AEROSOLS, SOURCE : (IPCC, 2013). ....	18
FIGURE 2.1. (A) LOCALISATION ET DELIMITATIONS (EN ORANGE) DES VILLES DE DAKAR ET M'BOUR, (B) AVEC LES DIFFERENTES SOURCES DE COMBUSTIONS LOCALES RENCONTREES AUTOUR DE L'IRD (ETOILE ROUGE) : DECHARGES A CIEL OUVERT (CERCLE VERT), SITES DE FUMAGE DE POISSON (TRIANGLE BLEU), ET PORT DE M'BOUR (DIAMANT BLEU CLAIR). (C) PHOTOGRAPHIES (DE DROITE A GAUCHE) D'UNE COMBUSTION LENTE DE DECHETS DE LA DECHARGE A CIEL OUVERT DE GANDIGAL, COMBUSTION INTENSE DANS LA DECHARGE A CIEL OUVERT DE SALY DOUTE ET STAND DE FUMAGE DE POISSON (ETAPE DE SECHAGE) EN BANLIEUE DE M'BOUR. ....	30
FIGURE 2.2. SCHEMA DE FONCTIONNEMENT DE L'ACSM EXTRAIT DE NG ET AL. (2011B). ....	32
FIGURE 2.3. SERIES TEMPORELLES DE TEMPERATURE ET D'HUMIDITE RELATIVE MESUREES AU SOL PENDANT (A) LA POI-1 ET (B) LA POI-2 SHADOW. ....	43
FIGURE 2.4. GRAPHIQUES DE FREQUENCE DES VENTS (EN %) DURANT (A) LA POI-1, MARS-AVRIL ET MAI-JUIN ET (B) PAR TYPE DE JOURNEE : CONTINENTALE, BRISE DE MER ET MARINE. EQUIVALENT DURANT (C) LA POI-2, NOVEMBRE-DECEMBRE ET JANVIER ET (D) POUR LES DIRECTIONS DE VENTS EMPLOYEES POUR LA CLASSIFICATION PAR TYPE DE MASSES D'AIR (MA) CONTINENTALE ET MARINE. ....	45
FIGURE 2.5. PRINCIPE DE LA PMF APPLIQUEE AUX OM (CANONACO ET AL., 2013). ....	49
FIGURE 2.6. BOITES A MOUSTACHES DES SIGNAUX M/z 35 (GAUCHE), 36 (MILIEU) ET 60 (DROITE) EN AMPERE POUR LES 2 POI. POUR CHAQUE BOITE LA LIGNE DU HAUT REPRESENTE LE 75 <sup>E</sup> PERCENTILE, LA LIGNE DU BAS LE 25 <sup>E</sup> PERCENTILE, LA LIGNE DU MILIEU LE 50 <sup>E</sup> PERCENTILE (MEDIANE), LA MOUSTACHE DU HAUT LE 95 <sup>E</sup> PERCENTILE, ET LA MOUSTACHE DU BAS LE 5 <sup>E</sup> PERCENTILE. ....	51
FIGURE 2.7. DIAGRAMME DE DISPERSION DES CONCENTRATIONS EN FER (EN µG M <sup>-3</sup> ) OBTENUES AU MOYEN DE LA METHODE 1 AVEC APPLICATION DE ±10% SUR L'AAE DES MD EN COMPARAISON A LA VALEUR DE -4 ETABLI PAR FIALHO ET AL. (2006, 2014) ET UTILISEE DANS CETTE THESE. ....	55
FIGURE 2.8. SCHEMA DE LA METHODE 2 DEVELOPEE POUR DETERMINER LES CONCENTRATIONS EN FE, BC ET BrC A PARTIR DES MESURES D'ABSORPTION DURANT LA POI-2. ....	56
FIGURE 3.1. (A) SERIES TEMPORELLES MOYENNEES SUR 30 MINUTES DES NR-PM <sub>1</sub> , PM <sub>1</sub> ET PM <sub>10</sub> MESUREES DURANT LA POI-1, (B) DIAGRAMME DE DISPERSION DES PM <sub>1</sub> VS PM <sub>10</sub> ET (C) NR-PM <sub>1</sub> VS PM <sub>1</sub> MOYENNES SUR 2H POUR LES JOURS DE TYPE CONTINENTAL (GAUCHE), BRISE DE MER (MILIEU) ET MARIN (DROITE). ....	62
FIGURE 3.2. (A) SERIES TEMPORELLES (HAUT) DES CONCENTRATIONS EN FE ET PM <sub>10</sub> (EN µG M <sup>-3</sup> ) ET (BAS) DES CONCENTRATIONS EN BC ET DE M/z 57 (µG M <sup>-3</sup> ) MOYENNEES SUR 30 MINUTES ET (DROITE) DIAGRAMMES DE DISPERSION ASSOCIES AVEC LEURS REGRESSIONS LINEAIRES RESPECTIVES OU CELUI DU FE VS. PM <sub>10</sub> EST COLORE EN ROUGE POUR LES JOURS CONTINENTAUX, VERT POUR BRISE DE MER ET BLEU POUR MARINS. (B) BOITES A MOUSTACHES (DE GAUCHE A DROITE) DU BC, DU FE ET DU RATIO EN FE/(FE+UNACC.) SELON LES TYPES DE JOURS. ....	65
FIGURE 3.3. CONTRIBUTIONS MOYENNES DES (HAUT) NR-PM <sub>1</sub> , BC ET FE ET (BAS) DES PM <sub>1</sub> TOTAUX POUR LA POI-1, ET POUR LES JOURNEES DE TYPE CONTINENTAL, DE BRISE DE MER ET MARINE (AVEC LES CONCENTRATIONS MOYENNES EN µG M <sup>-3</sup> ENTRE PARENTHESES). ....	71

FIGURE 3.4. (A) PROFILS JOURNALIERS DES RAPPORTS DE BC/OM POUR LES JOURS CONTINENTAUX, BRISE DE MER, ET MARINS AVEC LES DIAGRAMMES DE DISPERSION DES CONCENTRATIONS (EN $\mu\text{G M}^{-3}$ ) EN BC ET OM POUR (B) LA POI-1, LES JOURNEES DE TYPE (C) CONTINENTAL, (D) BRISE DE MER ET (E) MARINE. ....	72
FIGURE 3.5. (A) DIAGRAMME DE DISPERSION ENTRE $\text{NH}_4$ MESURE ET PREDIT COLORE EN FONCTION DE L'HUMIDITE RELATIVE ET (B) ROSE DE POLLUTION ASSOCIEE ; (C) RAPPORT $\text{NH}_{4,\text{MEAS}}/\text{NH}_{4,\text{PRED}}$ EN FONCTION DES CONCENTRATIONS EN $\text{SO}_4$ , $\text{NO}_3$ , OM ET CHL, OU LES DONNEES D'OM ET DE CHL SONT COLOREES SUIVANT LES CONCENTRATIONS EN BC. LES ELLIPSES ROUGES DELIMITENT LES POINTS SE DETACHANT NETTEMENT DU RATIO 1:1 QUI CORRESPOND A UNE NEUTRALISATION DES AEROSOLS. ....	73
FIGURE 3.6. SERIES TEMPORIELLES EMPILEES DES CONCENTRATIONS EN NR- $\text{PM}_{10}$ , Fe, BC ET INDETERMINE (UNACC.) A LA RESOLUTION DE 30 MINUTES (HAUT) ET JOURNALIERE (BAS) AVEC AJOUT DES CONCENTRATIONS JOURNALIERES TOTALES EN $\text{PM}_{10}$ . LES AIRES COLOREES CORRESPONDENT AUX TYPES DE JOURNEES AVEC EN ROUGE CLAIR LES JOURNEES CONTINENTALES, EN VERT LES JOURNEES DE BRISE DE MER, ET EN BLEU LES JOURNEES MARINES. ....	75
FIGURE 3.7. PROFILS JOURNALIERS DES CONCENTRATIONS EN (A) NR- $\text{PM}_{10}$ , (B) BC, Fe ET $\text{PM}_{10}$ , (C) VITESSES DE VENTS ET TEMPERATURES POUR (DE GAUCHE A DROITE) LES JOURS DE TYPES CONTINENTAUX (MEDIANES EN POINTILLES), BRISES DE MER, ET MARINS. (D) ROSES DE VENTS ASSOCIEES COLOREES EN FONCTION DE L'HEURE (UTC) AVEC LES VITESSES DE VENT (EN $\text{M S}^{-1}$ ) REPORTEES EN RAYON. ....	77
FIGURE 3.8. CLUSTERS REALISES A PARTIR DES RETRO-TRAJECTOIRES A 48H EFFECTUES AU MOYEN DU MODELE HYSPLIT POUR LES MASSES D'AIR EN SURFACE POUR (A) L'ENSEMBLE DE LA POI-1, LES JOURS (B) CONTINENTAUX, (C) DE BRISE DE MER, ET (D) MARINS. ....	80
FIGURE 3.9. SOLUTION PMF CONTRAINT A 5 FACTEURS INCLUANT LE PIC DE CHLORURE M/Z 36: (GAUCHE) PROFILS JOURNALIERS DES FACTEURS LCOA, COA, HOA (CORRESPONDANT AUX FACTEURS PRIMAIRES CONTRAINTS), MO-OOA, LO-OOA; (CENTRE) CYCLE JOURNALIERS CORRESPONDANT EN FONCTION DU TYPE DE JOUR (TRAIT PLEIN: MEDIANE; POINTILLES: MOYENNES); ET (DROITE) ROSES DE POLLUTION COLOREES PAR HEURE DE LA JOURNEE. (BAS) CONTRIBUTIONS MOYENNES DE LA FRACTION TOTALE EN ORGANIQUE POUR LA POI-1, ET POUR LES JOURS CONTINENTAUX, DE BRISES DE MER, ET MARINS. ....	83
FIGURE 3.10. GRAPHES NWR DES 5 FACTEURS PMF IDENTIFIES ET CARTES PSCF ASSOCIEES AUX FACTEURS PRESENTANT UNE ORIGINE REGIONALE. ....	87
FIGURE 3.11 (A) ROSES DE POLLUTION DES DIFFERENTES ESPECES IDENTIFIEES ET (B) GRAPHES NWR ET (C) CARTES PSCF ASSOCIES AUX ESPECES PRESENTANT UNE ORIGINE REGIONALE DURANT LA POI-1. ....	89
FIGURE 3.12 (A) SERIES TEMPORIELLES JOURNALIERES DES MESURES IN SITU EN SURFACE DE (HAUT) COEFFICIENTS DE DIFFUSION ET SAE ASSOCIES DANS LES $\text{PM}_{10}$ ET (BAS) COEFFICIENTS D'ABSORPTION ET AAE ASSOCIES DANS LES $\text{PM}_{10}$ , (B) PROFILS JOURNALIERS ASSOCIES AVEC EN POINTILLES LES PROFILS D'ABSORPTION CORRESPONDANT A LA PERIODE OU ONT EU LIEU LES MESURES DE DIFFUSION ET (C) GRAPHE NWR DES GRANDEURS EXTENSIVES AVEC DE GAUCHE A DROITE, LE COEFFICIENT D'EXTINCTION DANS LES $\text{PM}_{10}$ , LE COEFFICIENT D'ABSORPTION COÏNCIDANT AVEC LES MESURES DU COEFFICIENT DE DIFFUSION, ET LE COEFFICIENT D'ABSORPTION DANS LES $\text{PM}_{10}$ SUR L'ENSEMBLE DE LA POI-2. ....	93
FIGURE 3.13. PROFILS LIDAR MENSUELS MOYENS (TRAIT PLEIN) ET MEDIANS (POINTILLES) DES COEFFICIENTS D'EXTINCTIONS DES AEROSOLS EXPRIMES EN $\text{KM}^{-1}$ DE 0,3 A 6 KM D'ALTITUDE AU COURS DE LA POI-1 A LA LONGUEUR D'ONDE DE 532 NM. ....	95
FIGURE 3.14 (A) MOYENNES MENSUELLES, (B) PROFILS JOURNALIERS DES AOT TOTAL ET DU MODE FIN A 440 NM ET DE L'AE ENTRE 440 ET 675 NM MESURES A PARTIR DES DONNEES AERONET ET (C) MOYENNES JOURNALIERES DES AOT TOTAL ET DU MODE FIN A 440 NM ET DE L'AE ENTRE 440 ET 675 NM EN PLUS DE CELLES DES $\text{PM}_{10}$ ET $\text{PM}_{10}$ MESUREES EN SURFACE DURANT LA POI-1. ....	97
FIGURE 3.15. (A) MOYENNES MENSUELLES ET (B) HORAIRES DES DISTRIBUTIONS EN TAILLE VOLUMIQUES DES PARTICULES ET (C) MOYENNES MENSUELLES ET (D) HORAIRES DE LA DEPENDANCE SPECTRALE DU SSA MESUREE AU COURS DE LA POI-1 A PARTIR DES DONNEES AERONET. ....	99
FIGURE 4.1. (A) SERIES TEMPORIELLES MOYENNEES SUR 30 MINUTES DES NR- $\text{PM}_{10}$ , $\text{PM}_{10}$ AND $\text{PM}_{10}$ MESUREES DURANT LA POI-2, (B) DIAGRAMME DE DISPERSION DES $\text{PM}_{10}$ VS $\text{PM}_{10}$ ET (C) NR- $\text{PM}_{10}$ VS $\text{PM}_{10}$ MOYENNES SUR 30 MINUTES LORSQUE LE SITE SE TROUVE SOUS INFLUENCE DE MASSES D'AIR CONTINENTALES EN ROUGE ET MARINES EN BLEU. LES LIGNES EN POINTILLES REPRESENTENT LES RAPPORTS ENTRE LES DIFFERENTES VARIABLES. ....	105
FIGURE 4.2. (A) SERIES TEMPORIELLES (HAUT) DES CONCENTRATIONS EN Fe ET $\text{PM}_{10}$ (EN $\mu\text{G M}^{-3}$ ), (MILIEU) DES CONCENTRATIONS EN BC ET DU M/Z 57 (EN $\text{NG M}^{-3}$ ) ET (BAS) DES CONCENTRATIONS EN BrC ET DU M/Z 60 (EN $\text{NG M}^{-3}$ ) MOYENNES SUR 30 MINUTES ET (B) DIAGRAMMES DE DISPERSION ASSOCIES AVEC LEURS REGRESSIONS LINEAIRES RESPECTIVES SUR 30 MINUTES. (C) DIAGRAMMES DE DISPERSION DU FER AVEC LES $\text{MD}_{\text{PM}_{10}}$ , $\text{PM}_{10}$ ET $\text{PM}_{10}$ MOYENNES SUR 24H ET DES CONCENTRATIONS EN BC EN FONCTION DE BrC MOYENNES SUR 30 MINUTES. (D) BOITES A MOUSTACHES (DE GAUCHE A DROITE) DU Fe, BC, BrC ET DU RAPPORT EN $\text{Fe}/\text{MD}_{\text{PM}_{10}}$ SUR L'ENSEMBLE DE LA POI-2 ET EN FONCTION DES ORIGINES CONTINENTALE ET MARINES DES MASSES D'AIR (MA). ....	107
FIGURE 4.3. DIAGRAMMES DES CONTRIBUTIONS MOYENNES DES (A) NR- $\text{PM}_{10}$ , BC, BrC ET Fe ET (B) DES $\text{PM}_{10}$ TOTAUX POUR LA POI-2, ET LORSQUE LE SITE SE TROUVE SOUS INFLUENCE DE MASSES D'AIR (MA) CONTINENTALES OU MARINES (AVEC LES CONCENTRATIONS MOYENNES EN $\mu\text{G M}^{-3}$ ENTRE PARENTHESES). ....	110
FIGURE 4.4. PROFILS JOURNALIERS ET DIAGRAMME DE DISPERSION DES CONCENTRATIONS (EN $\mu\text{G M}^{-3}$ ) EN FONCTION DES MA CONTINENTALES ET MARINES POUR (GAUCHE) BC/OM ET (DROITE) BrC/OM. ....	111
FIGURE 4.5. (A) SERIES TEMPORIELLES DES CONCENTRATIONS DES ESPECES NR- $\text{PM}_{10}$ (BAS) ET DES R- $\text{PM}_{10}$ (HAUT) A LA RESOLUTION DE 30 MINUTES, LES LETTRES C CORRESPONDENT AUX JOURNEES CONTINENTALES DE LA POI-2. (B) SERIES TEMPORIELLES EMPILEES DES CONCENTRATIONS JOURNALIERES DES ESPECES NR- $\text{PM}_{10}$ , Fe, BC, BrC ET INDETERMINEES (UNACC.), LES AIRES COLOREES CORRESPONDENT AUX TYPES DE JOURNEES AVEC EN ROSE LES JOURNEES CONTINENTALES, EN VERT LES JOURNEES DE BRISES DE MER. ....	112

FIGURE 4.6. PROFILS JOURNALIERS DES CONCENTRATIONS MOYENNES (A) EN ESPECES NR-PM <sub>1</sub> , (B) BC, BrC, Fe ET PM <sub>10</sub> ; (C) DES VITESSES DE VENTS ET TEMPERATURES POUR (A GAUCHE) LES MA CONTINENTALES ET (A DROITE) LES MA MARINES. (D) ROSE DE VENTS DE LA POI-2 COLOREE EN FONCTION DE L'HEURE (UTC) AVEC EN RAYON LA VITESSE DU VENT (EN M S <sup>-1</sup> ) ET (E) FREQUENCES HORAIRES ABSOLUES DES SECTEURS DE VENTS SUR L'ENSEMBLE DE LA POI-2 (AVEC POUR CHAQUE HEURE LE NOMBRE DE MESURES VENTS). .....	114
FIGURE 4.7. CLUSTERS REALISES A PARTIR DES RETRO-TRAJECTOIRES A 48H CALCULEES AVEC LE MODELE HYSPLIT POUR LES MASSES D'AIR EN SURFACE POUR L'ENSEMBLE DE LA POI-2, NOVEMBRE ET DECEMBRE 2015 ET JANVIER 2016.....	118
FIGURE 4.8. SOLUTION PMF A 4 FACTEURS AVEC (A) PROFILS M/Z, (B) PROFILS JOURNALIERS (MEDIANE : TRAIT PLEIN, MOYENNE : POINTILLES) DES MA CONTINENTALES (ROUGE) ET MARINES (BLEU), (C) ROSES DE POLLUTIONS ASSOCIEES (COLOREES EN FONCTION DE L'HEURE) ET LES DIAGRAMMES EN SECTEURS SUR L'ENSEMBLE DE LA POI-2 ET SELON LES MA. ....	123
FIGURE 4.9. GRAPHES NWR DES 4 FACTEURS PMF IDENTIFIES ET CARTES PSCF ASSOCIEES AUX FACTEURS PRESENTANT UNE OU PLUSIEURS ORIGINES REGIONALES. ....	124
FIGURE 4.10. (A) ROSES DE POLLUTION, (B) GRAPHES NWR ET (C) CARTES PSCF DES ESPECES MEASUREES DURANT LA POI-2.....	126
FIGURE 4.11. (A) SERIES TEMPORELLES JOURNALIERES DES MESURES IN SITU (IS) EN SURFACE DE COEFFICIENTS D'EXTINCTION, DE DIFFUSION ET D'ABSORPTION DANS LES PM <sub>1</sub> AVEC LEURS AE RESPECTIFS, (B) PROFILS JOURNALIERS ASSOCIES AVEC EN POINTILLE LES PROFILS D'ABSORPTIONS CORRESPONDANT A LA PERIODE OU ONT EU LIEU LES MESURES DE DIFFUSION ET (C) GRAPHES NWR DES GRANDEURS EXTENSIVES. ....	128
FIGURE 4.12. DIAGRAMME DE DISPERSION DES AE D'ABSORPTION ET DE DIFFUSION (A LA RESOLUTION TEMPORELLE DE L'AE33) MESURES EN SURFACE DANS LES PM <sub>1</sub> , DURANT LA POI-2, ET COLORES EN FONCTION DE L'HEURE DE LA JOURNEE (ADAPTE DE LA CLASSIFICATION DE CAZORLA ET AL., 2013). ....	130
FIGURE 4.13. MOYENNES (A) MENSUELLES, (B) HORAIRES ET (C) JOURNALIERES DE LA DEPENDANCE SPECTRALE DES SSA MESURES EN SURFACE DANS LES PM <sub>1</sub> A 450, 525 ET 635 NM. ....	132
FIGURE 4.14. PROFILS LIDAR MENSUELS MOYENS (TRAIT PLEIN) ET MEDIANS (POINTILLES), DU COEFFICIENT D'EXTINCTION DES AEROSOLS, EXPRIME EN KM <sup>-1</sup> DE 0,3 A 6 KM D'ALTIUDE. ....	133
FIGURE 4.15. (A) MOYENNES MENSUELLES, (B) JOURNALIERES ET (C) PROFILS JOURNALIERS DE L'AOT TOTAL ET DE L'AOT DU MODE FIN A 440 NM ET DE L'AE ENTRE 440 ET 675 NM MESURES PAR LE PHOTOMETRE AU COURS DE LA POI-2 (ABSENCE DE MESURES DE L'AOT DU MODE FIN ENTRE LE 13 ET LE 28 NOVEMBRE 2015). ....	135
FIGURE 4.16. MOYENNES (A) MENSUELLES ET (B) HORAIRES DE LA DISTRIBUTION EN TAILLE VOLUMIQUE DES PARTICULES (AVEC MOYENNE HORAIRE DU RAPPORT V <sub>c</sub> /V <sub>f</sub> ) ; ET MOYENNES (C) MENSUELLES ET (D) HORAIRES DE LA DEPENDANCE SPECTRALE DU SSA DEDUIT DES MESURES PHOTOMETRIQUES AU COURS DE LA POI-2.....	137
FIGURE 4.17. SERIES TEMPORELLES DES (A) PM <sub>10</sub> , (B) PM <sub>1</sub> ET (C) NR-PM <sub>1</sub> POUR LES POI-1 (GAUCHE) ET POI-2 (DROITE) ET (MILIEU) BOITES A MOUSTACHES CORRESPONDANTES OU LE MARQUEUR ROND REPRESENTA LA MOYENNE ET L'ETOILE LA VALEUR MAXIMALE. ....	139
FIGURE 4.18. SERIES TEMPORELLES DES DIFFERENTS NR-PM <sub>1</sub> ET LACS POUR LES POI-1 (GAUCHE) ET POI-2 (DROITE) ET (MILIEU) BOITES A MOUSTACHES CORRESPONDANTES, OU LE MARQUEUR ROND REPRESENTA LA MOYENNE ET L'ETOILE LA VALEUR MAXIMALE. ....	142
FIGURE 4.19. (HAUT) DIAGRAMMES CIRCULAIRES MOYENS DES PM <sub>1</sub> TOTAUX POUR CHAQUE POI (CONCENTRATIONS MOYENNES COINCIDENTES ENTRE TEOM-FDMS ET ACSM+AE33). (MILIEU) HISTOGRAMMES DES CONCENTRATIONS DES ESPECES COMPOSANT LES PM <sub>1</sub> POUR LES DEUX POI, PAR MOIS. (BAS) HISTOGRAMMES EMPILEES DES COMPOSES SUBMICRONIQUES (SANS CONTOURS – ESPECES DETERMINEES ; AVEC CONTOURS NOIRS – COINCIDENTS AVEC PM <sub>1</sub> ) EN FONCTION DU TYPE DE JOURNEE POUR LA POI-1 ET DU SECTEUR DE VENT POUR LA POI-2. LES CHIFFRES INDICUES DANS LES DIAGRAMMES CORRESPONDENT AUX NOMBRES DE DONNEES PRISES EN COMPTE DANS LES MOYENNES NON-COINCIDENTES ET COINCIDENTES AVEC LES MESURES PM <sub>1</sub> NECESSAIRES A LA DETERMINATION DE LA PART DE MATERIEL INDETERMINE. ....	143
FIGURE 4.20. GRAPHES NWR DES ESPECES NR-PM <sub>1</sub> , LACS, PM <sub>1</sub> ET PM <sub>10</sub> AINSI QUE DES FACTEURS PMF IDENTIFIES POUR LA (A) POI-1 ET (B) POI-2. ....	147
FIGURE 4.21. PROFILS MENSUELS MOYENS DES COEFFICIENTS D'EXTINCTION LIDAR (532 NM) MESURES AU COURS DE LA POI-1 (GAUCHE) ET DE LA POI-2 (DROITE). ....	152
FIGURE 4.22. MOYENNES MENSUELLES DE (A) L'AOT TOTALE ET FIN A 440 NM, ET DE L'AE, (B) DES DISTRIBUTIONS EN TAILLE VOLUMIQUE ET (C) DES DEPENDANCES SPECTRALES DU SSA POUR LA POI-1 (A GAUCHE) ET POI-2 (A DROITE). ....	154
FIGURE 5.1. DIAGRAMMES DE DISPERSION DES COEFFICIENTS D'ABSORPTION (525 NM) MESURES IN SITU DANS LES PM <sub>1</sub> EN FONCTION DES CONCENTRATIONS EN BC, Fe ET OM MOYENNEES (A) SUR 24 H ET (B) SUR 30 MINUTES DURANT LA POI-1 ; ET EN FONCTION DES CONCENTRATIONS EN BC, BrC, Fe MOYENNEES (C) SUR 24 H COINCIDENTES AVEC LES MESURES DE DIFFUSION DANS LES PM <sub>1</sub> ET (D) CELLE DES MEMES ESPECES AINSI QUE DES OM ET NO <sub>3</sub> MOYENNEES SUR 30 MINUTES DURANT LA POI-2. ....	159
FIGURE 5.2. (A-C) DIAGRAMMES DE DISPERSION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION (525 NM) MESURES EN SURFACE DANS LES PM <sub>10</sub> DURANT LA POI-1 EN FONCTION (A) DES CONCENTRATIONS EN PM <sub>10</sub> ET FER MOYENNEES SUR 24 H, ET (B) DES CONCENTRATIONS EN PM <sub>10</sub> , PM <sub>1</sub> , (C) BC, Fe ET INDETERMINEES (UNACC.) MOYENNEES SUR 30 MINUTES. (D-F) DIAGRAMMES DE DISPERSION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION (525 NM) MESURES DANS LES PM <sub>1</sub> DURANT LA POI-2 EN FONCTION (D) DES CONCENTRATIONS EN FER ET NO <sub>3</sub> MOYENNEES SUR 24 H, ET (E) DES CONCENTRATIONS EN PM <sub>10</sub> , NR-PM <sub>1</sub> , (F) BC, Fe, BrC, OM ET NO <sub>3</sub> MOYENNEES SUR 30 MINUTES. ....	162

FIGURE 5.3. DIAGRAMMES DE DISPERSION DES COEFFICIENTS D'EXTINCTION (525 NM) MESURES IN SITU DANS LES $PM_{10}$ DURANT LA POI-2 EN FONCTION (A) DES CONCENTRATIONS EN Fe, BC, ET BrC POUR LES MOYENNES SUR 24 H ET (B) DES CONCENTRATIONS EN $PM_{10}$ , NR- $PM_{10}$ , (C) BC, BrC, Fe, OM ET $NO_3$ POUR LES MOYENNES SUR 30 MINUTES. ....	164
FIGURE 5.4. DIAGRAMME DE DISPERSION DES COEFFICIENTS D'EXTINCTION CALCULES A 525 NM EN FONCTION DES COEFFICIENTS D'EXTINCTION MESURES DANS LES $PM_{10}$ A 525 NM (A) AVEC LES VALEURS DE MEE DE LA 1 <sup>E</sup> E APPROCHE, (B) AVEC LES VALEURS DE MEE DE L'APPROCHE OPTIMISEE PAR RLM ET (C) APPROCHE RLM EN NE CONSIDERANT QUE LES MESURES ASSOCIEES A DES $SSA_{PM_{10}}^{IS}$ (450 NM) INFERIEURS A 0,8 (VOIR TABLEAU 5.2). ....	168
FIGURE 5.5. SERIES TEMPORELLES JOURNALIERES DES CONTRIBUTIONS RELATIVES ET ABSOLUES DES COMPOSES SUBMICRONIQUES AUX COEFFICIENTS D'EXTINCTION RECALCULES A 525 NM POUR (A) LA POI-1 ET (B) LA POI-2. POUR LA POI-2, LA SERIE TEMPORELLE DES COEFFICIENTS D'EXTINCTION MESURES IN SITU DANS LES $PM_{10}$ (525 NM) EST REPORTEE. ....	171
FIGURE 5.6. DIAGRAMMES DE DISPERSION DES MOYENNES JOURNALIERES DES COEFFICIENTS D'EXTINCTION DES AEROSOLS EN SUSPENSION (TSP, 532 NM) FOURNIS A 300 M PAR LE LIDAR CIMEL EN FONCTION (A) DES COEFFICIENTS D'EXTINCTION ESTIMES DANS LES $PM_{10}$ ET DE DIFFUSION (NON COÏNCIDENTES) MESURES DANS LES $PM_{10}$ POUR LA POI-1, (B) DES COEFFICIENTS D'EXTINCTION MESURES DANS LES $PM_{10}$ POUR LA POI-2. DIAGRAMMES DE DISPERSION DES MOYENNES SUR 30 MINUTES DES COEFFICIENTS D'EXTINCTION (TSP, 532 NM) FOURNIS A 300 M PAR LE LIDAR CIMEL EN FONCTION (C) DES COEFFICIENTS D'EXTINCTION ESTIMES DANS LES $PM_{10}$ ET DE DIFFUSION MESURES DANS LES $PM_{10}$ POUR LA POI-1 ET (D) DES COEFFICIENTS D'EXTINCTION MESURES DANS LES $PM_{10}$ POUR LA POI-2. ....	174
FIGURE 5.7. DIAGRAMMES DE DISPERSION DES MOYENNES DE COEFFICIENTS D'EXTINCTION (A 532 NM A UNE ALTITUDE DE 300 M DANS LES TSP) FOURNIS PAR LE LIDAR CIMEL EN FONCTION DES COEFFICIENTS D'EXTINCTION ESTIMES POUR LES NITRATES, SULFATES ET CHLORURE D'AMMONIUM POUR UNE RESOLUTION (A) JOURNALIERE ET (B) SUR 30 MINUTES DURANT LA POI-1 ; (C) JOURNALIERE ET (D) SUR 30 MINUTES DURANT LA POI-2. EN POI-1, LES POINTS SONT COLORES PAR TYPE DE JOURNEE : BLEU –MARINE, VERT – BRISE, ROUGE – CONTINENTALE. EN POI-2, LES POINTS SONT COLORES SELON LA VITESSE DES VENTS EN SURFACE. ....	176
FIGURE 5.8. DIAGRAMMES DE DISPERSION DES MOYENNES JOURNALIERES DU COEFFICIENT D'EXTINCTION (A 532 NM) MESUREE A UNE ALTITUDE DE 300M DANS LES TSP PAR LE LIDAR CIMEL EN FONCTION DES CONCENTRATIONS EN (A) $PM_{10}$ (AXE DU BAS) ET $PM_{10}$ (AXE DU HAUT). LES POINTS CLAIRS CORRESPONDENT AUX JOURNEES COÏNCIDENTES DE MESURES $PM_{10}$ ET $PM_{10}$ . (B) DIAGRAMME CORRESPONDANT POUR LES CONCENTRATIONS EN Fe (AXE DU BAS) ET EN ESPECES INDETERMINEES (AXE DU HAUT) DANS LES $PM_{10}$ , MESUREES DURANT LA POI-2. ....	178
FIGURE 5.9. PROFILS VERTICAUX DE COEFFICIENTS D'EXTINCTION MESURES A 532 NM PAR LE LIDAR CIMEL COÏNCIDENTS AVEC LES MESURES SOLAIRES DIRECTES MOYENNES AVANT ET APRES APPLICATION DES FILTRES (ET DEVIATIONS STANDARDS ASSOCIEES) POUR (A) LA POI-1 ET (B) LA POI-2 ET PROFILS EQUIVALENTS COÏNCIDENTS AVEC LES MESURES DE LUMINANCES DU CIEL POUR (C) LA POI-1 ET (D) LA POI-2. LA ZONE GRISEE DE 0 A 300 M CORRESPOND A LA ZONE AVEUGLE DU LIDAR. ....	179
FIGURE 5.10. DIAGRAMMES DE DISPERSION DES AOT TOTALE (500 NM) ET DES AOT DU MODE FIN (525 NM) EN FONCTION (A ET B) DES COEFFICIENTS D'EXTINCTION TOTAL CALCULES A 525 NM DANS LES $PM_{10}$ ET (C ET D) DES COEFFICIENTS D'EXTINCTION ATTRIBUES AUX SULFATES D'AMMONIUM ESTIMES A 525 NM DANS LES $PM_{10}$ EN SURFACE, (A, C) AU PAS DE TEMPS DES MESURES DE TYPE ID ET (B, D) EN MOYENNE A L'ECHELLE JOURNALIERE (AVEC LES ECARTS TYPES ASSOCIES A CHAQUE POINT POUR L'AOT TOTALE) POUR LA POI-1. ....	181
FIGURE 5.11. DIAGRAMMES DE DISPERSION DES MOYENNES JOURNALIERES DES (A) AOT TOTALES (500 NM) EN FONCTION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION ET D'EXTINCTION MESURES A 525 NM DANS LES $PM_{10}$ ; (B) AOT DU MODE FIN (EXTRAPOLEES A 525 NM) EN FONCTION DES COEFFICIENTS D'ABSORPTION ET D'EXTINCTION MESURES A 525 NM DANS LES $PM_{10}$ EN SURFACE POUR LA POI-2. ....	183
FIGURE 5.12. DIAGRAMMES DE DISPERSION (A) A LA RESOLUTION TEMPORELLE DES ID ET (B) A L'ECHELLE JOURNALIERE DES SSA DEDUITS DES MESURES PHOTOMETRIQUES INTEGREES VERTICALEMENT SUR LA COLONNE A 440 ET 675 NM DANS LES TSP EN FONCTION DES SSA DES AEROSOLS SUBMICRONIQUES MESURES EN SURFACE A 450 ET 635 NM DURANT LA POI-2. ....	185
FIGURE 5.13. DIAGRAMMES DE DISPERSION DES AOT TOTALES A 500 NM DANS LES TSP EN FONCTION DES CONCENTRATIONS EN $PM_{10}$ ET $PM_{10}$ MESUREES EN SURFACE AU PAS DE TEMPS DE 30 MINUTES POUR (A) LA POI-1 ET (B) LA POI-2. ....	186

# Liste des Tableaux

TABLEAU 1.1. FLUX APPROXIMATIFS D'ÉMISSIONS DES PRINCIPAUX TYPES D'AÉROSOLS PRIMAIRES ET DES PRECURSEURS D'AÉROSOLS SECONDAIRES EN Tg = $10^{12}$ G (MILLIONS DE TONNES) ET Gg = $10^9$ G (MILLIERS DE TONNES) PAR AN. C : CARBONE, S : SOUFRE, N : AZOTE. SOURCE : BOUCHER (2015). .....	6
TABLEAU 1.2. INSTRUMENTS ET PARAMETRES MESURES DURANT LES CAMPAGNES DEDIEES A L'ÉTUDE DES AÉROSOLS EN AFRIQUE DE L'OUEST. ....	25
TABLEAU 2.1. INSTRUMENTS ET PARAMETRES AÉROSOLS MESURES SUR LE SITE DE M'BOUR AU COURS DES CAMPAGNES SHADOW.....	30
TABLEAU 2.2. VALEURS DE CALIBRATIONS DES RF ET RIE (ET LES ECARTS TYPES ASSOCIES) EMPLOYEES POUR LES MESURES ACSM AU COURS DES POIS SHADOW.....	34
TABLEAU 2.3. PROPRIETES OPTIQUES INTENSIVES ET EXTENSIVES IN SITU DES AÉROSOLS DERIVEES DES MESURES DU NEPHELOMETRE ET DE L'AETHALOMETRE, INSPIREES D'ÉALO ET AL. (2016). ....	38
TABLEAU 2.4. PROPRIETES OPTIQUES INTENSIVES ET EXTENSIVES DES AÉROSOLS RESTITUEES A PARTIR DES MESURES PHOTOMETRIQUES. ....	40
TABLEAU 2.5. JEUX DE DONNEES DES DIFFERENTES GRANDEURS CHIMIQUES ET OPTIQUES MESUREES IN SITU AINSI QUE CELLES MESUREES A 300 M ET INTEGREES VERTICALEMENT SUR LA COLONNE AUX COURS DES DEUX POI SHADOW. ENTRE PARENTHESES : POURCENTAGE DE DONNEES INVALIDEES POUR LES INSTRUMENTS IN SITU. ....	42
TABLEAU 2.6. NOMBRE ET POURCENTAGE DE JOURS CLASSES SELON LES TYPES CONTINENTAL, BRISE DE MER ET MARIN SUR L'ENSEMBLE DE LA POI-1 ET POUR LES PERIODES DE MARS-AVRIL ET MAI-JUIN PRISES SEPAREMENT. NOMBRE DE JOURS ET POURCENTAGE DE DONNEES CLASSEES EN FONCTION DES ORIGINES CONTINENTALES ET MARINES DES MASSES D'AIR (MA) SUR L'ENSEMBLE DE LA POI-2 ET POUR LES PERIODES DE NOVEMBRE-DECEMBRE ET JANVIER. ....	47
TABLEAU 2.7. VALEURS D'AAE DES POUSSIERES DESERTIQUES (B) REPORTEES POUR DIFFERENTES CAMPAGNES DE TERRAIN EFFECTUEES AUTOUR DE LA REGION SAHARIENNE.....	54
TABLEAU 2.8. VALEURS MOYENNES D'AAE ET DES CONTRIBUTIONS DES MD, BC ET BrC OBTENUES POUR LES MODELISATIONS CONTRAINTEES AVEC DIFFERENTS PROFILS DE MD. ....	57
TABLEAU 3.1. COMPARAISON DU CONTENU EN FER (%) MESURE DANS DES ECHANTILLONS DE POUSSIERES SAHARIENNES ET DANS DES ECHANTILLONS DE SOLS. ....	66
TABLEAU 3.2. CONCENTRATIONS MOYENNES EN NR-PM <sub>1</sub> (EN $\mu\text{g m}^{-3}$ ) ET PM <sub>1</sub> – AVEC MAXIMUMS INDIQUES ENTRE PARENTHESES SI DISPONIBLES – ET CONTRIBUTIONS RESPECTIVES DES COMPOSES NR POUR NOTRE ETUDE ET CELLES MENEES DE PAR LE MONDE AVEC DES ACSM ET AMS.....	69
TABLEAU 4.1. VALEURS MEDIANES, MOYENNES ET MAXIMALES DES CONCENTRATIONS ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) DES DIFFERENTES ESPECES MESUREES EN SURFACE AU COURS DES DEUX POIS, AINSI QUE LE NOMBRE DE POINTS (N) ASSOCIES.....	140
TABLEAU 4.2. PRINCIPALES STATISTIQUES DES COEFFICIENTS D'ABSORPTION ET DE DIFFUSION A 525 NM (EN $\text{Mm}^{-1}$ ) ET AAE ET SAE ENTRE 450 ET 635 NM MESURES IN SITU DANS LES PM <sub>1</sub> POUR L'ABSORPTION ET DANS LES PM <sub>10</sub> POUR LA DIFFUSION LORS DE LA POI-1. LES MEMES PARAMETRES ONT ÉTÉ REPORTEES POUR LA POI-2. L'ENSEMBLE DES MESURES AYANT ÉTÉ EFFECTUEES DANS LES PM <sub>1</sub> DURANT LA POI-2, LES SSA ONT ÉGALEMENT PU ÊTRE CALCULÉS DE 450 A 635 NM. ....	149
TABLEAU 4.3. PRINCIPALES STATISTIQUES DES COEFFICIENTS D'EXTINCTION LIDAR A 525 NM (EN $\text{km}^{-1}$ ) POUR LES ALTITUDES DE 0,3 ET 3 KM AINSI QUE DES AOT TOTAL ET DU MODE FIN A 400 NM, DE L'AE ENTRE 440 ET 675 NM ET DES SSA DE 440 A 870 NM. ....	153
TABLEAU 5.1. VALEURS DES MEE ET MSE (EFFICACITES EN MASSE D'EXTINCTION ET DE DIFFUSION) A 525* ET 550 <sup>+</sup> NM DES PARTICULES DU MODE FIN PAR ESPECE, ISSUES DE LA LITTERATURE. ....	166
TABLEAU 5.2. VALEURS DES MEE (~525 NM) EMPLOYEES LORS DES DIFFERENTES APPROCHES BASEES SUR LA LITTERATURE ET OBTENUES PAR RLM APRES OPTIMISATION PAR RAPPORT A NOS MESURES IN SITU DE COEFFICIENTS D'EXTINCTION DANS LES PM <sub>1</sub> . LES ECARTS-TYPES DES VALEURS DE MEE ESTIMEES PAR RLM ET DES PENTES SONT ÉGALEMENT INDIQUES.....	168
TABLEAU 5.3. CONTRIBUTIONS JOURNALIERES ABSOLUES ET RELATIVES DES DIFFERENTES ESPECES AUX COEFFICIENTS D'EXTINCTION DANS LES PM <sub>1</sub> CALCULES POUR LES DEUX POI. LES DEUX DERNIERES COLONNES REPORTENT LES VALEURS DES COEFFICIENTS D'EXTINCTIONS JOURNALIERS CALCULES ET MESURES (EN POI-2 UNIQUEMENT).....	170