



CARBO-SOR

CARBOn within continental pollution plumes : SOurces and Reactivity

Programme PRIMEQUAL 2

Rapport de fin de contrat

Agnès Borbon (coordinatrice)
Marie Camredon, Bernard Aumont
Valérie Gros
Stéphane Sauvage, Vincent Michoud, Sébastien Dusanter
Christian Seigneur, Marc Bocquet

LISA, CNRS, IPSL
Université Paris Est Créteil et Paris Diderot
Faculté des Sciences et Techniques
61 avenue du Général de Gaulle
94010 CRETEIL cedex

Date : 15/09/2014

N° de contrat : 10-MRES-PRIMEQUAL-5-CVS-007- n°2100082986

Date de début de contrat : 10/06/2010

Date de fin de contrat : 09/06/2014

REMERCIEMENTS

Aux personnes suivantes qui ont contribué aux travaux présentés :

- Romain Berardo, Elisabeth Bon Nguyen, Flora Chambraud, Cécile Gaimoz, Aline Gratien, Sophie Oskanian, Sébastien Morales, Jean-Michel Polienor, Nabil Touati (LISA, Créteil) : mesure des COV oxygénés sur le terrain,
- Charbel Afif (Université Saint Joseph, Beyrouth, Liban): développement de la mesure IMPIOVOC, participation à la campagne de terrain,
- Guillaume Siour : extractions pour la modélisation OD,
- Nora Zannoni, Roland Sarda-Estève : mesure de la réactivité OH,
- Cerise Kalogridis, Bernard Bonsang : mesures et interprétation des COV biogéniques,
- Matthias Beekmann: coordination du WP2 de ChArMEx

A notre tuteur pour le suivi du projet:

- Christian George.

Aux organismes financeurs pour leur soutien au projet:

- PRIMEQUAL
- ANR
- ARMINES
- ADEME
- ChArMEx / MISTRALS
- CEA-CNRS
- EU-PIMMS

TABLE DES MATIERES

Résumé:	5
Note de synthèse destinée aux gestionnaires et utilisateurs publics	6
1 Contexte	10
1.1 Contexte scientifique	10
1.2 Contexte programmatique : ChArMEx	10
2 Objectifs	11
3 Méthodologie et enjeux associés	11
3.1 Généralités	11
3.2 Enjeux et contraintes	11
4 Développements méthodologiques	12
4.1 Modèle de suivi lagrangien du panache	12
4.1.1 Développement de scénarios environnementaux	12
4.1.1 Distribution des COVO et identification des familles majoritaires	15
4.2 Techniques instrumentales	17
4.2.1 Mesure de la réactivité totale par CRM	17
4.2.2 Mesure des COV oxygénés par IMPIOVOC	20
4.3 Modèle inverse	23
5 Campagne de terrain intensive ChArMEx	25
5.1 Site de mesure et instrumentation	25
5.2 Base de données pour le carbone organique gazeux	25
5.3 Analyse des évènements de transport de panaches de pollution	27
5.4 Ages photochimiques	28
5.4.1 A l'échelle locale : à partir des COV d'origine biogénique, indicateurs de processus d'oxydation locale	28
5.4.2 Aux échelles du transport longue distance	29
6 Variabilité et réactivité du carbone organique gazeux au site récepteur	31
6.1 Variabilité temporelle	31
6.1.1 Séries temporelles des concentrations	31
6.1.2 Profils diurnes moyens des concentrations	32
6.2 Réactivité OH	35
6.2.1 Variabilité temporelle de la réactivité totale	35
6.2.1 Estimation de la réactivité manquante	35
6.2.2 Hypothèses sur l'origine de la réactivité manquante	38
7 Sources du carbone organique gazeux	39
7.1 Sources primaires spatialisés pour les hydrocarbures	39

7.1.1	A partir de la modélisation inverse	39
7.1.2	A partir d'un modèle source-récepteur orienté	41
7.2	Sources primaires et secondaires du carbone organique gazeux.....	43
7.2.1	Analyses PMF.....	43
7.2.2	Analyse en Composantes Principales	47
8	Evolution du carbone organique gazeux dans le panache	48
9	Bilan et perspectives	51
9.1	Bilan.....	51
9.2	Lien CARBOSOR-ChArMEx-SAFMED	53
	Implications pratiques, recommandations, réalisations pratiques, valorisation	54
	Transfert vers les politiques publiques	54
	Partenariat mis en place, projeté, envisagé.....	54
	Références.....	54
	Valorisation.....	56
	Annexes.....	59

Résumé:

Le projet CARBO-SOR a comme objectifs (1) d'identifier et de quantifier les sources du carbone organique gazeux primaire et secondaire, (2) d'en évaluer la composition et l'évolution au cours de son transport (3) d'en évaluer les impacts atmosphériques. Pour atteindre ces objectifs, une étude de cas sur un site récepteur de fond au Cap Corse, intégré au dispositif expérimental des campagnes du programme ChArMEx, a été en particulier réalisée au cours de l'été 2013. Un modèle inverse a été d'abord développé pour l'estimation des émissions de 15 COV primaires majeurs à l'échelle de l'Europe. Ce modèle a permis de corriger *a posteriori* l'inventaire de référence (EMEP) en permettant d'améliorer les prévisions dans 80% des cas généralement. La mise en œuvre en parallèle de modèles statistiques source-récepteurs sur les données du Cap Corse a permis aussi de localiser d'autres zones sources potentielles (Italie du Sud, Espagne, Afrique du Nord) impactant le site de mesure et d'estimer cet impact sous la forme de carte de contributions de zones sources. Pour déterminer expérimentalement la composition chimique de la pollution secondaire, deux techniques de mesures complémentaires ont été par ailleurs adaptées et mises en œuvre avec succès sur le terrain au Cap Corse: (i) mesure en ligne de la réactivité totale vis-à-vis du radical hydroxyle OH (CRM) (ii) mesure off-line des COV oxygénés mono et polyfonctionnels par la technique IMPIOVOC. Enfin, un modèle de boîte de suivi lagrangien du panache a été conçu et permet de décrire l'évolution de la composition chimique du carbone organique gazeux sous différents scénarios environnementaux et d'en quantifier son impact. Ce modèle restitue raisonnablement les ordres de grandeurs de la réactivité de OH et des concentrations de l'aérosol organique aux échelles de temps du transport des masses d'air arrivant au Cap Corse (10h à 48h).

Note de synthèse destinée aux gestionnaires et utilisateurs
publics

CARBO-SOR: CARBOn within continental pollution plumes : **SO**urces and **R**eactivity

Programme PRIMEQUAL

Nom du responsable scientifique du projet :
Agnès Borbon

Noms des autres partenaires scientifiques bénéficiaires :
Marie Camredon, Bernard Aumont (LISA)
Christian Seigneur, Marc Bocquet et coll. (CEREA)
Valérie Gros et coll. (LSCE)
Stéphane Sauvage, Sébastien Dusanter et coll. (Mines Douai)

CONTEXTE GENERAL

Le projet CARBO-SOR s'inscrit dans la problématique des sources et du transport, loin des émissions, de la pollution carbonée organique principalement d'origine anthropique. Ce projet s'intègre aux différentes actions du programme ChArMEx avec comme domaine d'étude le bassin ouest méditerranéen.

SITUATION ET ENJEUX MOTIVANT LE PROJET

Le transport des polluants atmosphériques (Composés Organiques Volatils ou COV, oxydes d'azote ou NO_x, particules primaires) contribue à dégrader la qualité de l'air jusque dans des zones dites récepteurs, parfois très éloignées des sources de pollution. L'impact de ce transport dépend à la fois de la nature et de l'intensité des émissions primaires mais aussi des processus de transformation auxquels sont soumis les polluants au cours de leur transport atmosphérique. Les émissions de COV proviennent de sources anthropiques et biogéniques qui sont généralement bien identifiées. Cependant, de larges incertitudes sont souvent associées à la valeur de ces émissions, leur variabilité temporelle et leur composition chimique. Ces incertitudes s'ajoutent à celles liées aux processus qui transforment ces polluants primaires en espèces secondaires. L'ensemble de ces transformations chimiques conduit notamment à la formation d'une multitude de composés secondaires comme l'ozone mais aussi à la formation de l'aérosol organique secondaire (AOS), agent du forçage radiatif terrestre, et pour lequel les effets sur la santé et sur le climat sont encore incertains. Les impacts de cette pollution secondaire sont aujourd'hui difficilement quantifiables, les connaissances relatives à ses sources, sa composition et à son évolution au sein des masses d'air restant très parcellaires.

OBJECTIFS GENERAUX DU PROJET

L'objectif du projet CARBO-SOR est : (1) d'identifier et de quantifier les sources du carbone organique gazeux d'origine primaire et secondaire, (2) d'en évaluer la composition et l'évolution dans les panaches de pollution continentaux (3) d'en évaluer les impacts

atmosphériques. Pour atteindre ces objectifs, une étude de cas sur un site récepteur de fond, intégré au dispositif expérimental des campagnes du programme ChArMEx, a été en particulier réalisée.

QUELQUES ELEMENTS DE METHODOLOGIE (EVENTUELLEMENT DIFFICULTES RENCONTREES)

Le projet CARBO-SOR combine différentes approches, pour certaines nouvelles, et développées au cours du projet : techniques expérimentales, modélisation statistique et modélisation déterministe.

Un modèle inverse a été d'abord développé pour l'estimation des émissions de 15 COV primaires majeurs anthropiques et biogénique (isoprène) à l'échelle de l'Europe. Ce modèle vise à corriger *a posteriori* l'inventaire de référence (EMEP). Ce développement a combiné les mesures disponibles du réseau EMEP pour l'année 2005 et le modèle de chimie-transport Polair3D de la plateforme de modélisation Polyphemus dans une version réduite dite linéaire. Cette méthode pourrait être utilisée pour développer un inventaire européen corrigé en incluant également les données de COV obtenues au cours de la campagne ChArMEx dans laquelle s'inscrit le projet. Les retards importants du programme expérimental ChArMEx n'ont toutefois pas permis l'utilisation de ces données pour cela. La mise en œuvre en parallèle de modèles statistiques de type source-orienté sur les données de la campagne a permis cependant de localiser les zones sources potentielles impactant le site de mesure et d'estimer cet impact sous la forme de carte de contributions de zones sources.

Pour déterminer expérimentalement la composition chimique de la pollution secondaire, deux techniques de mesures complémentaires ont été par ailleurs adaptées et validées sur le terrain: (i) mesure en ligne de la réactivité totale vis-à-vis du radical hydroxyle OH, principal puits des COV dans l'atmosphère, et qui s'appuie sur la méthode comparative de mesure de la réactivité (ii) mesure off-line des COV oxygénés mono et polyfonctionnels par la technique IMPIOVOC qui associe un prélèvement gaz-liquide suivi d'une analyse en GC-MS. Ces deux techniques ont été mise en œuvre avec succès au cours de la campagne de mesure intensive du programme ChArMEx du 15 juillet au 5 août 2013. Elles faisaient partie d'un dispositif instrumental plus large permettant notamment de décrire la composition du carbone organique gazeux de manière la plus exhaustive possible. Pour la deuxième technique, un retard important dans l'analyse des échantillons n'a pas permis de finaliser l'identification et la quantification des composés dans le cadre du projet mais se poursuit dans le cadre plus large de ChArMEx.

Enfin, un modèle de suivi lagrangien du panache permettant de décrire l'évolution de la composition chimique du carbone organique gazeux et de quantifier son impact notamment sur la réactivité d'OH a été développé. Il consiste en un modèle de boîte 0D incluant une description explicite, c'est-à-dire exhaustive, de la chimie en phase gazeuse du carbone organique gazeux (3.10^6 réactions) à partir des émissions de 183 précurseurs primaires pour, notamment, deux scénarios continental et de panache, chimiquement représentatifs de la troposphère continentale.

RESULTATS OBTENUS

- **Du point de vue de la composition du carbone organique gazeux et de sa réactivité :**

Les mesures réalisées au Cap Corse au cours de la campagne ChArMEx ont permis d'établir une base de données unique, extrêmement détaillée et complexe pour le carbone organique

gazeux. Elles ont montré d'une part les très faibles niveaux de concentrations rencontrés pour les COV d'origine anthropique (quelques ppt) et les niveaux significatifs des COV d'origine biogénique qui sont émis localement (jusqu'à 1200 ppt pour l'isoprène). La distribution du carbone organique gazeux est d'autre part dominée par les COV oxygénés qui expliquent en moyenne 69% de la distribution en volume. Enfin, la réactivité totale mesurée est basse (5 sec^{-1} en moyenne) et en accord avec les faibles niveaux de concentrations mais présente une variabilité temporelle importante (maximum : 15 sec^{-1}).

Plusieurs indicateurs qualitatifs et quantitatifs ont été mis en place afin de qualifier les événements de transport longue distance selon les trois critères suivants: temps de transport moyen depuis la dernière contamination anthropique potentielle, origine des masses d'air, horloges photochimiques. La combinaison de ces différents indicateurs s'est avérée concluante et montre que les secteurs Nord-Est et Ouest dominant (20% et 30% respectivement) avec, pour ces derniers, des temps de transport supérieurs à 1,5 jour associés aux âges photochimiques les plus élevés et caractéristiques de sites de fond très reculés.

L'analyse des variations des concentrations de l'ensemble des COV, de la réactivité mesurée et de la réactivité manquante, c'est-à-dire non expliquée par les COV actuellement identifiés et quantifiés, n'a pas mis en évidence de relation systématique entre l'origine des masses d'air et les niveaux et la composition du carbone organique gazeux. En particulier, un cycle diurne similaire et une réactivité plus importante au cours des journées associées à des températures élevées et à de forts niveaux de COV biogénique suggèrent que les émissions biogéniques locales de COV sont un des principaux paramètres contrôlant les niveaux et la variabilité de la réactivité de OH pendant la campagne au Cap Corse, expliquant en moyenne 50% de la réactivité calculée. Toutefois, le fait d'observer une réactivité manquante plus importante pendant une période où les masses d'air proviennent de l'Ouest, avec un temps de transport de 36-48h, suggère l'impact de composés secondaires fonctionnalisés et réactifs (fonctions oxygénées) mais non encore identifiés et quantifiés ; la présence possible mais non détectée d'autres monoterpènes ne peut d'ailleurs expliquer cette différence. Cette hypothèse est en accord avec d'autres études sur la réactivité manquante en site reculé.

Les observations réalisées pendant la campagne permettent de conforter qualitativement le modèle OD pour le scénario d'évolution de panache aux échelles de temps du transport des masses d'air arrivant au Cap Corse. Les principales familles de COV oxygénées attendues (carbonylés, hydroxylées et acides) sont présentes au Cap Corse et, parmi elles, on retrouve des espèces carbonées mono fonctionnalisées de faible poids moléculaire (acétone, butanone, PAN, acétaldéhyde) en concentrations importantes. Une augmentation des concentrations du carbone organique oxygéné simulé en phase gazeuse est observée après un transport de 10h, les COVO représentant alors 75% en masse du carbone organique total. La réactivité moyenne pour les scénarios estivaux est comprise entre 5 s^{-1} et 8 s^{-1} et la concentration en aérosol organique entre 5 et $10 \mu\text{g.m}^{-3}$. Ces valeurs sont cohérentes avec celles relevées au Cap Corse, même en s'affranchissant de la contribution des espèces biogéniques émises localement pour la réactivité mesurée.

- **Du point de vue des sources du carbone organique gazeux :**

La modélisation inverse a permis d'obtenir un inventaire corrigé des émissions pour 14 COV anthropiques et un COV biogénique (isoprène) et une distribution spatiale des flux corrigés de l'inventaire de référence EMEP. Une cartographie des sources du carbone organique gazeux primaire à l'échelle de l'Europe a ainsi été établie. Les simulations par le modèle de chimie transport POLair3D donnent de meilleurs résultats avec l'inventaire corrigé qu'avec l'inventaire original dans généralement plus de 80% des cas en comparant avec les observations issues des stations EMEP.

La mise en œuvre complémentaire ou combinée de modèles statistiques source-récepteur (Positive Matrix Factorization, Concentration Field, analyse factorielle) a permis de mettre en évidence l'impact, à l'échelle du transport longue distance, des sources d'émission primaires sur les concentrations mesurées au Cap Corse. Au-delà de la confirmation de la contribution de zones sources déjà reconnues par les inventaires y compris celui corrigé après la modélisation inverse (Italie du Nord et Europe de l'Est), l'influence du Nord Est de la Tunisie et du Nord Est de l'Espagne a pu être révélée grâce à l'utilisation d'un COV oxygéné, l'hexanal, comme traceur de la formation secondaire au cours du transport dans des masses d'air au-delà de 24h et dont l'impact serait minimisé avec seulement la prise en compte des composés primaires à cette échelle de temps.

IMPLICATIONS PRATIQUES, RECOMMANDATIONS, VALORISATION

Le projet CARBOSOR confirme l'intérêt et l'abondance des COV/COVO loin des zones d'émissions et la nécessité du maintien de leur mesure systématique sur le long terme, en particulier s'agissant des espèces oxygénées encore peu renseignées mais néanmoins abondantes et dominant la distribution du carbone organique gazeux. Leur observation et la compréhension de leur rôle clé dans les processus photochimiques intervenant pendant le transport restent essentielles pour l'amélioration et l'évaluation des modèles. Cette expérience a par ailleurs montré les difficultés et l'importance du déploiement nécessaire pour l'observation de ces espèces traces sur un site reculé. Enfin, le projet a montré la pertinence à renforcer les observations de fond sur le bassin ouest méditerranée.

En terme de valorisation, ces travaux ont fait l'objet de nombreuses communications orales (EGU, Workshop CHARMEX,..). Un premier article a été publié concernant la modélisation inverse à l'échelle européenne (Koohkan et al, 2012). D'autres articles sont en cours d'écriture traitant des développements métrologiques (ie. Dusanter et al., Michoud et al., Zanoni et al.) et de l'interprétation des données (ie. Kalogridis et al., Michoud et al., Zanoni et al.).

TRANSFERT POUR LES POLITIQUES PUBLIQUES

Le projet CARBO-SOR participe à une meilleure quantification des sources impactant la présence des COV en Europe, en particulier au Sud de l'Europe en apportant des éléments méthodologiques de caractérisation des sources primaires et secondaires avec pour la première fois la comparaison et la validation de deux méthodes complémentaires : la modélisation inverse et la modélisation statistique source récepteur qui sont toutes deux à visée opérationnelles et déjà utilisées en ce sens aux USA. Cette connaissance devrait permettre de mieux contraindre les émissions dans les modèles de chimie-transport. Par ailleurs, les résultats et l'expérience acquise sur la mise en œuvre de ces deux outils permettront d'évaluer les apports, les limites et la faisabilité de leur application dans la surveillance, l'évaluation et la gestion de la pollution longue distance.

PARTENARIATS MIS EN PLACE, PROJETS, ENVISAGES

Ce projet s'insère dans un plus vaste programme ChArMEX et les actions initiées dans le cadre de CARBO-SOR se poursuivront dans le cadre d'actions en cours comme SAFMED (ANR Blanc 2012-2016 ; coord. : K. Sartelet, CEREAs).

1 Contexte

1.1 Contexte scientifique

Il est désormais bien établi que le transport des polluants atmosphériques (Composés Organiques Volatils ou COV, oxydes d'azote ou NO_x, particules primaires) contribue à dégrader la qualité de l'air jusque dans des zones dites récepteurs, parfois très éloignées des sources de pollution. L'impact de ce transport dépendra à la fois de la nature et de l'intensité des émissions primaires mais aussi des processus physico-chimiques de transformation auxquels sont soumis les polluants au cours de leur transport atmosphérique. Les émissions de COV proviennent de sources anthropiques et biogéniques qui sont généralement bien identifiées. Cependant, de larges incertitudes sont souvent associées à la valeur de ces émissions, leur variabilité temporelle et leur spéciation chimique. Ces incertitudes des émissions sont reflétées dans les processus qui transforment ces polluants primaires en espèces secondaires. Ces processus de transformation chimiques incluent (i) des réactions photochimiques en phase gazeuse affectant principalement le système COV/NO_x/O_x et (ii) des processus de formation de nouvelles particules. L'ensemble de ces réactions conduit notamment à la formation d'une multitude de composés secondaires mais aussi à la formation de l'aérosol organique secondaire (AOS), agent du forçage radiatif terrestre, et pour lesquels les effets direct et indirect sur la santé et sur le climat sont encore incertains. Au delà des problèmes de qualité de l'air, ces espèces secondaires participent au développement de panaches de pollution enrichies en ozone et en une multitude de composés organiques secondaires. Les modèles chimiques suggèrent que la fraction organique secondaire gazeuse, encore réactive et très fonctionnalisée, même plusieurs jours après l'émission (Aumont et al., 2005; Madronich, 2006), peut être transportée loin des régions sources affectant ainsi le bilan de l'ozone, des radicaux et la production d'AOS. La persistance de cette fraction organique secondaire réactive implique donc l'impact des zones d'émission intenses sur une chimie plus lointaine à plus grande échelle, qui est celle du transport longue distance. Mais l'impact des espèces secondaires formées lors du transport à longue distance est aujourd'hui difficilement quantifiable, les connaissances relatives à leurs sources, leur composition et à leur évolution au sein du panache restant très parcellaires (Goldstein, 2007 ; Heald et al., 2008 ; Legreid et al., 2008 ; Liu et al., 2009). Il apparaît donc indispensable de mieux connaître les déterminants de la pollution longue distance pour le carbone organique gazeux en terme de source et de réactivité.

1.2 Contexte programmatique : ChArMEx

Il est à noter que le projet CARBO-SOR s'inscrit pleinement dans les actions du Chantier Méditerranée initiées par l'INSU et, en particulier, le programme ChArMEx (coord. : F. Dulac, LSCE) qui vise à étudier la chimie en phase gazeuse et particulaire à l'échelle du bassin méditerranéen occidental. En effet, la région Méditerranée apparaît comme un terrain d'étude tout à fait approprié pour traiter la question des sources et de la réactivité du carbone organique gazeux, au cœur de CARBOSOR. Cette région est d'une part impactée par des sources diverses, naturelles (océaniques et biogéniques) et anthropiques (urbaines, industrielles, feux de forêt), émettrices de COV. D'autre part, le bassin est le siège d'épisodes de pollution photochimique intenses depuis l'Europe (Lelieveld et al., 2002). En effet, d'importantes zones urbaines s'étendent sur son pourtour (Marseille, Barcelone, Gênes, Alger...) et les feux de forêt estivaux sont fréquents. A l'interface entre trois continents, le bassin est enfin une zone de convergence de masses d'air d'origines variées, également chargées en aérosols (poussières désertiques d'Afrique, aérosols carbonés et inorganiques anthropiques et naturels) (Lelieveld et al., 2002). Dans ce même cadre, CARBOSOR est lié au projet SAFMED (ANR Blanc ; coord. : K. Sartelet, CERE) qui s'intéresse aux sources et à l'évolution de l'aérosol organique secondaire (AOS) sur le bassin. SAFMED s'appuie notamment

sur la caractérisation détaillée de la fraction organique particulaire ; CARBOSOR complètera cette base de données en décrivant de manière détaillée la composition de la composante organique gazeuse.

2 Objectifs

L'objectif du projet CARBO-SOR est : (1) d'identifier et de quantifier les sources du carbone organique gazeux primaire et secondaire, (2) d'en évaluer la composition et l'évolution dans les panaches de pollution continentaux (3) d'en évaluer les impacts sur le bilan des photooxydants et de l'AOS, ceci à partir d'observations dans des conditions atmosphériques réelles et à des échelles spatio-temporelles pertinentes vis à vis du transport longue distance. Ces objectifs s'inscrivent plus largement dans le cadre du programme ChArMEx.

Nous rappellerons d'abord la méthodologie en précisant les enjeux associés au projet (chapitre 3). Puis nous décrirons les différents développements méthodologiques (chapitre 4). Enfin, nous présenterons les résultats (chapitres 5 à 8). Nous terminerons par un bilan et des perspectives en lien direct avec ChArMEx (chapitre 9).

3 Méthodologie et enjeux associés

3.1 Généralités

La méthodologie proposée dans CARBOSOR est de type source récepteur et combine de nombreuses approches. Elle s'appuie sur des observations à la fois existantes, issues du réseau d'observations MERA/EMEP (<http://www.emep.int/>), complétées par une campagne d'observation intensive dans le cadre de ChArMEx (ciblée sur le carbone secondaire et sa fraction oxygénée), et de la modélisation : modélisation chimique OD, modélisation inverse et modélisation statistique source-récepteur.

3.2 Enjeux et contraintes

Un premier enjeu résidait dans le choix des espèces ou familles d'espèces indicatrices du devenir de la matière organique et candidates à la mesure. En effet, l'oxydation des COV conduit à un grand nombre de composés différents comme le montrent les résultats des modèles chimiques qui évaluent leur nombre à plusieurs dizaines de milliers (Laval-Szopa, 2003). Aussi, il est irréaliste de mener une spéciation exhaustive de la fraction organique secondaire sur le terrain. Une tentative a été d'identifier puis de sélectionner les produits d'oxydation représentatifs de l'évolution carbone organique secondaire et de son impact potentiel au travers de sa réactivité dans le panache.

Afin de tenir compte de la diversité des COV réactifs, il était important de déterminer expérimentalement une spéciation des COV focalisée sur la fraction organique secondaire. Pour cela, CARBO-SOR se proposait de caractériser cette fraction de manière aussi complète que possible grâce à la mise en œuvre de différentes techniques complémentaires déjà éprouvées ou à développer. Parmi les techniques à développer dans le cadre du projet, nous comptons la mesure des acides simples en C2-C4 par PTR-ToFMS et celles des COV oxygénés mono et polyfonctionnels par la technique IMPIOVOC (IMPigers for Oxygenated VOC). Comme il était toutefois impossible de mesurer tous les COV, la méthode expérimentale proposée par Sinha et al. (2008) a été également développée et optimisée pour mesurer le puits « total » de OH par la technique de réactivité comparative (CRM). Elle permet d'appréhender de manière indirecte la présence et l'abondance du carbone organique réactif en renseignant ses effets. Ces deux méthodes ont été mises en œuvre pour la première fois sur le terrain.

Un troisième enjeu résidait enfin dans la validation du modèle inverse et des modèles sources-récepteurs en vue de l'appliquer aux COV secondaires, en particulier oxygénés, issus de la campagne intensive. Pour cela, il était indispensable en amont de la campagne de terrain de procéder à cette validation, à partir d'observations disponibles de composés primaires issus de dispositif d'observations existants. Les bases de données MERA/EMEP apparaissaient complètement adaptées.

Par conséquent, il apparaît très clairement que le projet CARBO-SOR s'appuie, en amont, sur des développements méthodologiques importants relevant à la fois de l'instrumentation et de la modélisation. Au-delà de ces enjeux méthodologiques, CARBO-SOR était également soumis au calendrier de la campagne intensive ChArMEx. Cette dernière prévue initialement pour l'été 2012 a été reportée à l'été 2013 au cours du projet avec un certain nombre de conséquences sur les activités de modélisation. En conclusion, l'ensemble des enjeux et contraintes qui viennent d'être décrits ont été déterminant dans le déroulement du projet et la fourniture des livrables. Ces derniers seront rappelés en début de chapitre dans un encart grisé et discutés au regard de ces contraintes.

4 Développements méthodologiques

DL1.1: Identification de COV traceurs des processus d'oxydation par modélisation OD DL1.2: Mesure opérationnelle des COVO par la technique couplée AMOVOC/GC DL1.3: Mesure opérationnelle de la réactivité totale vis à vis de OH par la CRM DL1.4 : Développement de méthodologies de modélisation inverse pour les COV

4.1 Modèle de suivi lagrangien du panache

4.1.1 Développement de scénarios environnementaux

Afin d'identifier les familles de COV issus des processus d'oxydation gazeux, nous avons développé des scénarios environnementaux représentatifs de différentes conditions environnementales au cours du transport longue distance:

- un scénario « panache de Mexico ». Ce scénario a été développé pour étudier l'évolution d'une masse d'air ayant été soumise aux émissions de Mexico City et se déplaçant sur l'océan. Ce scénario est simulé pour représenter les conditions de la campagne MILAGRO (Mars 2006).
- un scénario « continental ». Ce scénario a été construit pour représenter l'état stationnaire journalier au-dessus d'une zone rurale en France. Il est simulé pour des conditions estivales et hivernales moyennes.
- un scénario « panache parisien ». Ce scénario a été construit pour représenter l'évolution d'une parcelle d'air suite à son passage au-dessus de la mégapole parisienne. Il est simulé pour des conditions estivales et hivernales moyennes.

Le panache de la mégapole de Mexico a été étudié dans le cadre d'une collaboration avec le National Center for Atmospheric Research (NCAR, Boulder, Colorado). Un modèle de boîte a ainsi été élaboré afin de suivre l'évolution des concentrations des composés organiques dans le centre urbain de Mexico (simulation eulérienne) puis lors du développement du panache (simulation lagrangienne). 40 hydrocarbures primaires (de C₂ à C₂₅) représentatifs des émissions par les activités anthropiques ont été sélectionnés. Le mécanisme détaillé d'oxydation en phase gazeuse de ces hydrocarbures a été conçu à l'aide du générateur de schéma chimique GECKO-A [Aumont et al., 2005] développé au LISA. Le schéma chimique ainsi généré comprend 1,1.10⁶ espèces et 6,0.10⁶ réactions. Ce schéma chimique a été implanté dans le modèle de boîte afin de décrire l'évolution temporelle des composés. Outre la chimie en phase gazeuse, le modèle prend également en compte la formation d'aérosols organiques secondaires (SOA) [Camredon et al., 2007], les émissions (simulation eulérienne)

et la dilution du panache (simulation lagrangienne). Le modèle et les paramétrisations utilisés sont décrits dans Lee-Taylor et al. [2011]. La comparaison avec les observations montre que le modèle restitue de façon satisfaisante les concentrations atmosphériques des principaux gaz (O_3 , NO_x , CO) ainsi que l'ordre de grandeur et le profil journalier des concentrations en aérosols [Lee Taylor et al., 2011]. Ce scénario constitue ainsi un cas d'étude validé. Nous avons donc utilisé ce scénario pour étudier l'évolution de la distribution des composés organiques gazeux et particulaires dans le panache de Mexico.

L'évolution journalière d'une masse d'air au-dessus d'une zone rurale en France et celle d'une parcelle d'air suite à son passage sur l'Île de France ont été étudiés dans le cadre de ce projet pour diversifier les conditions environnementales. Le modèle de boîte utilisé pour simuler le panache de Mexico a été étendu de façon à représenter les échanges verticaux entre la couche de mélange et la couche résiduelle. Le modèle développé est ainsi constitué de deux boîtes superposées. La boîte inférieure représente la couche de mélange. Elle est soumise aux émissions, au dépôt, à la chimie, à la dilution verticale et, pour le scénario « panache parisien », à la dilution horizontale. La boîte supérieure représente la couche résiduelle. Elle n'est soumise qu'à la chimie et à la dilution. Pour le scénario « continental », une boîte statique (modèle eulérien) est soumise aux émissions moyennes de la France jusqu'à atteindre l'état stationnaire journalier. Pour le scénario « panache parisien », la boîte représente une parcelle d'air transportée dans l'atmosphère sous l'action du vent (modèle lagrangien). Le scénario « panache parisien » est initialisé avec les concentrations du scénario « continental » à 6 h. La boîte est ensuite soumise aux émissions de l'Île de France pendant 14 h et ensuite aux émissions moyennes de la France jusqu'à la fin de la simulation. Enfin, dans le scénario « panache parisien », les boîtes sont diluées avec les concentrations journalières du scénario « continental ».

L'inventaire d'émissions anthropiques utilisé pour la France est l'inventaire construit par le TNO (Netherlands Organization for Applied Scientific Research) dans le cadre du projet MEGAPOLI. Les émissions anthropiques sur l'Île de France ont été estimées à l'aide de l'inventaire d'émissions réalisé par AIRPARIF. Ces inventaires d'émissions recensent les émissions de plusieurs grands secteurs d'activités anthropiques. Les émissions varient temporellement pour chaque secteur d'activité. Cette variation temporelle est représentée dans le modèle en appliquant à chaque secteur d'activité un profil mensuel, de jour de semaine ou de weekend et un profil horaire journalier tels que recommandés par GENEMIS (Generation and Evaluation of Emissions Data, <http://genemis.ier.unistuttgart.de/>). La spéciation des espèces organiques gazeuses et leur fraction massique dans la famille des COVNM ont été définies selon les recommandations du département de l'Environnement du Royaume-Uni [Passant, 2002]. Par ailleurs, les émissions des composés de faibles volatilités ($C_{12} - C_{32}$) ont été paramétrées sur la base de la distribution proposée par Robinson et al. [2007]. Les émissions biogéniques ont été estimées à l'aide de l'inventaire d'émissions fourni par MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature) [Guenther et al., 2006] pour les différentes régions de notre étude. Les variations journalières sont représentées dans le modèle en appliquant un facteur de correction qui dépend de la température pour les terpènes et de la température et du flux actinique (ensoleillement) pour l'isoprène [Bey et al., 2001]. Le modèle considère l'émission de 183 espèces biogéniques et anthropiques. Le schéma chimique de toutes les espèces émises a été généré par l'outil de modélisation GECKO-A [Aumont et al., 2005]. Le schéma chimique détaillé comprend environ $1,8 \cdot 10^5$ espèces et $1,0 \cdot 10^6$ réactions. Le modèle prend également en compte la formation d'aérosols organiques secondaires (SOA) [Camredon et al., 2007]. Le modèle de résistance de Wesely [1989] est utilisé pour représenter le dépôt sec de toutes les espèces organiques non radicalaires incluses dans le schéma chimique. Le dépôt dépend notamment des constantes de Henry. Ces dernières ont été calculées à l'aide de la méthode GROMHE [Raventos-Duran et al., 2010].

Pour l'aérosol, la vitesse de dépôt a été fixée à $0,1 \text{ cm.s}^{-1}$, valeur représentative pour des particules fines [e.g. Seinfeld et Pandis, 2006].

Les profils stationnaires journaliers des NOx et d'ozone simulés pour le scénario « continental » sous conditions estivales et hivernales sont reportés figure 1. Ces profils et concentrations journaliers de NOx et d'ozone simulés sont cohérents avec ceux observés dans les zones rurales, loin des sources intenses d'émissions [e.g. Finlayson-Pitts et Pitts, 2000 ; base de données AirBase : <http://acm.eionet.europa.eu/databases/airbase>]. Les évolutions et concentrations de NOx et d'ozone simulées pour le scénario « panache parisien » sous conditions estivales et hivernales sont reportées figure 2. Suite au passage sur l'Ile de France, les concentrations de NOx diminuent progressivement avec le vieillissement de la masse d'air pour retrouver les concentrations stationnaires simulées pour le scénario « continental ». Les résultats simulés pour ce « panache parisien » sont en bonne adéquation avec celles typiquement reportées en situation estivale et hivernale dans les milieux urbains et périurbains [e.g. Finlayson-Pitts et Pitts, 2000 ; base de données AirBase] et sur la région Parisienne en particulier [AIRPARIF, <http://www.airparif.asso.fr/>, base de données AirBase]. Nous avons donc utilisé ces scénarios pour étudier l'évolution de la distribution des composés organiques en situation continentale et dans un panache pollué en situations estivales et hivernales.

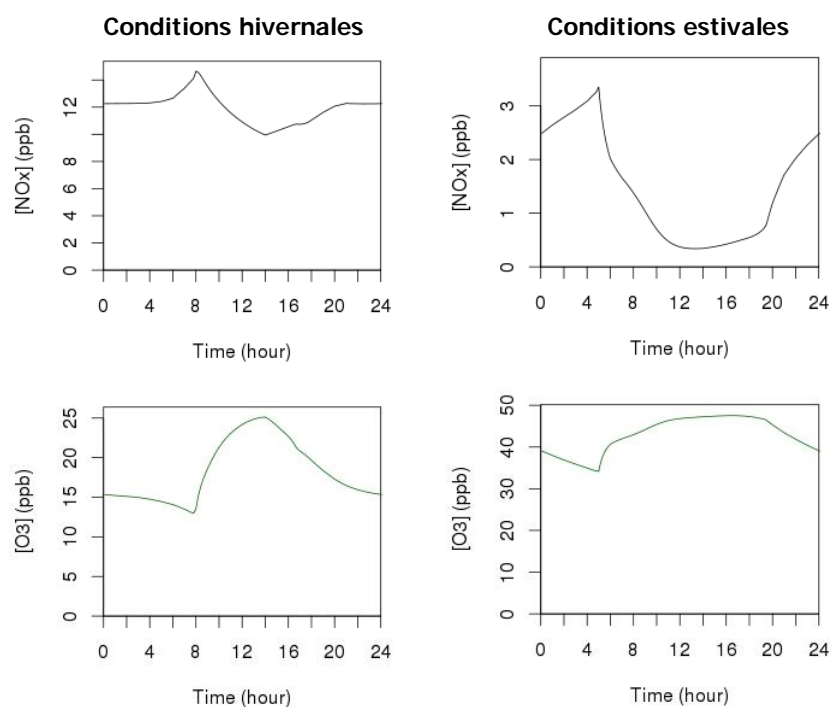


Figure 1 : Evolution des concentrations des NOx et de l'ozone dans le scénario « continental » sous conditions estivales et hivernales

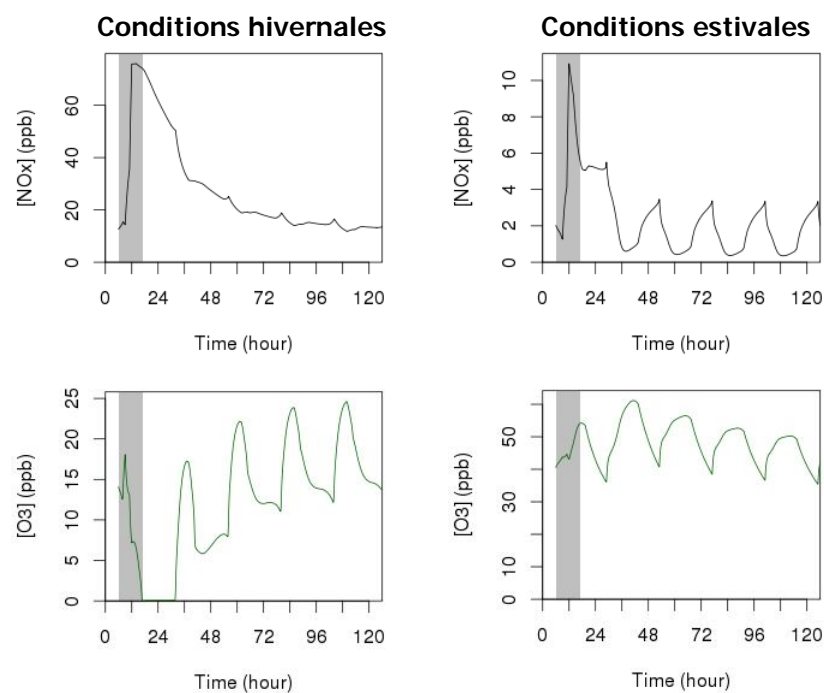


Figure 2 : Evolution des NOx et de l’ozone dans le scénario « panache parisien » sous conditions estivales et hivernales. La zone grisée représente le passage de la masse d’air sur l’Ile de France.

4.1.1 Distribution des COVO et identification des familles majoritaires

Nous avons étudié l’évolution de la distribution du carbone organique au sein des différents scénarios. L’oxydation génère un mélange organique complexe, du à la grande diversité d’espèces organiques secondaires formées au cours de l’oxydation gazeuse. La figure xx illustre cette complexité et présente en exemple la distribution du carbone organique en fonction de la volatilité et du degré d’oxydation des principales espèces organiques contribuant au bilan de masse dans le panache parisien en situation estivale. Plusieurs centaines d’espèces contribuent individuellement au bilan massique. Une large fraction des composés organiques simulés sont oxygénés, et comportent une fonction azotée.

Dans le cadre de ce projet, l’une des perspectives motivant l’utilisation d’un modèle explicite est l’identification d’espèces secondaires à identifier in situ. Face à la complexité du mélange organique simulé, la suggestion d’espèces candidates à mesurer afin de tracer l’évolution photochimique du panache s’avère particulièrement sujette à caution. Nous avons donc recherché les familles chimiques majoritaires dans les différents scénarios simulés afin de suggérer des familles d’espèces à identifier sur le terrain. Le tableau 1 présente la contribution des principales familles chimiques mono- et di-fonctionnelles au bilan de masse des COVO. Les résultats sont présentés après 2 jours d’évolution chimique du panache pour le scénario de « panache de Mexico » et les scénarios « panache parisien » et à midi dans les scénarios « continentaux ». Quel que soit le scénario environnemental considéré, les fonctions cétone, aldéhyde et peroxyacylnitrate dominant. Les espèces carbonées mono fonctionnalisées de faible poids moléculaire (acétone, butanone, PAN, acétaldéhyde) sont majoritaires.

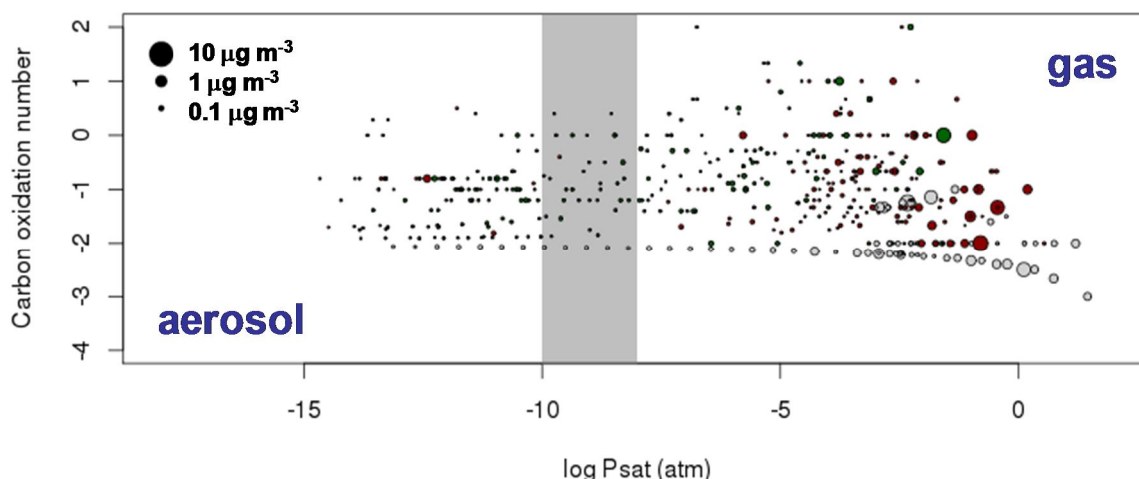


Figure 3 : Volatilité et degré d'oxydation des principaux contributeurs au bilan de masse des composés organiques dans le scénario « panache parisien » en situation estivale à midi. La concentration massique est proportionnelle au volume d'une bulle. Les bulles grises représentent les hydrocarbures, les bulles rouges les composés organiques oxygénés (non azoté) et les bulles vertes les espèces organiques azotées. Les espèces sont regroupées au sein d'une même bulle lorsque celles-ci sont des isomères de position de volatilité similaire. La zone grisée représente la gamme de volatilité pour laquelle les composés organiques se partagent significativement entre la phase gazeuse et la phase particulaire sous conditions atmosphériques.

Tableau 1 : Contribution des principales familles au bilan de masse des COVO pour les scénarios « panache de Mexico », « continental » et « panache parisien ».

Contribution	Continental		Panache parisien		Panache Mexico
	hiver	été	hiver	été	
<i>Espèces monofonctionnelles</i>					
Cétone	8,59%	7,30%	12,35%	11,77%	22,05%
Peroxy acyl nitrate	4,54%	16,02%	3,70%	15,32%	15,72%
Aldéhyde	11,92%	7,48%	10,12%	6,05%	9,50%
Nitrate	2,96%	1,28%	2,29%	1,46%	4,93%
Acide carboxylique	1,69%	1,63%	1,45%	1,92%	2,89%
Hydroperoxyde	0,05%	1,78%	0,01%	1,68%	6,30%
<i>Espèces di fonctionnelles</i>					
Hydroxy nitrate	4,02%	2,91%	3,35%	1,95%	1,29%
Keto-nitrate	1,64%	1,96%	0,82%	2,02%	1,53%
Hydroxy hydroperoxyde	0,01%	0,18%	0,00%	0,12%	0,55%
Hydroxy cétone	0,60%	0,20%	0,54%	0,17%	0,56%
Keto-hydroperoxyde	0,00%	0,33%	0,00%	0,43%	0,62%
Di-cétone	0,26%	0,57%	0,18%	0,61%	1,08%
Di-nitrate	0,12%	0,16%	0,06%	0,31%	0,18%
Nitrate aldehyde	0,08%	0,11%	0,07%	0,15%	0,27%

4.2 Techniques instrumentales

4.2.1 Mesure de la réactivité totale par CRM

- Principe :

La méthode utilisée pour la mesure de la réactivité atmosphérique avec les radicaux hydroxyles (mesure du « puits » de OH) est celle présentée par Sinha et al. (2008) et appelée méthode comparative de la réactivité (CRM). La réactivité 'totale' (en s^{-1}) est définie comme :

$$\text{Réactivité} = R = \sum_i k_{i(X+OH)} \cdot [X_i] \quad \text{Eq. (1)}$$

avec k_i , les constantes cinétiques de réaction, et $[X_i]$, la concentration de l'espèce réactive.

Cette méthode repose sur l'utilisation d'une petite cellule de réaction en verre, aussi appelée réacteur (Figure 4a). Dans un premier temps (Figure 4b) nous injectons dans ce réacteur une molécule 'traceur' (ici la molécule choisie est le pyrrole, C_4H_5N , qui n'est pas présente dans l'atmosphère réelle et dont la constante cinétique de réaction avec OH est connue). Sa concentration C_1 est enregistrée par un PTR-MS (spectromètre de masse avec réacteur à transfert de protons) connecté comme détecteur en sortie de cellule. Par la suite, des radicaux hydroxyles sont synthétiquement générés et introduits dans la cellule pour réagir avec les molécules de pyrrole. Une nouvelle concentration est établie, C_2 . La différence de ces deux concentrations représente la quantité initiale des radicaux hydroxyles produits et complètement titrés dans le réacteur. Dans un troisième temps, de l'air atmosphérique contenant des espèces chimiques réactives avec les radicaux hydroxyles est introduit dans la cellule. Ces espèces vont rentrer en compétition avec les molécules de pyrrole pour les radicaux OH disponibles, vont en consommer, et donc la quantité des radicaux disponibles pour la réaction avec la molécule traceur diminue. On remarque ainsi une augmentation de la concentration de molécule pyrrole dans la cellule, C_3 . Si le système est adéquatement calibré, la mesure de ces 3 concentrations, nous permet de quantifier la réactivité atmosphérique avec les radicaux hydroxyles selon :

$$R_{air} = \frac{(C_3 - C_2)}{(C_1 - C_2)} \cdot k_{pyrrole+OH} \cdot C_1 \quad \text{Eq. (2)}$$

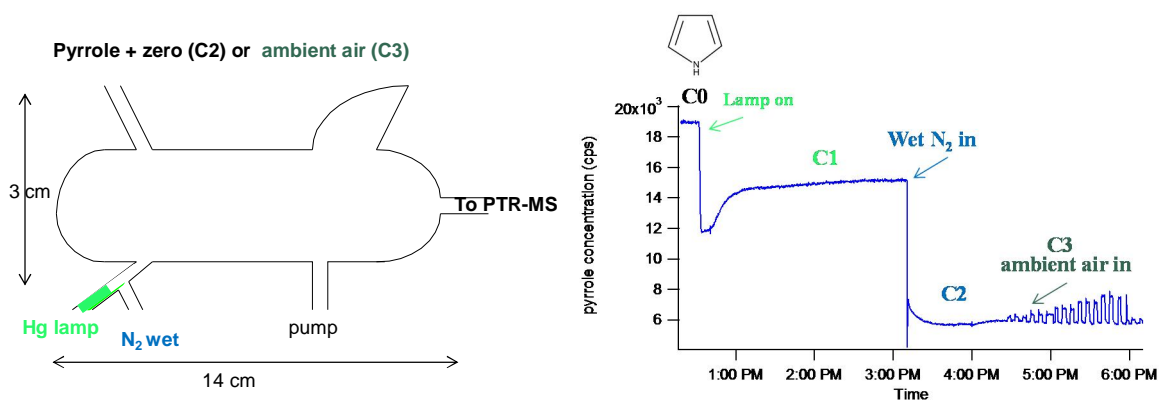


Figure 4 : a) Schéma du réacteur, b) Schéma du principe de la méthode

- Optimisations effectuées au laboratoire

Suite au premier déploiement du système LSCE sur la campagne MEGAPOLI (Dolgorouky et al., 2012), nous avons fait le constat de certains problèmes et nous avons cherché à améliorer le dispositif pour son utilisation sur la campagne Charmex/ CARBO-SOR. On citera ici les principaux points sur lesquels ont porté les améliorations :

- Pendant la campagne MEGAPOLI, le changement entre C2 et C3 se faisait manuellement, ce qui n'avait permis l'acquisition que de quelques C2 par jour et la nécessité d'interpoler ces valeurs, ce qui engendrait une incertitude supplémentaire. Dans le dispositif amélioré, l'utilisation d'électrovannes permet une séquence automatique de mesures alternatives de C2 et C3. Pour Charmex, il a été choisi de basculer toutes les 5 minutes entre les 2 modes (donc un point de mesure toutes les 10 minutes).
- La vérification des flux (importante pour le contrôle qualité du système) engendrait une perturbation du système (puisqu'il fallait déconnecter la voie correspondante) ; l'utilisation de « té avec débit de fuite » a permis de pallier à ce problème
- L'utilisation de « té de mélange » permettant un mélange plus homogène des flux (par exemple lorsque l'on injecte du propane –standard- dans de l'air synthétique).
- Le système a été mieux isolé thermiquement
- En déplaçant la position de la lampe et en ajustant les flux, la photolyse a été réduite (de 20% à moins de 5%)
- L'utilisation d'air atmosphérique traversant un catalyseur (qui retire les COV) a été utilisé à la place de l'air synthétique en bouteille pour la mesure du C2. Ce changement a eu l'avantage de diminuer fortement les différences d'humidité entre C2 et C3, qui engendraient des corrections significatives.

- Dispositif expérimental pendant ChArMEx :

Une vue simplifiée du dispositif CRM utilisée pendant la campagne CHARMEX est montrée en figure 5 . On notera par rapport au dispositif précédent (Dolgorouky et al., 2012) que la pompe a été placée en aval pour minimiser les risques de contamination. L'unité de calibration GCU a été utilisée pour obtenir un flux d'air « zéro » constant (air ambiant passant à travers un catalyseur). La longueur des lignes a été réduite au minimum et les lignes où circule le pyrrole ont été isolées thermiquement.

- Validation :

La campagne Charmex avait été programmée du 15 juillet au 8 Août 2013. Préalablement à cette campagne et sur le site du Cap Corse, nous avons effectué dès début juillet une intercomparaison avec le système CRM de l'Ecole des Mines de Douai (pendant la campagne, le PTRMS des Mines était utilisé pour les mesures atmosphériques de COV et seul le CRM du LSCE mesurait la réactivité atmosphérique). Les deux systèmes sont similaires mais néanmoins chacun étant « fait maison » (choix des matériaux, de la configuration précise du système...), il était important de vérifier la cohérence des mesures. Dans une première partie, chaque équipe a qualifié son système à partir de standards (dont la concentration donc la réactivité était connue). Une nouvelle approche (initiée par les Mines Douai, Dusanter et al., en préparation) pour corriger les données de l'écart au pseudo-ordre a été réalisée en établissant des courbes (basées sur des injections d'étalon) de correction du signal à partir des rapports pyrrole/OH mesurés. A noter qu'une nouvelle méthode pour déterminer précisément et rapidement la valeur du C1 a été initiée et testée pendant cette campagne, il s'agit de l'envoi d'une quantité de réactivité « saturante » (c'est-à-dire permettant de consommer tous les OH) qui permet au système d'atteindre rapidement la valeur C1 (pendant la campagne une faible quantité de méthane pur a été utilisée).

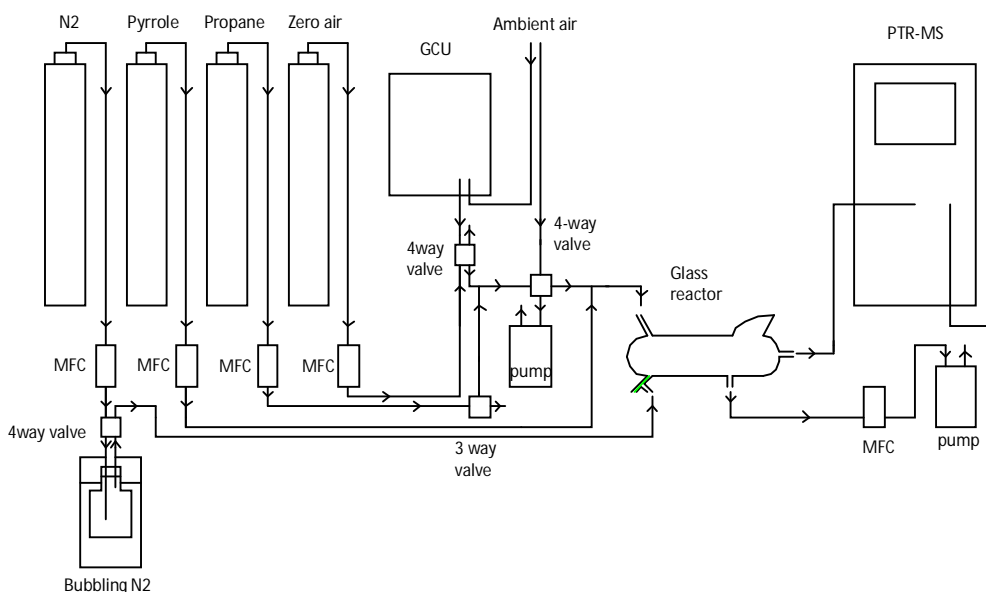


Figure 5 : Schéma simplifié du dispositif expérimental utilisé pendant la campagne Charmex

Dans une seconde partie les deux systèmes ont mesuré la réactivité atmosphérique sur site. Néanmoins, les niveaux mesurés étant très faibles (proches des limites de détection), il a été décidé de placer les lignes de prélèvement au niveau d'un buisson de romarin (sur lequel du stress a été appliqué –en touchant voire coupant les tiges) afin d'obtenir une large gamme de réactivité. Ces résultats sont présentés en figure 6.

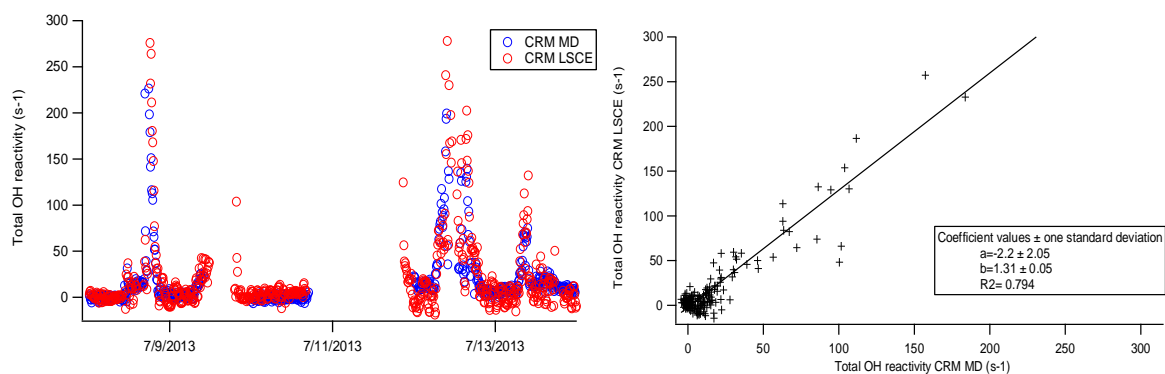


Figure 6 : Mesures CRM du LSCE (rouge) et des MD (bleu) pendant l'intercomparaison (tests d'émissions biogéniques). Corrélation des résultats des deux systèmes.

On observe une bonne co-variation des deux instruments qui montrent également une bonne corrélation ($R^2 = 0.79$). Une différence de 30% proche de l'incertitude des systèmes a été trouvée. Néanmoins, il faut noter que bien qu'ayant essayé que les mesures soient réalisées en même temps, la localisation différente des instruments (avec des longueurs de ligne différentes) n'a pas permis une simultanéité parfaite. La variabilité très forte des émissions biogéniques provoquées sous stress (augmentation brutale des niveaux, en quelques secondes) a également engendré une variabilité très importante de la réactivité et peut expliquer une différence de valeur absolue mesurée par les 2 systèmes (ceci est illustré par le fait qu'ôter un des points de mesure dans les hautes valeurs suffit déjà à porter la pente à 1.2 au lieu de 1.3). Même si il reste des éléments à optimiser sur chacun des systèmes, les

résultats de cette première intercomparaison nous ont semblé tout à fait satisfaisants et nous encourageant à continuer à améliorer ces dispositifs.

- Mesure de la réactivité atmosphérique pendant ChArMEx :

Le système ayant été qualifié pendant cette première phase d'intercomparaison, la réactivité atmosphérique était donc directement opérationnelle pour la campagne de mesure qui s'est déroulée sans grands problèmes techniques, si ce n'est la pénétration d'eau dans le système le 29 juillet (suite à de fortes pluies), système qu'il a donc fallu sécher et reconditionner, engendrant la perte de plusieurs heures de mesure. Des contrôles qualité réguliers (injection de propane, mesure du C1...) ont été réalisés tout au long de la campagne et les résultats sont présentés en section 6.2 de ce rapport.

4.2.2 Mesure des COV oxygénés par IMPIOVOC

- Principe :

La méthode utilisée pour la mesure des composés organiques oxygénés (COVO) est adaptée de celle développée par Lee et Zhou (1998). Elle consiste en un piégeage gaz-liquide, en solution aqueuse, des COVO atmosphériques, suivie d'une double dérivation par deux agents chimiques complémentaires: l'o-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)-hydroxylamine (PFBHA) et la bis-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide (BSTFA) et d'une extraction liquide-liquide, avant l'analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) des échantillons extraits en phase organique. Les schémas des réactions de dérivation à l'aide des deux réactifs utilisés sont fournis en annexe 1. L'avantage d'utiliser la PFBHA est la distinction possible qu'elle permet entre les composés α -dicarbonylés et les hydroxycarbonylés, qui sont des fonctions typiques portées par les produits d'oxydation des COV. Par ailleurs, cette méthode couplée à la GC-MS permet d'identifier et de quantifier sans ambiguïté la structure et la masse moléculaire des espèces recherchées sur la base de l'interprétation des spectres selon deux modes d'ionisation par impact électronique et chimique (CI), cette dernière étant non destructrice. Les familles chimiques visées sont les composés carbonylés, les alcools et les acides carboxyliques mono et polyfonctionnels. La concentration atmosphérique (C_{air}) d'un COVO donné s'exprime alors de la manière suivante :

$$C_{\text{air}} = \frac{C_{\text{liq}} \times V_{\text{liq}}}{V_{\text{air}} \times E_e \times E_d \times E_p^*} \quad \text{Eq. (3)}$$

où V_{liq} et C_{liq} sont respectivement le volume et la concentration en COVO en solution; V_{air} : volume d'air prélevé, E_e : efficacité extraction ; E_d efficacité de dérivation ; E_p^* efficacité de piégeage relative.

- Optimisations réalisées au laboratoire :

Les différents tests réalisés au laboratoire ont porté sur les différents termes de l'équation (3) pour une quarantaine de composés modèles mono et bifonctionnels appartenant aux différentes familles chimiques visées et disponibles commercialement. Les termes V_{air} et E_d sont connus ou fixés au préalable sur la base de la littérature. Le débit d'air est fixé à $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ pour un temps de prélèvement de 3h. L'efficacité de la réaction de dérivation (E_d) qui doit tendre vers 100% dépend des conditions de dérivation. Celles-ci sont connues et largement documentées dans la littérature. Les conditions suivantes ont été retenues après avoir été testées : 24h à l'obscurité à température ambiante pour PFBHA (Spaulding et al., 2002) ; 2h à 70°C + catalyseur (pyridine) pour BSTFA (El Hammad et al., 2013).

Optimisation des conditions analytiques : cette optimisation consiste à assurer la séparation chromatographique des COVO dérivés en GC-MS. Elle consiste notamment à la mise en place de deux programmes de température, l'un pour les carbonylés, l'autre pour les alcools et acides. Ces conditions sont présentées dans le tableau de l'annexe 1. La concentration est alors déterminée à partir de la droite d'étalonnage interne, établie pour chaque COVO modèle, grâce à l'injection en CG-MS de 7 solutions de concentrations en COVO connues et croissantes et représentatives des concentrations atmosphériques attendues (ppt équivalent). L'étalon interne est le tridécane qui est introduit dans la solution de piégeage après le prélèvement. Quelques exemples de droites d'étalonnage sont présentés sur la figure 7. Elles montrent la linéarité de la méthode avec des coefficients de détermination supérieurs à 0.98.

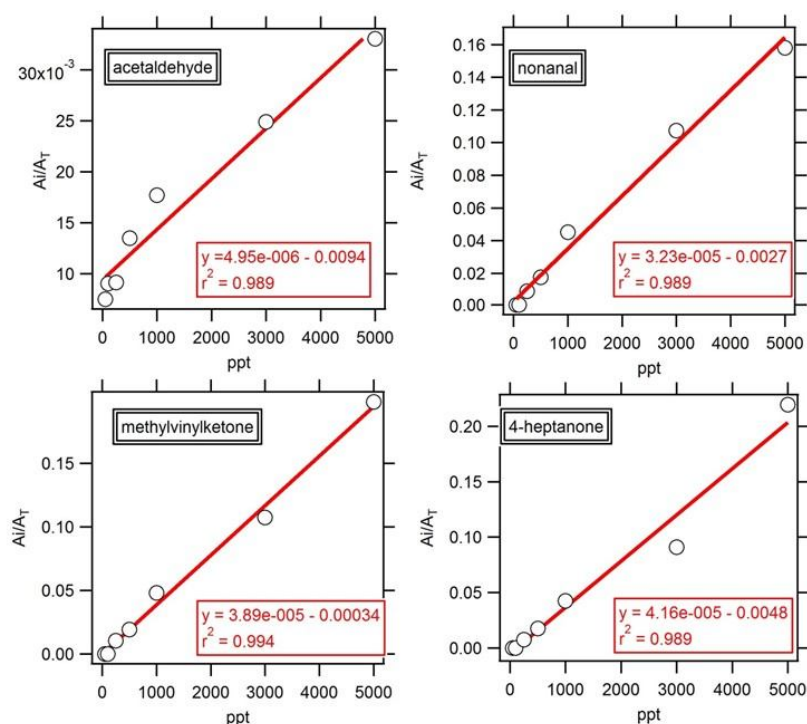


Figure 7 : Etude de la linéarité en étalonnage interne sur le terrain pendant la campagne ChArMEx

Optimisation de l'étape de prétraitement : le prétraitement doit permettre d'obtenir une efficacité d'extraction proche de 100%. Le solvant retenu sur la base d'études antérieures est le dichlorométhane (CH_2Cl_2). Le nombre d'extraction a été fixé à deux permettant une efficacité d'extraction généralement supérieure à 90%. Une fois l'extraction réalisée et afin d'augmenter la limite de détection de la méthode, une étape de pré-concentration sous flux d'azote gazeux (N_2 qualité 4.5) a été ajoutée avant l'injection en GC-MS afin d'abaisser la limite de détection d'un facteur 10 environ. La détermination de la concentration finale C_{liq} doit donc être corrigée des volumes intermédiaires des deux étapes de concentration de l'échantillon : extraction et pré-concentration.

Choix et réalisation des supports de prélèvement : le support de prélèvement doit avant tout permettre d'obtenir une efficacité de piégeage la plus grande possible, idéalement proche de 100%. Le préleveur AMOVOC développé au LISA (Bechara et al., 2008) utilisant des serpentins de verre comme support de piégeage a été d'abord testé au cours d'une campagne d'intercomparaison en chambre atmosphérique et sur le terrain, en environnement urbain. Nous avons montré au cours de ces différents tests que les serpentins de verre dans leur

configuration actuelle ne permettaient pas d'atteindre des limites de détection satisfaisantes pour des environnements de fond. Aussi nous nous sommes tournés vers l'alternative des barboteurs en verre qui ont montré par le passé des performances tout fait satisfaisantes, en augmentant en particulier la surface de contact avec les molécules de gaz, abaissant les limites de détection à des valeurs compatibles avec les teneurs attendues en atmosphère de fond ($<1 \text{ ng.m}^{-3}$ pour des COVO comme le méthylglyoxal, l'acroléine, le benzaldéhyde). L'efficacité de piégeage (E_p) qui doit tendre vers 100% dépend de différents paramètres: le temps de contact du gaz avec la solution qui lui-même dépend du débit et du temps de prélèvement, préalablement fixés et la température de prélèvement qui déterminera la valeur de la constante de Henry des composés, cette dernière augmentant quand la température diminue favorisant ainsi leur transfert en phase aqueuse. Le prélèvement a donc été réalisé à 0°C . L'augmentation de la surface de contact du gaz avec la solution s'est appuyée sur l'insertion de frittés à l'extrémité de la canne en verre du barboteur qui permettent d'obtenir des bulles de plus petites tailles et d'accroître la surface de contact. Finalement, des barboteurs avec frittés ont été conçus, une paire de barboteurs en série étant dédié à chaque prélèvement afin de déterminer l'efficacité de piégeage relative E_p^* (cf. équation 3).

Mise en œuvre du système de prélèvement : le système de prélèvement a été automatisé en vue de son déploiement sur le terrain (figure 8) et permettre des prélèvements en continu. Une pompe associée à un régulateur de débit massique est placée en aval du système de prélèvement afin d'éviter toute contamination. Il comprend 2 manifold en entrée et sortie permettant de distribuer l'air sur les différentes voies de prélèvements (6) fermées en leurs deux extrémités par deux électrovannes assurant leur isolation en absence de prélèvement. Une ligne de prélèvement chauffée à 60°C achemine l'air vers le manifold d'entrée. Manifold, électrovannes et ligne de prélèvement sont en téflon afin d'assurer l'inertie des matériaux au cours du prélèvement. Un chronorupteur programmable permet l'ouverture et la fermeture des vannes selon un temps déterminé (toutes les 3h). Chaque paire de barboteurs est placée sur une voie de prélèvement. Le corps bas du barboteurs dans le lequel est introduit la solution de piégeage est placé dans une enceinte réfrigérée à 0°C .

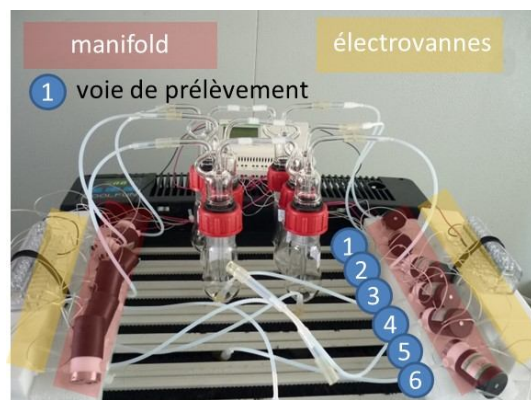

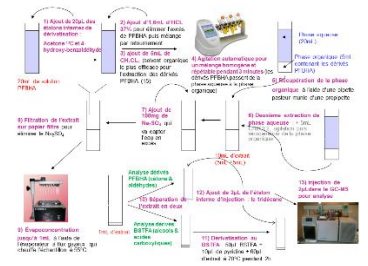



Figure 8 : Système de prélèvement des COVO automatisé et régulé pour le terrain

- Dispositif expérimental pendant ChArMEx :

Le dispositif de mesure des COVO pendant ChArMEx est résumé dans le tableau 2.

Tableau 2 : Chaîne de mesure des COVO et ses principales caractéristiques

Prélèvement	Pré-traitement	Analyse
		
<p>Ligne de prélèvement chauffée (60°C) 2 barboteurs en série A froid : 4°C Automatisé 6 voies de prélèvements Durée de prélèvement : 3h</p>	<p>Etalon interne (tridécane) 24h à l'obscurité Extraction liquide-liquide (x2) Pré-concentration sous balayage à l'azote</p>	<p>Analyse en GC-MS Injection liquide 2 mode d'ionisation : impact électronique et chimique</p>

4.3 Modèle inverse

Les émissions de composés organiques volatils (COV) non-méthaniques sont particulièrement incertaines en raison d'une part de facteurs d'émissions des COV totaux qui sont basés sur un nombre limité de mesures à la source et d'autre part de profils de spéciation chimique qui sont eux aussi basés sur un petit nombre de données expérimentales. L'existence de mesures des concentrations ambiantes de COV à différentes stations peut être utilisée en combinaison avec un modèle de chimie-transport (CTM) pour estimer les émissions de ces COV au moyen d'une modélisation inverse. Ici, les mesures disponibles du réseau EMEP pour l'année 2005 ont été utilisées pour effectuer de telles estimations des émissions de COV en Europe.

Le CTM utilisé est le modèle eulérien Polair3D (Sartelet et al., 2007) de la plate-forme de modélisation Polyphemus (Mallet et al., 2007). Le mécanisme cinétique de la chimie de la phase gazeuse utilisé est RACM2 (Kim et al., 2009 ; Goliff et al., 2013). Puisqu'un grand nombre de simulations est nécessaire pour effectuer la modélisation inverse il était souhaitable d'utiliser une version du CTM très efficace en temps de calcul. Par conséquent, une version linéaire du CTM a été développée. Dans cette version, les champs tri-dimensionnels et horaires des concentrations des oxydants de COV (c'est-à-dire OH, NO₃ et O₃) sont simulés lors d'une modélisation avec le CTM utilisant la chimie complète de RACM2 et stockés pour les simulations suivantes. Dans ces autres simulations, l'oxydation des COV est calculée avec les concentrations des oxydants stockées auparavant. L'hypothèse implicite qui est faite avec cette méthode est que les champs de concentrations d'oxydants ne sont pas modifiés de manière significative par la révision de l'inventaire d'émissions des COV suite à la modélisation inverse. Cette hypothèse est vérifiée a posteriori (voir la partie « résultats »).

Les COV considérés dans cette étude sont ceux dont les mesures sont disponibles à certaines stations EMEP. Quinze COV sont ainsi pris en compte dans cette étude (deux COV distincts, les meta- et para-xylènes, sont mesurés conjointement, mais traités séparément dans le CTM). Ils incluent six alcanes (éthane, propane, butanes et pentanes), deux alcènes (éthylène et propylène), un alcyne (l'acétylène), cinq composés aromatiques (benzène, toluène et xylènes) et un diène biogénique (l'isoprène). Des mesures de concentrations de COV sont

disponibles pour l'année 2005 à onze stations EMEP. Ces mesures sont effectuées plusieurs fois par jour et le nombre de concentrations mesurées disponibles varie de 936 pour l'isoprène à 1610 pour l'isopentane. Parmi ces quinze COV, cinq sont traités explicitement dans RACM2 (l'éthane, l'éthylène, l'acétylène, le benzène et l'isoprène). Les autres COV mesurés sont traités dans RACM2 à travers des molécules suppléantes. Par conséquent, il a été nécessaire d'ajouter leur oxydation et leurs processus de transport dans le CTM en parallèle des espèces chimiques de RACM2.

Une fois la modélisation inverse effectuée, un inventaire corrigé d'émissions de ces COV est obtenu. Des simulations sont alors effectuées avec l'inventaire original et avec cet inventaire corrigé pour l'année 2006 et les résultats de la modélisation sont comparés à des mesures des concentrations de COV disponibles aux onze stations utilisées pour la modélisation inverse de l'année 2005 (évaluation en mode prévision) et à une nouvelle station de mesure (évaluation croisée) afin de s'assurer objectivement que le nouvel inventaire mène à une meilleure performance du CTM (voir la partie « résultats »).

Trois méthodes différentes ont été utilisées pour la modélisation inverse. Dans tous les cas, une méthode variationnelle a été utilisée car elle permet d'obtenir de manière efficace une solution (le nouvel inventaire d'émissions) qui est distribuée spatialement. L'adjoint du CTM avec la chimie linéaire des COV a donc été développé (les détails sont donnés en annexe ; Koohkan et al., 2013). La première méthode (B1) fait l'hypothèse simplificatrice que les erreurs dans les mesures sont gaussiennes. Puisqu'il n'y a pas de limite à une distribution gaussienne, on peut obtenir une solution négative lors de la modélisation inverse, c'est-à-dire un flux d'émission négatif, donc un puits plutôt qu'une source (voir la partie « résultats »). La deuxième méthode (B2) impose la contrainte que la solution doit être positive et, par conséquent, aucun COV n'aura de flux d'émission négatif dans le nouvel inventaire ; les erreurs sont donc représentées par des fonctions gaussiennes tronquées. La troisième méthode (C) impose aussi cette contrainte de positivité, mais est plus rigoureuse que la méthode précédente, car l'estimation des hyperparamètres (les écarts-types des erreurs) est effectuée en supposant une probabilité gaussienne tronquée pour les flux alors que dans la méthode précédente, l'estimation de ces hyperparamètres était effectuée avec des distributions de flux gaussiennes classiques (ce qui mène alors à une légère incohérence). Les résultats seront présentés pour ces trois méthodes. Par ailleurs, les incertitudes associées aux émissions corrigées des COV ont été estimées par une méthode de Monte-Carlo.

L'hypothèse de la linéarité des réactions d'oxydation des COV qui a permis de stocker les concentrations d'oxydants et d'améliorer considérablement les temps de calcul du CTM doit être vérifiée. Par conséquent, une simulation a été effectuée avec le CTM original (donc, avec une chimie non linéaire) et l'inventaire d'émissions corrigé avec la méthode C. Les concentrations des oxydants (OH, NO₃ et O₃) sont très peu affectées par l'inventaire corrigé des émissions (différence moyenne de 1,5% pour OH et <<1% pour NO₃ et O₃) et l'hypothèse est donc validée.

Les résultats de la modélisation inverse pour les quinze COV sont présentés en Figure 9. Pour la méthode B1, les flux d'émissions corrigés peuvent être négatifs et c'est le cas pour l'isoprène. Si un tel flux mène à des résultats satisfaisants d'un point de vue mathématique, il n'a pas de signification physique et on s'intéresse donc plus particulièrement aux résultats des méthodes B2 et C. La méthode C mène à des corrections moindres que la méthode B2 ; cependant, les mêmes tendances sont obtenues avec ces deux méthodes. Il apparaît que l'inventaire original EMEP sous-estime de manière significative (environ d'un facteur deux) les masses totales émises de propane, d'acétylène, d'éthane et d'éthylène. Les corrections sur la masse totale émise d'isobutane et de propylène sont d'environ 30%. En revanche, les

corrections sur la masse totale émise sur l'Europe sont inférieures à 20% pour le n-butane, le n-pentane, l'isopentane, le toluène et les xylènes. Le cas de l'isoprène sera discuté en § 7.1.1.

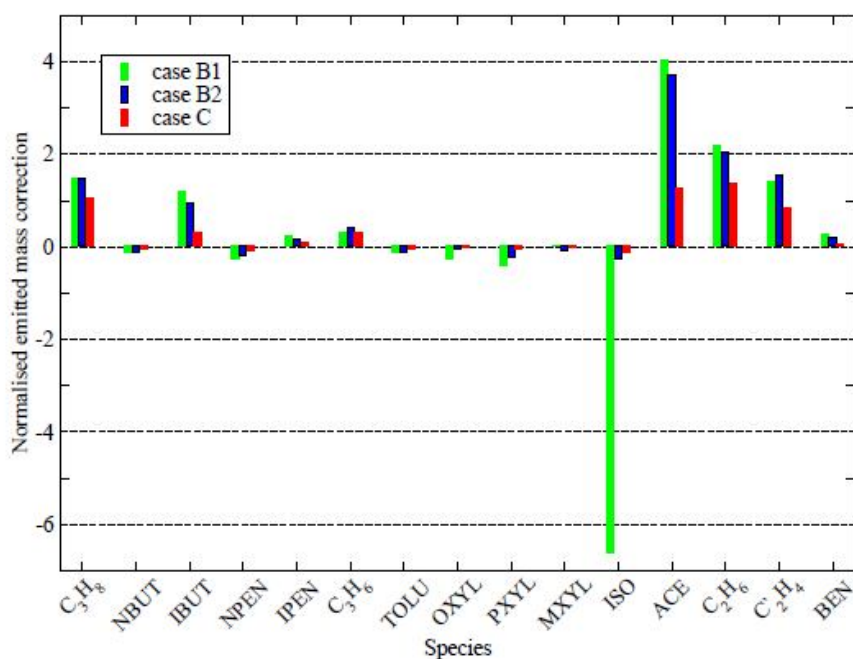


Figure 9 : Correction pour les méthodes B1, B2 et C de la masse totale émise sur l'Europe, normalisée par rapport à la masse totale émise dans l'inventaire original EMEP. S'il n'y a pas de correction apportée à l'inventaire original, la valeur est zéro. Si la valeur est égale à 1, l'inventaire corrigé est deux fois plus grand que l'inventaire original. Si la valeur est égale à -1, l'inventaire corrigé est égal à 0. Si la valeur est inférieure à -1, le flux d'émission dans l'inventaire corrigé est négatif (puits).

5 Campagne de terrain intensive ChArMEx

DL2.1: Spéciation in-situ du carbone organique gazeux
 DL2.2: Quantification in-situ de la réactivité totale avec OH
 DL 3.1 : Indicateurs qualitatifs et quantitatifs du transport longue distance
 DL 3.2 : Facteurs contrôlant l'évolution du carbone organique au cours de son transport

5.1 Site de mesure et instrumentation

La campagne de terrain ChArMEx s'est déroulée du 15 juillet au 8 août 2013 au Cap Corse. Le site de mesure est présenté en annexe 2. Différents instruments de mesure de la composition et des propriétés des phases gazeuses et particulaires ont été déployés. En particulier, pour l'analyse de la composition du carbone organique gazeux, les deux techniques développées dans le cadre de CARBO-SOR et décrites dans la section précédente: CRM et IMPIOVOC ont été mises en œuvre. D'autres techniques on-line et off-line complémentaires d'analyse de la composition du carbone organique gazeux ont été associées par les équipes partenaires du projet : PTR-TofMS, GC-FID/MS, cartouches adsorbantes.

5.2 Base de données pour le carbone organique gazeux

Sur la base des mesures par PTR-TofMS et CG-FID, on constate d'une part les très faibles niveaux de concentrations rencontrées au cours de la campagne pour les composés d'origine

anthropique et d'autre part les niveaux significatifs des composés d'origine biogénique et des composés oxygénés de chaîne carboné linéaire comme le montre les valeurs moyennes des concentrations reportées dans le tableau 3 sur toute la période de la campagne. En conséquence, il apparaît que les COVO dominent la distribution du carbone organique gazeux au Cap Corse (figure 10).

Tableau 3: Exemple de niveaux de concentrations relevés pour certains COV et COVO monofonctionnels caractéristiques issus des différents instruments déployés.
(A : anthropique ; B : biogénique)

COV	Moyenne \pm écart-type (ppt)	Intérêt
Ethyne	92 \pm 49	A (combustion)
Ethane	891 \pm 187	A (combustion)
Butane	65 \pm 92	A
Benzène	27 \pm 12	A - Précurseur AOS
Toluène	77 \pm 65	A - Précurseur AOS
Isoprène	200 \pm 202	B – Précurseur AOS
Somme terpènes	407 \pm 462	B – Précurseur AOS
Acide formique	1550 \pm 763	A, B
Acide acétique	1152 \pm 405	A, B
Acétone	2563 \pm 542	A, B
Acétaldéhyde	329 \pm 118	A, B
Hexanal	101 \pm 50	A, secondaire

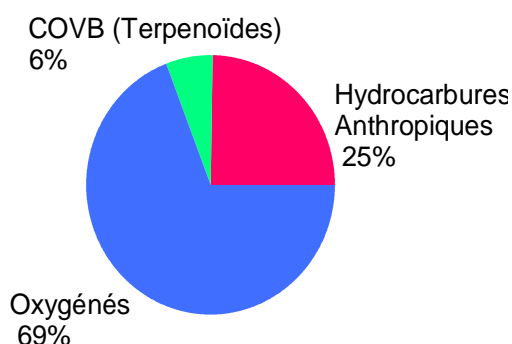


Figure 10 : Composition du carbone organique gazeux au Cap Corse à partir des mesures par PTRMS et GCFID

A l'heure d'aujourd'hui, la base de données a été validée à l'exception des données issues d'IMPIOVOC. Ce retard est principalement dû à la rupture du contrat de thèse ADEME/ARMINES en septembre 2013 dont un des objectifs était la mise en œuvre de la technique IMPIOVOC sur le terrain, au Cap Corse, la validation puis l'interprétation des données. A l'issue de la campagne, le travail d'analyse restait très important du fait de l'accumulation des échantillons de COVO dont seulement 20% ont pu être analysés sur site. En effet, 152 \times 2 échantillons liquides ont été collectés du 18 juillet au 05 août et 44 échantillons « blancs », ce qui représentait un total de 1352 analyses à réaliser, sans compter le contrôle qualité du système analytique (blanc de colonne, carte de contrôle). L'ensemble des échantillons restant a été analysé au laboratoire mais le travail d'interprétation des spectres, au caractère très exploratoire dans le cadre du projet et ne pouvant être automatisé, doit être encore finalisé. Il consiste en : la recherche systématique des COVO détectés par les autres instruments, l'identification des nouveaux composés, en particulier les composés

polyfonctionnels et la confrontation avec les spectres disponibles en bibliothèque ou du composé pur par injection liquide en GCMS. Ce travail est en cours de réalisation et s'inscrit également dans le travail de valorisation plus large de la campagne ChArMEx (cf. chapitre 9 Bilan et perspectives). La liste des COV/COVO actuellement disponibles est reportée en annexe 4.

5.3 Analyse des événements de transport de panaches de pollution

L'objectif principal du projet CARBO-SOR concerne l'étude de l'évolution du carbone organique gazeux au cours de son transport longue distance; il convient donc dans un premier temps de définir les événements de transport des panaches de pollution ayant atteint le Cap Corse au cours de la campagne de terrain.

Pour définir ces événements de transport, une étude de l'origine des masses d'air échantillonnées sur le site du Cap Corse a été réalisée. Des rétro-trajectoires de 48h de temps de remontée, ont été calculées toutes les 6h pour l'ensemble de la campagne avec un point d'arrivée au Cap Corse (42.969°N, 9.380°E, altitude : 600m) à partir du modèle Hysplit (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory). Ces rétro-trajectoires ont ensuite été classées manuellement en quatre secteurs principaux selon la provenance des masses d'air (Ouest, Nord-Est, Sud et Nord-Ouest). Ces secteurs sont présentés sur la figure 11 sous la forme de cartes obtenues pour quatre jours particuliers, chacun représentatif d'un des quatre secteurs.

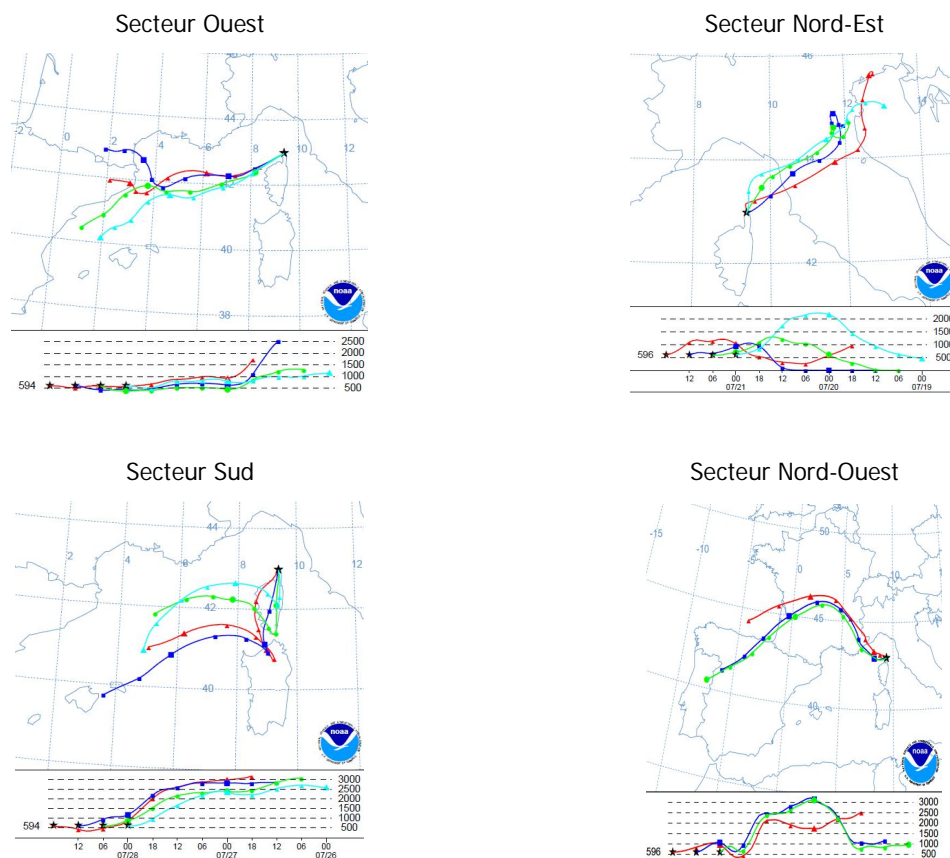


Figure 11 : Principaux secteurs de provenance des masses d'air identifiés au cours de la campagne. Cartes obtenues pour quatre jours représentatifs de chaque secteur (25/07, 21/07, 28/07 et 30/07 respectivement pour les secteurs Ouest, Nord-Est, Sud et Nord-Ouest).

Un résumé des caractéristiques des quatre secteurs est présenté dans le Tableau 4. Parmi ces secteurs, Les secteurs Ouest et Nord-Est sont majoritaires et représentent à eux deux 50% des masses d'air échantillonnées au cours de la campagne. Ces secteurs sont caractérisés par des temps de transport différents depuis la dernière contamination anthropique éventuelle : de 36 à plus de 48h pour les masses d'air en provenance de l'Ouest et de 10 à 20h pour celles provenant du Nord-Est.

Tableau 4 : Classification des masses d'air aboutissant au Cap Corse au cours de la campagne

Secteur	Région source	Temps de transport moyen *	Contribution	Période
Ouest	Sud France Nord-Ouest Espagne	36h-48h	30%	20 & 24-28/07
Nord-Est	Nord Italie	10h-20h	20%	21-22/07 & 31/07 01-02/08
Sud	Corse-Sardaigne	12h-24h	7%	28-29/07
Nord-Ouest	Sud-Est France	12h-18h	4%	30/07

* ce temps de transport est défini comme le temps depuis la dernière contamination c'est-à-dire depuis que la masse d'air a quitté la côte

Il est aussi important de noter que la somme des contributions des quatre secteurs présentés n'est pas égale à 100%. En effet, l'ensemble des masses d'air n'a pas été pris en compte dans la classification réalisée et ce afin d'obtenir des classes de rétro-trajectoires homogènes à la fois en terme d'origine mais aussi de temps de transport et d'altitude. Ainsi, la plupart des périodes non répertoriées dans cette classification correspondent à des régimes transitoires entre deux classes de rétro-trajectoires ou à des rétro-trajectoires marginales ou trop peu représentées pour former une classe à part entière.

5.4 Ages photochimiques

5.4.1 A l'échelle locale : à partir des COV d'origine biogénique, indicateurs de processus d'oxydation locale

L'âge photochimique des COV d'origine biogénique (COVB) a été estimé pour les journées (10 :00-16 :00) du 26 au 29 Juillet, journées les plus chaudes où les concentrations maximales en COVB sont été observées (Figure 12). Lorsqu'un composé secondaire a un seul et unique précurseur, le rapport entre le composé secondaire et son précurseur peut être utilisé afin d'estimer l'âge photochimique de ce dernier (Stroud et al., 2001). Pour cela, le schéma de réaction simplifié dans lequel le composé primaire et son produit de réaction réagissent avec OH est utilisé (Carter et Atkinson, 1996). En prenant en compte les rendements de MVK issu de l'isoprène (la littérature donne des rendements de 3.8 à 35%, Liu et al., 2013 et références correspondantes), les valeurs mesurées de isoprène, MVK, et OH, on peut ainsi estimer l'âge photochimique de la masse d'air. Pour un rendement de MVK égal à $10 \pm 3\%$, l'âge photochimique de l'isoprène a été estimé à 22 ± 5 minutes. Ce temps photochimique calculé est en accord avec le délai observé au moment de l'augmentation des concentrations de MACR et MVK, après le lever du soleil. Il est relativement court et confirme la proximité des sources émettrices.

Il y a plusieurs sources d'incertitudes dans ce calcul, en particulier le fait de considérer une valeur moyenne de OH, de ne pas tenir compte des éventuels mélanges qui changeraient

le rapport MVK/isoprène, et aussi l'incertitude sur la valeur de rendement choisie (10% pour tenir compte des conditions de la campagne - milieu faible NOx et avec un ratio HO₂/RO₂ proche de 0.4, communication personnelle, Sacha Kukui). Toutefois, un calcul similaire utilisant cette fois-ci le rendement de production de nopinone par l'oxydation OH du β-pinène a donné un résultat très proche (26±7 minutes) semblant confirmer la validité de cette approche.

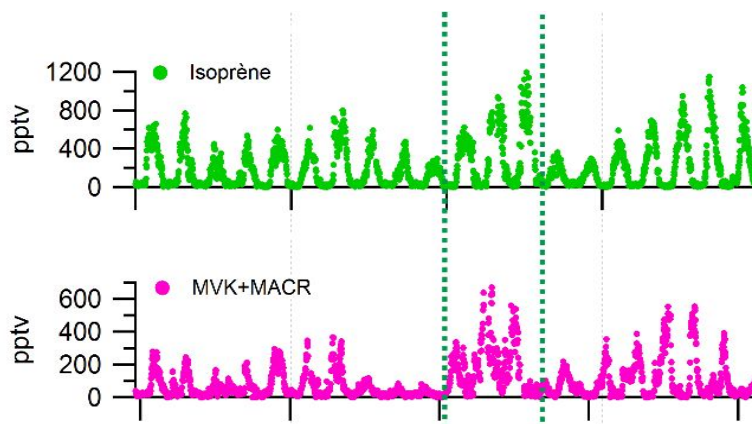


Figure 12 : Variabilité de l'isoprène et MVK + MACR. La période entre les lignes représente celle choisie pour le calcul de l'âge photochimique.

5.4.2 Aux échelles du transport longue distance

Compte tenu des temps de transport depuis les sources potentielles, l'évaluation de l'âge photochimique des masses d'air à partir des observations est envisageable à partir de ratios d'espèces à longue durée de vie et présentant des concentrations significatives. L'utilisation de représentations graphiques de ratios de trois alcanes, comme par exemple $\ln(\text{butane}/\text{éthane})$ vs $\ln(\text{propane}/\text{éthane})$, est ainsi particulièrement indiquée pour évaluer de manière qualitative l'âge photochimique d'une masse d'air ayant subi un transport longue distance (Rudolph et Johnen, 1990 ; Jobson et al., 1994 ; Parrish et al., 2007). En considérant une parcelle d'air isolée de nouvelles émissions et de mélange avec d'autres masses d'air, et en considérant que la principale voie de disparition des alcanes est leur oxydation par le radical OH suivant une cinétique de pseudo 1^{er} ordre, la relation entre les 3 alcanes peut suivre l'équation X [Jobson et al., 1994]:

$$\ln \frac{[\text{butane}]}{[\text{éthane}]} = \frac{k_{\text{butane}} - k_{\text{éthane}}}{k_{\text{propane}} - k_{\text{éthane}}} \ln \frac{[\text{propane}]}{[\text{éthane}]} + \beta \quad (\text{Eq. 4})$$

où k_i représente la constante cinétique de la réaction entre l'espèce i et OH et β est une grandeur qui dépend des rapports à l'émission de ces trois espèces et des trois constantes cinétiques.

L'éthane étant le composé le moins réactif, les ratios tendront à diminuer lorsque l'âge de la masse d'air rencontrée vieillit. La représentation graphique de $\ln(\text{butane}/\text{éthane})$ en fonction de $\ln(\text{propane}/\text{éthane})$ pour la campagne conduite au Cap Corse durant l'été 2013 est présentée en figure XX. Les points ont été colorés en fonction du secteur de provenance des masses d'air (voir section 5.3) : bleu ciel pour le secteur Ouest, violet pour le secteur Nord-Est, Jaune pour le secteur Sud et rouge pour le secteur Nord-Ouest.

On remarque ainsi, que comme indiqué par l'analyse des rétro-trajectoires (cf. section 5.3), les masses d'air en provenance du secteur Ouest présentent un âge photochimique plus élevé que celles provenant du Nord-Est (ratios plus faibles pour le secteur Ouest). Ces résultats

révèlent un temps de transport plus long depuis les zones émettrices continentales jusqu'au site de mesure pour les masses d'air en provenance de l'Ouest.

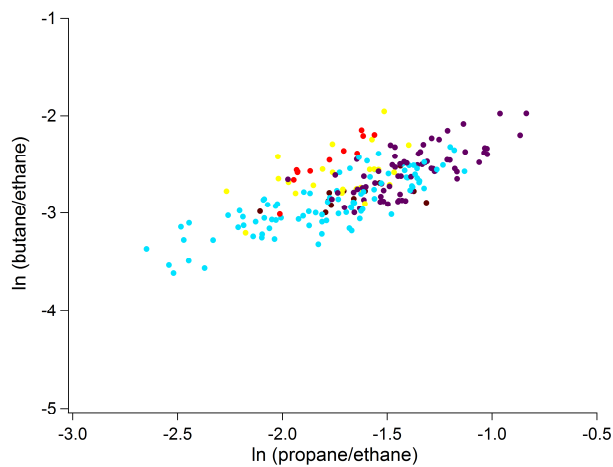


Figure 13 : Variation de Ln(butane/éthane) en fonction de Ln(propane/éthane) pour la campagne ChArMEX 2013 au Cap Corse.

Les valeurs de ratios obtenues lors de la campagne sont comparées aux observations réalisées sur d'autres sites sous formes de zones graphiques en Figure 14. Ces sites ont été sélectionnés car ils sont représentatifs de régions plus ou moins éloignées des zones sources (Urbain, Niwot Ridge : site de fond continental, Atlantic Ocean : sites océaniques et Point Arena : site de fond très reculé). Les résultats obtenus au cours de la campagne ChArMEX présentent une large gamme de valeurs avec notamment des valeurs de ratios faibles typiques de masses d'air âgées pouvant être rencontrées sur des sites de fond très reculés, notamment pour les masses d'air en provenance du secteur Ouest, avec des temps de transport de plusieurs jours.

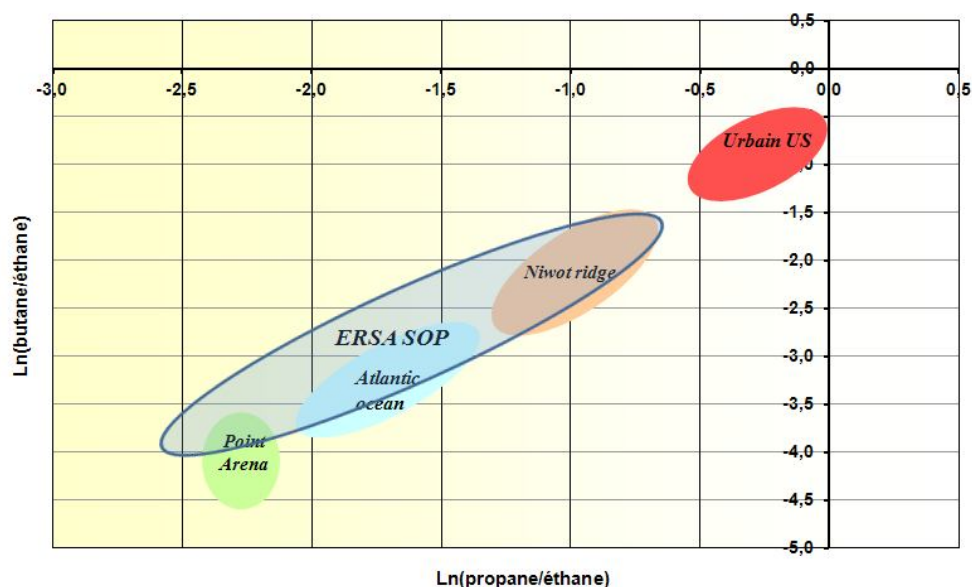


Figure 14 : Variation de Ln(butane/éthane) en fonction de Ln(propane/éthane) sous forme de zones graphiques pour différentes typologies de sites d'après des données de la littérature (Sauvage et al., 2008) ainsi que pour la campagne ChArMEX (ellipse bleue).

6 Variabilité et réactivité du carbone organique gazeux au site récepteur

6.1 Variabilité temporelle

6.1.1 Séries temporelles des concentrations

Les séries temporelles des concentrations de CO, acétylène, acétone, hexanal et isoprène ainsi que celles du rayonnement solaire ($W m^{-2}$) et de la température au cours de la campagne sont présentées en Figure 15. Les différents secteurs d'origines des masses d'air ont également été matérialisés afin de mettre en lumière une éventuelle influence de l'origine des masses d'air sur les concentrations mesurées.

Les composés anthropiques primaires (CO et acétylène) présentent des variations assez similaires au cours de la campagne. En effet, on distingue une variation lente des concentrations de ces composés qui augmentent en début de campagne pour atteindre un maximum vers le 21 Juillet et ensuite décliner progressivement. Si le maximum des concentrations correspond effectivement à une période où les masses d'air provenaient du Nord-Est, et donc aux masses d'air les plus jeunes susceptibles d'être chargées en composés anthropiques primaires, l'augmentation des concentrations entamée les jours précédents ne peut s'expliquer uniquement par l'origine des masses d'air. On peut également noter que les concentrations de ces composés anthropiques primaires sont pour la plupart très faibles soulignant l'absence de sources anthropiques locales ou proches. C'est également le cas pour des composés secondaires d'origine essentiellement anthropique, comme l'hexanal par exemple.

Au contraire, des niveaux significatifs de composés biogéniques primaires sont observés pouvant atteindre 1,2 ppb et 2 ppb respectivement pour l'Isoprène et la somme des monoterpènes. Ces composés sont émis localement par une végétation abondante de type maquis méditerranéen ce qui peut expliquer ces fortes concentrations. Les concentrations de ces composés présentent un cycle diurne marqué et sont maximales au maximum de température et d'ensoleillement. On observe deux périodes où les concentrations des composés biogéniques sont particulièrement élevées notamment les 27 et 28 Juillet et les 2, 3 et 4 Août, ces périodes correspondant aux maxima de température durant la campagne.

Les concentrations d'acétone suivent à la fois les tendances lentes des composés anthropiques primaires et connaissent également un maximum durant la période où les concentrations de biogéniques sont maximales (27-28 Juillet). Ceci s'explique par des origines à la fois anthropiques et biogéniques de ce composé. Cette tendance est également retrouvée pour d'autres composés tels que les acides carboxyliques par exemple.

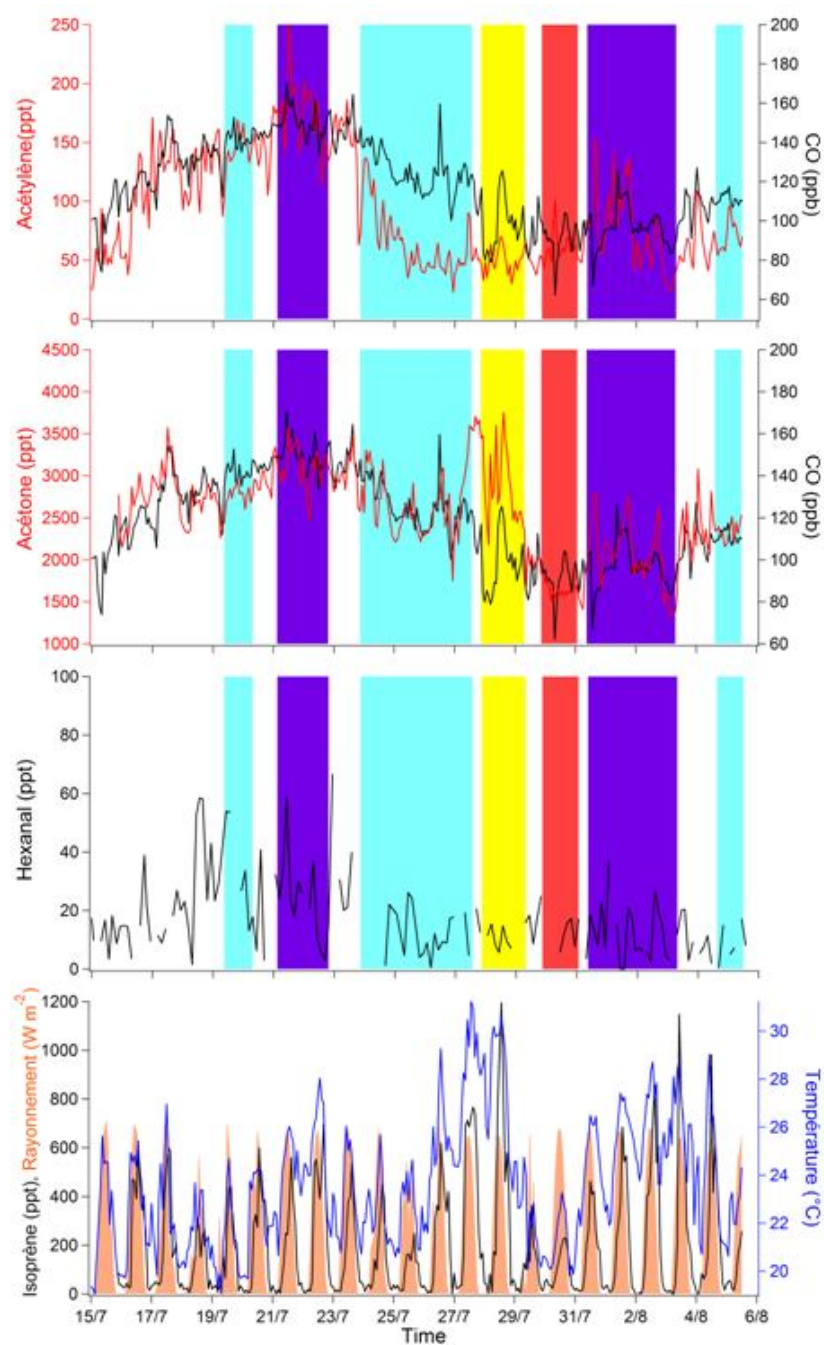


Figure 15 : Séries temporelles des concentrations CO, Acétylène, Acétone, Hexanal et Isoprène ainsi que du rayonnement solaire et de la température au cours de la campagne. Les périodes des différents secteurs de vents (définis en section 5.3) sont indiquées sous forme de zones colorées (Ouest : bleu ciel, Nord-Est : Violet, Sud : Jaune et Nord-Ouest : Rose).

6.1.2 Profils diurnes moyens des concentrations

Les profils diurnes des concentrations de quelques composés d'origines anthropiques et de COVO sont reportés sur les figures 16 et 17. Pour les composés d'origine anthropique et de longue durée de vie, le profil diurne est homogène et montre très peu de variabilité. Par opposition, les profils des composés biogéniques et des COVO montrent un profil diurne marqué avec un maximum de concentration en milieu de journée et un minimum de concentration la nuit, résultant des émissions biogéniques locales (isoprène, monoterpènes)

(figure 16) ou des processus secondaires de formation pour les COVO (figure 17). Ces profils diurnes pour les COVO se retrouvent dans l’empreinte chromatographique des échantillons de COVO collectés par IMPIOVOC (figure 18) au cours de la journée du 21 juillet où l’on observe, à partir de 9h l’apparition de pics signant la présence de COVO carbonylés mono ou polyfonctionnels au cours de la journée. Ce profil est en revanche moins marqué au cours de la journée du 24 juillet où la présence significative de COVO est également observée la nuit, potentiellement associé à un changement du régime des masses d’air (cf. Tableau 4).

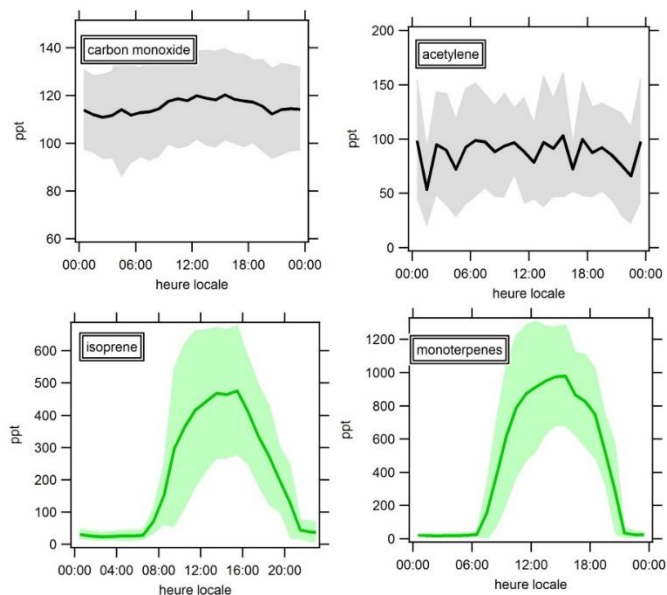


Figure 16 : Profils diurnes de concentrations en COV primaires et CO au Cap Corse

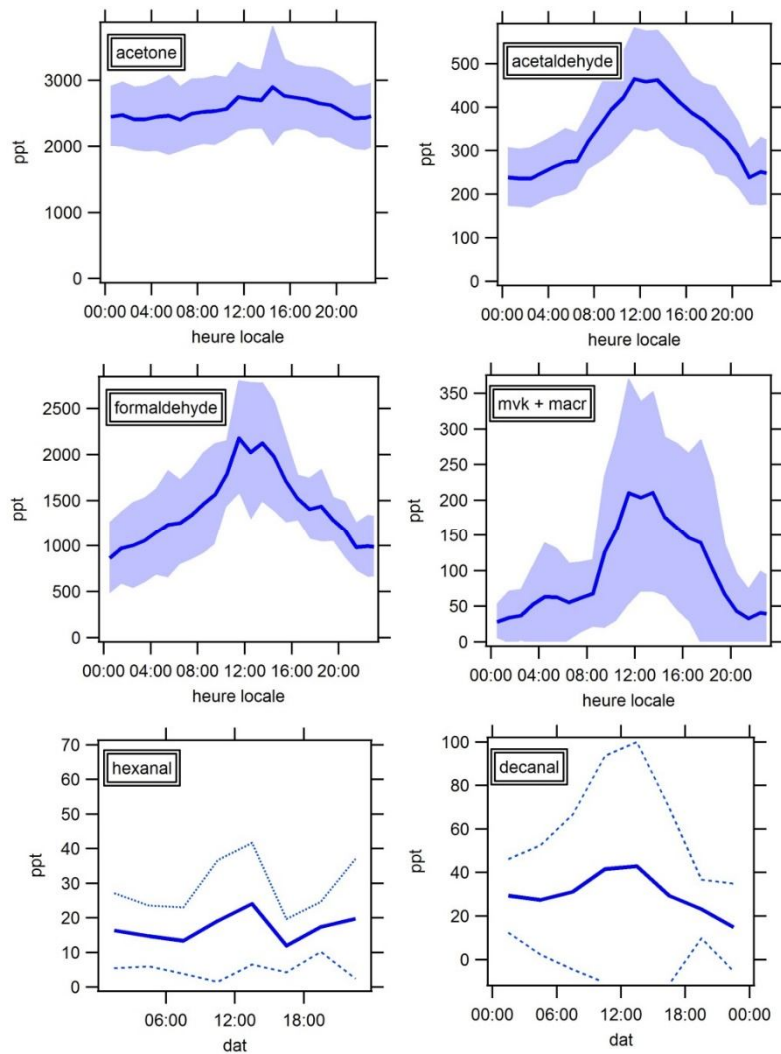


Figure 17 : Profils diurnes des concentrations en COVO au Cap Corse

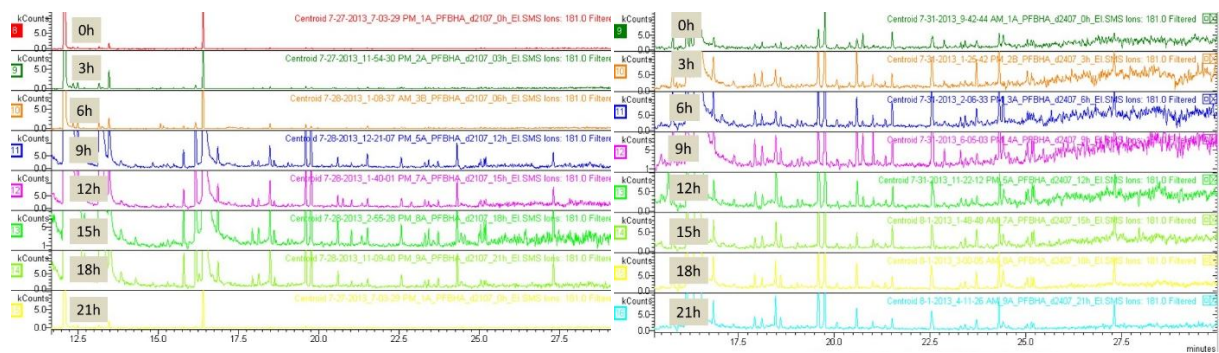


Figure 18 : Empreintes chromatographiques des échantillons de composés carbonylés collectés par IMPIOVOC au cours des journées du 21 juillet (gauche) et 24 juillet 2013 (droite) au Cap Corse. Chaque pic (fragment 181) est caractéristique de la présence d'un composé porteur d'au moins une fonction carbonylée. Les heures correspondent à l'heure de début de prélèvement. La durée de prélèvement est de 3 heures.

6.2 Réactivité OH

6.2.1 Variabilité temporelle de la réactivité totale

La série de données de la réactivité totale mesurée est présentée avec la température en figure 19 (points toutes les 10 minutes et moyennes horaires). On note une valeur de bruit de fond de 4 s^{-1} (observée en particulier la nuit) proche de la limite de détection ($\sim 2 \text{ s}^{-1}$). La valeur moyenne observée sur l'ensemble de la campagne est relativement basse (5 s^{-1}), en accord avec les observations de niveaux bas des différents composés mesurés (voir section précédente). On note toutefois une variabilité journalière importante avec des valeurs plus élevées (jusqu'à 20 s^{-1} en valeur ponctuelle et 15 s^{-1} en moyenne horaire) pendant la période du 26 au 29 juillet, qui correspond à la période la plus chaude de la campagne et celle associée avec les valeurs maximales de COVB. Au contraire, les journées du 30-31 juillet et 1er août sont associées (sauf points particuliers) à des valeurs en journée significativement plus basses (souvent inférieures à 10 s^{-1}). On observe également une variation diurne marquée avec un minimum de nuit et un maximum dans l'après-midi (voir cycle diurne moyen observé sur toute la campagne en figure 20). Ce cycle diurne rappelle celui des COVB (isoprène et terpènes) tel que présenté dans la section précédente. Ces deux constats (cycle diurne similaire et réactivité plus importante les jours associés à de fortes températures et forts niveaux de COVB) suggèrent que les émissions biogéniques de COV soient un des principaux paramètres contrôlant les niveaux et la variabilité de la réactivité OH pendant la campagne au Cap Corse.

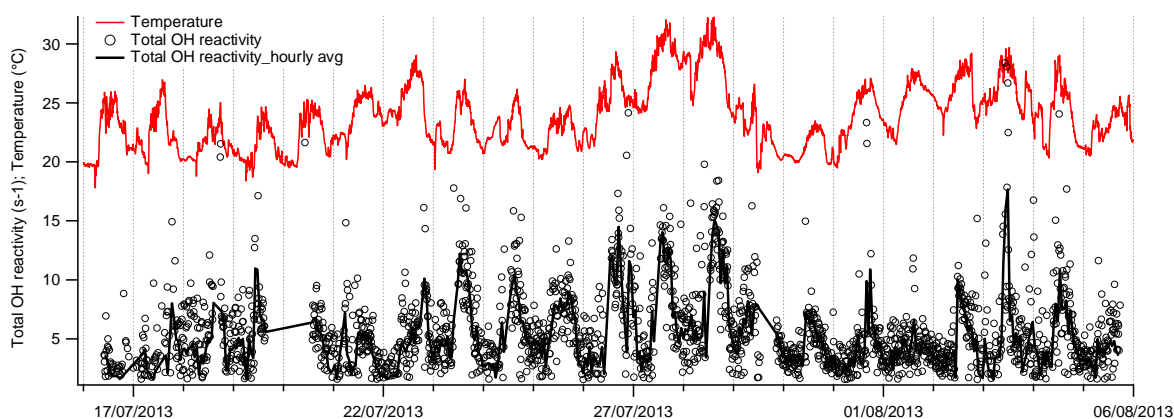


Figure 19 : Série temporelle de la réactivité mesurée au Cap Corse

6.2.1 Estimation de la réactivité manquante

Afin d'estimer la réactivité dite manquante (c'est-à-dire non expliquée par les composés mesurés), il faut tout d'abord calculer la réactivité totale à partir des réactivités individuelles des composés mesurés, selon :

$$R = \sum_i k_{i+OH} \cdot X_i$$

avec R : Réactivité calculée, i composé réagissant avec OH, X sa concentration et k sa constante cinétique

La liste des composés pris en compte dans ce calcul sont donnés en annexe 4.

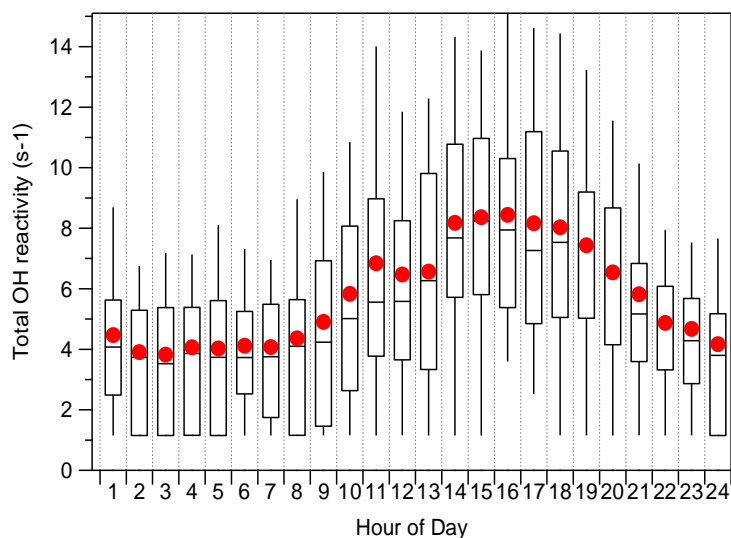


Figure 20 : Profil diurne moyen de la réactivité mesurée au Cap Corse.

La figure 21 représente la réactivité mesurée et calculée pendant la campagne. A ce jour, seule une incertitude sur la réactivité mesurée a été prise en compte (l'incertitude sur la réactivité calculée doit prendre en compte les incertitudes sur la mesure de chacun des composés, qui n'étaient pas disponibles à ce jour). Néanmoins, plusieurs constats s'imposent: tout d'abord les niveaux de fond (2-4 s⁻¹) sont aussi bien observés en réactivité mesurée que calculée. A noter que ces niveaux de fond sont observés la plupart du temps pendant la nuit, en l'absence d'émissions biogéniques et qu'ils s'expliquent en partie par la contribution des espèces de longues durées de vie telles que CO et CH₄. Ensuite, il apparaît qu'il y a des périodes (en particulier à partir du 31 juillet) pendant lesquelles réactivité mesurée et calculée sont similaires (en tenant compte des incertitudes) tandis qu'à d'autres périodes (23-29 juillet), il existe des différences significatives.

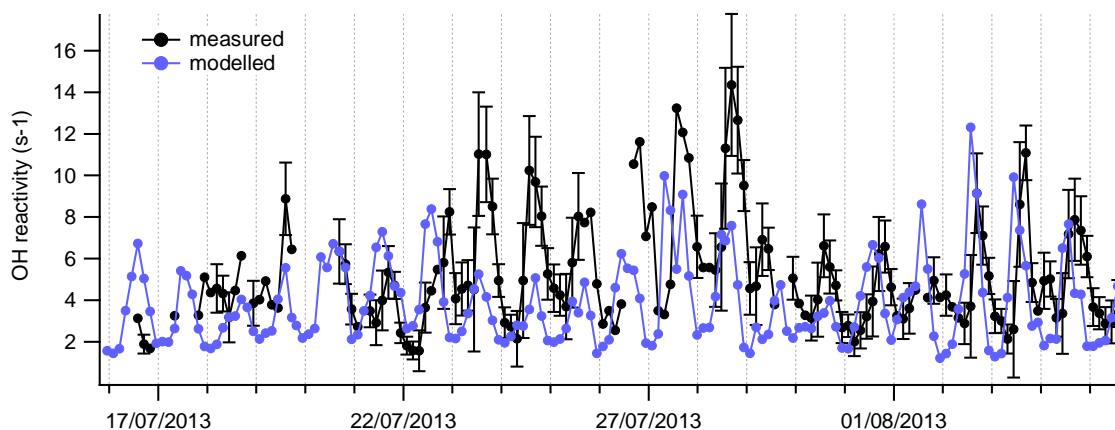


Figure 21 : Réactivité mesurée et calculée (« modelled ») pendant la campagne CHARMEX.

Afin d'analyser plus en détail ces premiers éléments, la figure 22 présente les résultats en fonction de l'origine des masses d'air et donne la composition de la réactivité calculée en fonction des composés biogéniques et anthropiques la constituant. A noter que les composés oxygénés, aux origines parfois mixtes (en particulier les composés tels qu'acétone ou

formaldéhyde) ont été classés en « biogénique ». Malgré ce choix un peu arbitraire qui mériterait d'être affiné, on constate que les composés biogéniques contribuent majoritairement à la réactivité calculée (proportion de plus de 50% (sauf à la toute première période) de la contribution des COV biogéniques et oxygénés). On note que parmi les composés biogéniques, la plus forte contribution (30% en moyenne de jour sur la campagne) est due d'une part à l'isoprène (concentration élevée, réactivité élevée) mais aussi au α -terpinène (concentration moyenne, réactivité très élevée). Les autres COVB mesurés et importants pour la réactivité sont les pinènes et le limonène.

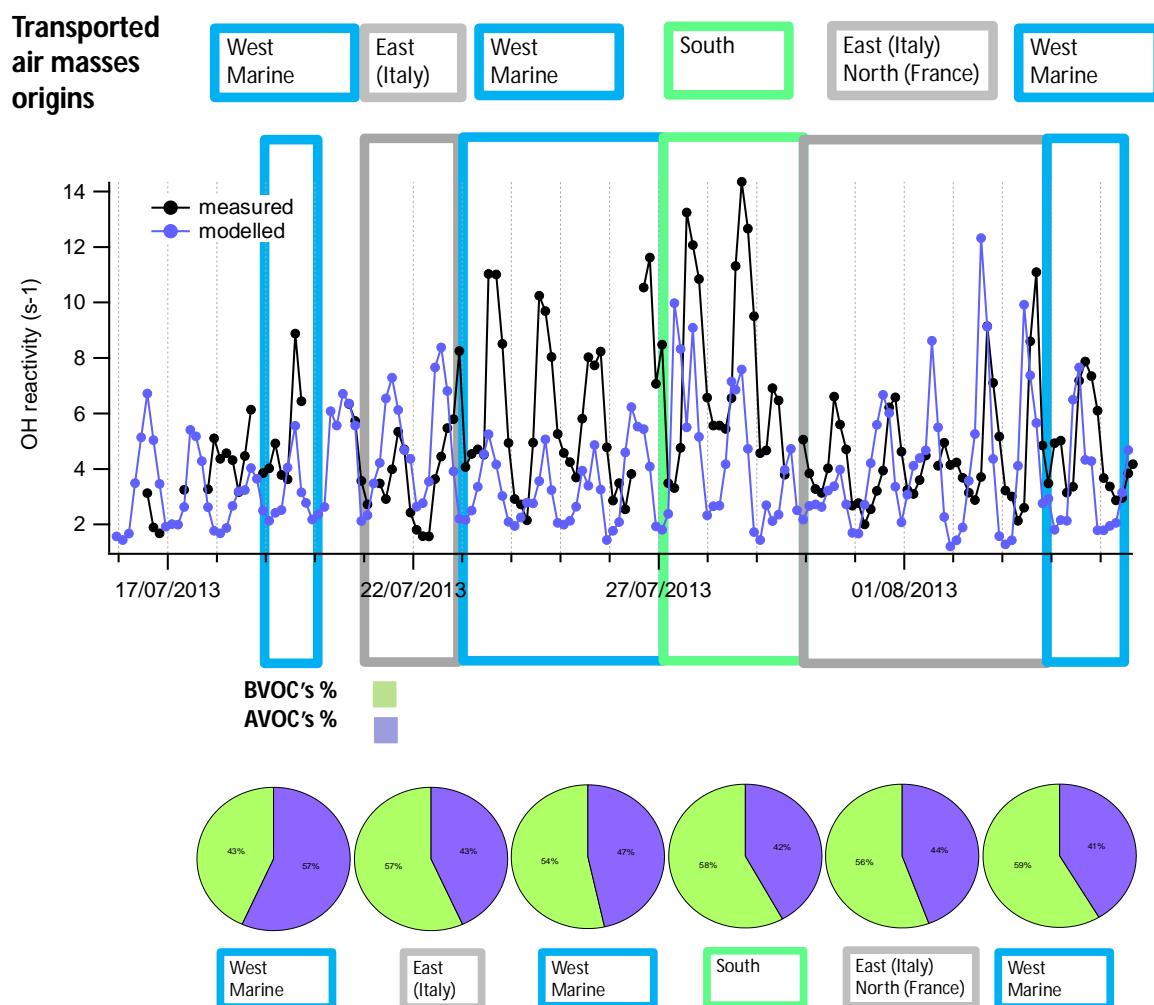


Figure 22 : a) Réactivité mesurée et calculée pendant la campagne Charmex, en fonction de l'origine des masses d'air ; b) Proportion des composés COV biogéniques et anthropiques à la réactivité calculée pour les différentes périodes

L'analyse des résultats en fonction de l'origine des masses d'air fait apparaître un élément surprenant : la période pendant laquelle la réactivité manquante (différence entre réactivité mesurée et calculée) est la plus importante (environ $6-7 s^{-1}$, ce qui représente 50% de la réactivité mesurée) correspond à des masses d'air d'origine marine (ouest). Au contraire, les masses d'air provenant du nord de l'Italie (à priori plus chargées en composés anthropiques) montrent des niveaux plus faibles de réactivité manquante (de l'ordre de $2 s^{-1}$, soit dans l'incertitude des mesures). Ce dernier point montre que dans le cas de faibles apports anthropiques (comme ici observé lorsque les masses d'air provenaient d'Italie, avec des

niveaux de CO inférieurs à 200 ppb), la mesure des composés « classiques » (primaires et secondaires) est suffisante pour expliquer la réactivité mesurée sur site. Pour pouvoir quantifier l'impact des composés plus « processés », il faudrait donc pouvoir observer des épisodes d'amplitude plus importante (en étant directement dans le panache de grands centres urbains par exemple).

Tableau 4 : Contribution moyenne (jour et nuit) des différents composés à la partie biogénique de la réactivité calculée

BVOC	Day (%)	Night (%)
a-pinene	7.69	20.73
b-pinene	16.49	16.05
limonene	12.03	11.36
camphene	1.48	3.05
a-terpinene	31.08	31.33
g-terpinene	1.28	5.04
isoprene	29.96	12.45

6.2.2 Hypothèses sur l'origine de la réactivité manquante

- Monoterpènes manquants :

Parmi les facteurs pouvant expliquer la réactivité manquante, une première hypothèse est la contribution de terpène(s) non mesurés pendant la campagne. En effet, il existe certains jours une différence significative (jusqu'à 0.5 ppb) entre les monoterpènes totaux (tels que mesurés par le PTRMS) et la somme des monoterpènes spéciés (tels que mesurés par la GC), (figure 23). Parmi les terpènes manquants, on peut penser (entre autres) à des composés tels que myrcène, ocimène, camphor... qui sont émis entre autres par le romarin (Bracho-Nunez et al., 2011). Toutefois, on ne peut pas non plus exclure un artefact expérimental (perte de certains composés très réactifs tels que le a-terpinene qui a montré des soudainement des concentrations très fortes).

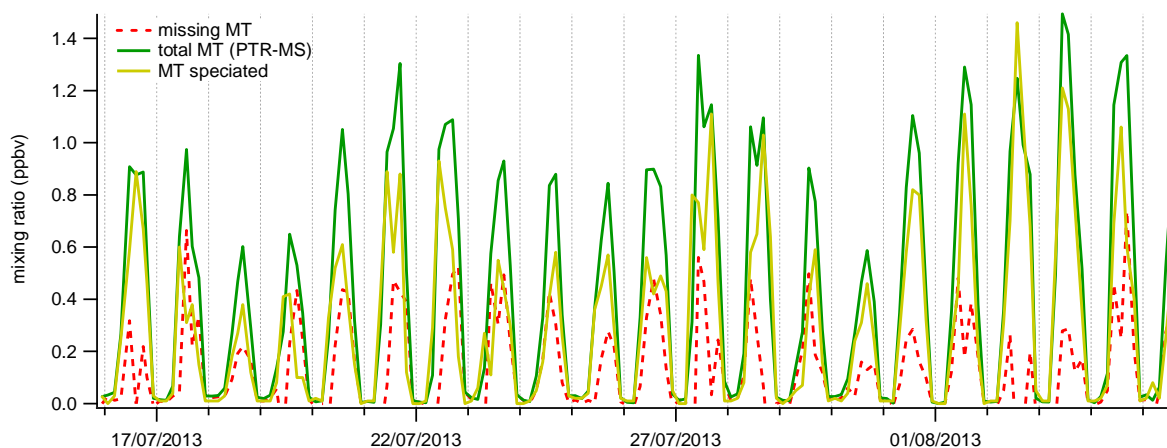


Figure 23 : Monoterpènes « totaux » (tels que mesurés par le PTR-MS) et somme des monoterpènes spéciés (tels que mesurés par la GC). La courbe en pointillé rouge représente la différence des deux.

Ce manque sur la mesure de terpène va entraîner un manque sur la réactivité, dont l'amplitude dépendra de la réactivité du ou des terpènes manquants. Néanmoins on note que cette fraction manquante de terpènes est observée toute la champagne et que les valeurs de la période 23-29 juillet (correspondant à la réactivité manquante la plus importante) sont similaires à celles d'autres périodes (19-22 juillet par exemple) Cela suggère que ce n'est pas la seule explication à la réactivité manquante.

- COVO secondaires :

Le fait d'observer une réactivité manquante plus importante pendant une période de masses d'air de secteur ouest (a priori « marines ») qui ont eu un temps de transport moyen depuis un continent plus élevé que les autres (36-48h, voir tableau 2 en § 5.3) suggère que ces masses d'air étaient chargées en composés secondaires du fait d'un vieillissement photochimique plus avancé. La variabilité des COVO (issus de multiples oxydation) mesurés par la technique IMPIOVOC pendant la campagne permettra ou non de confirmer cette hypothèse. On s'attend à ce que durant cette période la réactivité OH soit influencée par des composés oxygénés réactifs (qui auront un impact significatif, même en faible quantité). Cette hypothèse est en accord avec d'autres études sur la réactivité manquante ayant eu lieu dans des environnements différents, du forestier à l'urbain (Kovacs et al., 2003 ; Martinez et al., 2003 ; Holzinger et al., 2005 ; Yoshino et al., 2006 ; Kim et al., 2010 ; Dolgouroky et al., 2012).

7 Sources du carbone organique gazeux

DL1.5: Contributions des sources aux concentrations en COV

DL 3.2 : Facteurs contrôlant l'évolution du carbone organique au cours de son transport

7.1 Sources primaires spatialisés pour les hydrocarbures

7.1.1 A partir de la modélisation inverse

Comme il a été indiqué dans la partie Développement méthodologique (cf. § 4.3), la modélisation inverse des émissions des COV fournit une distribution spatiale de l'inventaire corrigé. Ces corrections sont présentées sur l'Europe pour quatre COV dans la Figure 24 (voir plus de détails en annexe). On remarque qu'il peut y avoir une forte variabilité spatiale dans ces corrections car pour un COV donné certaines régions peuvent présenter une correction positive (sous-estimation) alors que d'autres peuvent présenter une correction négative (surestimation). Par ailleurs, on remarque que les corrections pour les émissions d'isoprène sont limitées dans l'espace autour des sites de mesures. Ceci est dû à la faible durée de vie de l'isoprène qui ne permet pas lors de la modélisation inverse de propager l'information des mesures ambiantes à de très longues distances. Par conséquent, il faudrait un réseau de mesures beaucoup plus dense pour effectuer une correction de l'inventaire des émissions d'isoprène couvrant toute l'Europe. En l'absence d'un tel réseau, les données satellitaires de formaldéhyde et de glyoxal (produits d'oxydation de l'isoprène) sont probablement plus utiles pour la correction des émissions d'isoprène dans les zones rurales (ces COVO sont aussi des produits d'oxydation de certains composés anthropiques).

L'inventaire d'émissions des COV corrigé a été évalué en mode prévision au moyen de simulations effectuées pour l'année 2006. L'évaluation des simulations conduites avec l'inventaire original et les inventaires corrigés obtenus avec les trois méthodes de modélisation inverse aux sites de mesures utilisés pour la modélisation inverse de l'année 2005 montrent que les inventaires corrigés donnent dans l'ensemble de meilleurs résultats que l'inventaire original en mode prévision. Pour 84 indicateurs statistiques de performance, l'inventaire corrigé

donne de meilleurs résultats que l'inventaire original seulement 41 fois sur 84 (<50%) pour la méthode B1, mais 69 fois sur 84 (>80%) pour la méthode B2 et 77 fois sur 84 (>90%) pour la méthode C.

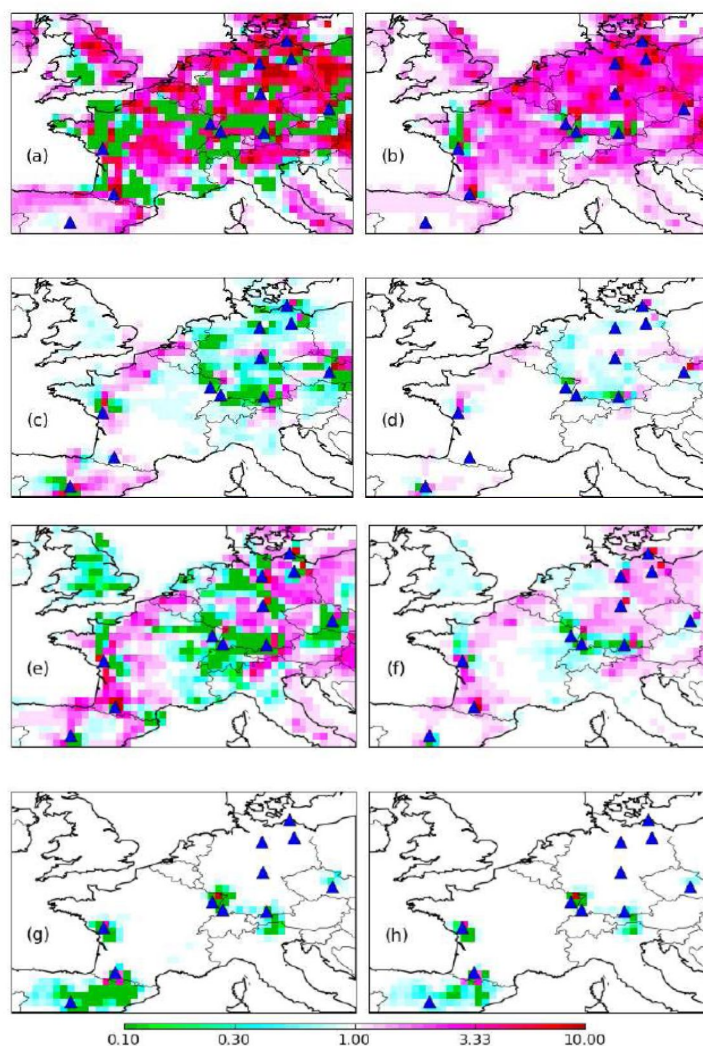


Figure 24 : Distribution spatiale sur l'Europe des rapports du flux d'émission corrigé et du flux d'émission original avec la méthode B2 (colonne de gauche) et la méthode C (colonne de droite) pour l'éthane (premier rangée du haut), l'o-xylène (deuxième rangée), l'isopentane (troisième rangée) et l'isoprène (quatrième rangée). Une valeur égale à 1 correspond à aucune correction ; les couleurs roses et rouges correspondent à des émissions corrigées supérieures aux émissions originales et les couleurs bleues et vertes correspondent à des émissions corrigées inférieures aux émissions originales.

L'utilisation d'une station néerlandaise qui n'était pas incluse dans la modélisation inverse, mais qui dispose de données de concentrations de 11 COV pour l'année 2006 permet une évaluation croisée de ces inventaires. À cette station, l'inventaire corrigé donne de meilleurs résultats que l'inventaire original seulement 34 fois sur 66 (~50%) pour la méthode B2, mais 43 fois sur 66 (~65%) pour la méthode C. Ces résultats confirment que l'inventaire corrigé avec la méthode C mène à une meilleure performance du CTM que l'inventaire original EMEP. Les incertitudes associées à ces émissions corrigées ont été calculées. Elles sont

minimales près des sites de mesures et augmentent avec la distance à ces sites jusqu'à une valeur correspondant à l'incertitude initiale du modèle.

Des résultats plus détaillés sont présentés dans Koohkan et al. (2013). La modélisation inverse effectuée ici a permis de corriger l'inventaire d'émissions sur l'Europe avec une résolution spatiale, mais sans information particulière sur quelles catégories de sources étaient les plus incertaines. Une approche en composantes principales peut permettre d'accéder à une telle information. Il faut cependant que les données utilisées permettent de différencier les principales catégories de sources. Nous avons essayé d'appliquer une telle méthode (UNMIX, une méthode similaire à PMF) aux concentrations de COV simulées par le CTM et d'identifier les principales catégories de sources de COV. La méthode n'a pu différencier que les sources biogéniques (associées à l'isoprène) et les sources anthropiques (associées à tous les autres COV) comme composantes principales. Les raisons pour l'incapacité à désagréger davantage les catégories de sources anthropiques sont d'une part des profils de COV insuffisamment distincts entre ces catégories de sources et d'autre part un manque de différences significatives dans les variabilités spatiales de ces catégories de sources. Des tentatives pour tirer avantage de profils temporels distincts entre certaines catégories de sources n'ont pas non plus permis de désagréger les sources anthropiques.

Cette méthode pourrait être utilisée pour développer un inventaire européen corrigé en utilisant les données de COV obtenus dans ce projet. Les données obtenues à la station du Cap Corse offrent des informations pour le sud-est (en particulier l'Italie) qui ne sont pas disponibles dans le réseau EMEP utilisé ici pour 2005. Malheureusement, les retards importants du programme expérimental ChArMEX n'ont pas permis l'utilisation de ces données pour le développement d'un inventaire d'émissions corrigé dans le cadre de ce projet. Il est envisagé d'utiliser l'inventaire corrigé avec la méthode C dans des simulations de pollution atmosphérique qui seront effectuées dans le projet SAFMED financé par l'Agence nationale de la recherche (ANR) et le Cerec. En revanche, il n'est pas envisageable de développer un nouvel inventaire corrigé avec les mesures de l'année 2013 dans le cadre des financements actuellement disponibles.

Les mesures effectuées en 2013 au Cap Corse comprennent aussi des concentrations de COV oxydés (COVO ; aldéhydes, cétones, alcools et acides). Il est possible en théorie d'inclure ces COVO dans la méthode de modélisation inverse. Pour ce faire, il est cependant nécessaire que ces COVO soient inclus de manière explicite dans le mécanisme cinétique de la chimie de la phase gazeuse. Si certains COVO peuvent être considérés comme spécifiques à un précurseur, par exemple la méthyl vinyl cétone (MVK) et la méthacroléine (MACR) comme COVO spécifiques de l'isoprène, d'autres tels que le formaldéhyde et le glyoxal sont issus de l'oxydation de l'isoprène, de composés aromatiques et, pour le formaldéhyde, de nombreux hydrocarbures. Les incertitudes associées aux rendements de ces COVO à partir des différents précurseurs influenceront donc sur la performance de la méthode de modélisation inverse.

7.1.2 A partir d'un modèle source-récepteur orienté

Les modèles sources-récepteurs orientés ont été développés dans le but de localiser les zones sources potentielles impactant un site récepteur et d'évaluer cet impact sous la forme de carte de contributions de zones sources. Dans le cadre du projet, l'approche dite de Concentration Field (CF) proposée par Seibert et al., 1994 a été choisie pour réaliser l'étude. La description détaillée de la méthode CF est présentée en annexe 5. Une rétro-trajectoire a été associée à chaque donnée horaire avec un temps de remontée de 72h maximum. Dans un premier temps, cette analyse a été conduite sur les concentrations de plusieurs espèces

gazeuses mesurées au Cap Corse au cours de la campagne ChArMEx. Les cartes obtenues pour trois espèces gazeuses présentant des zones sources potentielles contrastées sont présentées en Figure 25. Ces trois espèces ont été sélectionnées car elles présentent des typologies de sources différentes : l'acétylène est un COV primaire issu principalement du trafic et de l'activité industrielle, l'Hexanal est un COV secondaire issu principalement de l'oxydation de COV d'origine anthropique et le SO₂ un composé inorganique issu principalement de l'activité industrielle et du trafic maritime.

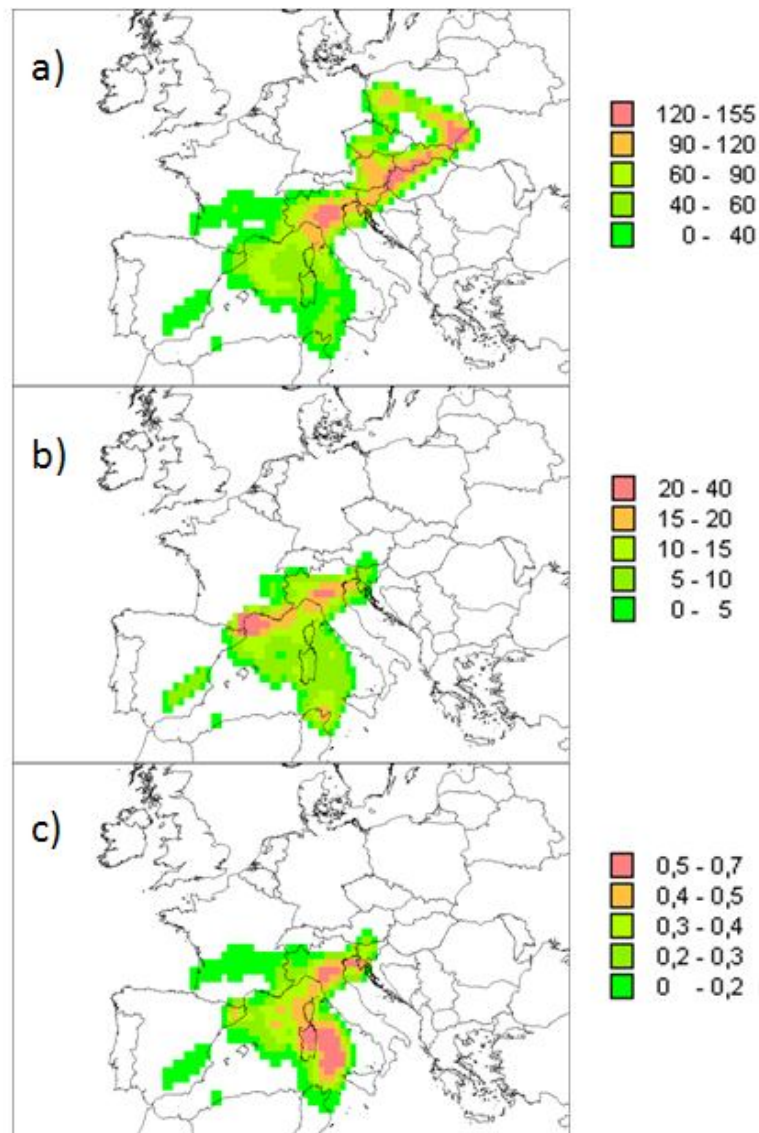


Figure 25 : Cartes de contributions simulées par le modèle CF pour l'acétylène (a) en ppt, l'hexanal (b) en ppt et le SO₂ (c) en ppb pour le site du Cap Corse durant la campagne ChArMEx.

La carte pour l'acétylène met en évidence le Nord de l'Italie et l'Europe de l'est comme étant les principales zones contributrices des concentrations d'acétylène observées au Cap Corse. Ces zones concordent effectivement avec des régions fortement émettrices notamment en raison d'une activité industrielle intense, de zones urbaines importantes et de réseaux routiers denses. Il n'est toutefois pas à exclure la possibilité d'une surestimation de la

contribution des zones situées en Europe de l'Est en raison de chemins préférentielles des rétro-trajectoires (liés à la barrière Alpines) notamment sur la vallée du Pô (Nord de l'Italie), région fortement émettrice.

La carte de l'hexanal révèle là aussi le Nord de l'Italie comme zone source potentielle de précurseurs d'hexanal. En revanche, d'autres zones sources potentielles sont mises en évidence notamment le Sud de la France et le Nord-Est de l'Espagne ainsi que le Nord-Est de la Tunisie. L'apparition de ces zones sources potentielles, à la différence de la carte pour l'acétylène, pourrait mettre en lumière le fait que ces dernières peuvent impacter le site du Cap Corse notamment lors d'épisodes marqués par des masses d'air plus âgées. En effet, l'hexanal peut être formé tout au long du transport tandis que le transport plus long depuis ces régions pourrait minimiser l'impact direct des espèces primaires anthropiques comparé à des régions plus proches comme le Nord de l'Italie (cf. section 5.3 et 5.4.2). Enfin, la carte pour le SO₂ met là encore logiquement en évidence le Nord de l'Italie comme zone source potentielle impactant le Cap Corse. Cependant, une large zone source potentielle apparaît au Sud-Est du site de mesure entre la Sardaigne et la Sicile. Cette zone pourrait indiquer une influence du trafic maritime sur les concentrations mesurées au cours de la campagne.

Le même type d'analyse a été réalisé pour un grand nombre d'autres COV ainsi que sur des mesures aérosols (benzène, CO, isopentane, OC, nitrate, sulfate, ammonium, PM1...) conduisant à des résultats similaires.

Finalement, une méthodologie similaire a été appliquée sur les résultats d'une analyse factorielle de type PMF conduite sur l'ensemble de la base de données collectée pour les polluants gazeux au cours de la campagne (cf. section 7.2.1).

7.2 Sources primaires et secondaires du carbone organique gazeux

7.2.1 Analyses PMF

L'utilisation des modèles de type sources-récepteurs dont le PMF (Positive Matrix Factorization) vise à identifier et estimer la contribution des sources de polluants impactant un site récepteur. Dans notre cas, le caractère éloigné du site de mesure sélectionné par rapport aux sources d'émission de COV et la réactivité potentielle des espèces ne permettent pas l'identification et la répartition de celles-ci de manière quantitative. L'objectif d'une telle approche porte ici sur l'identification de facteurs de co-variations des espèces mesurées pouvant se rapporter à des signatures de sources d'émission primaires mais également à des processus de transformation physico-chimiques s'opérant lors du transport longue distance. Dans cet optique, cette méthodologie a été appliquée à un jeu de données plus complet comprenant des espèces primaires et/ou secondaires (42 espèces ou sommes d'espèces) mesurées par trois techniques différentes (PTR-ToFMS, GC-FID/FID, GC-FID/MS, cf. section 5.1 et 5.2).

Le PMF (EPA PMF3) a été appliqué selon un protocole défini par Sauvage et al. (2009) et reposant sur l'étude d'un certain nombre d'indicateurs statistiques afin de déterminer les paramètres optimaux du modèle (nombre de facteurs, F_{peak}...) qui conduisent à la solution la plus pertinente. Suite à l'application de ce protocole, une solution à 6 facteurs avec un F_{peak} de -0.5 a été retenue. Les résultats obtenus par le modèle PMF sont présentés en figure 25 et en figure 26.

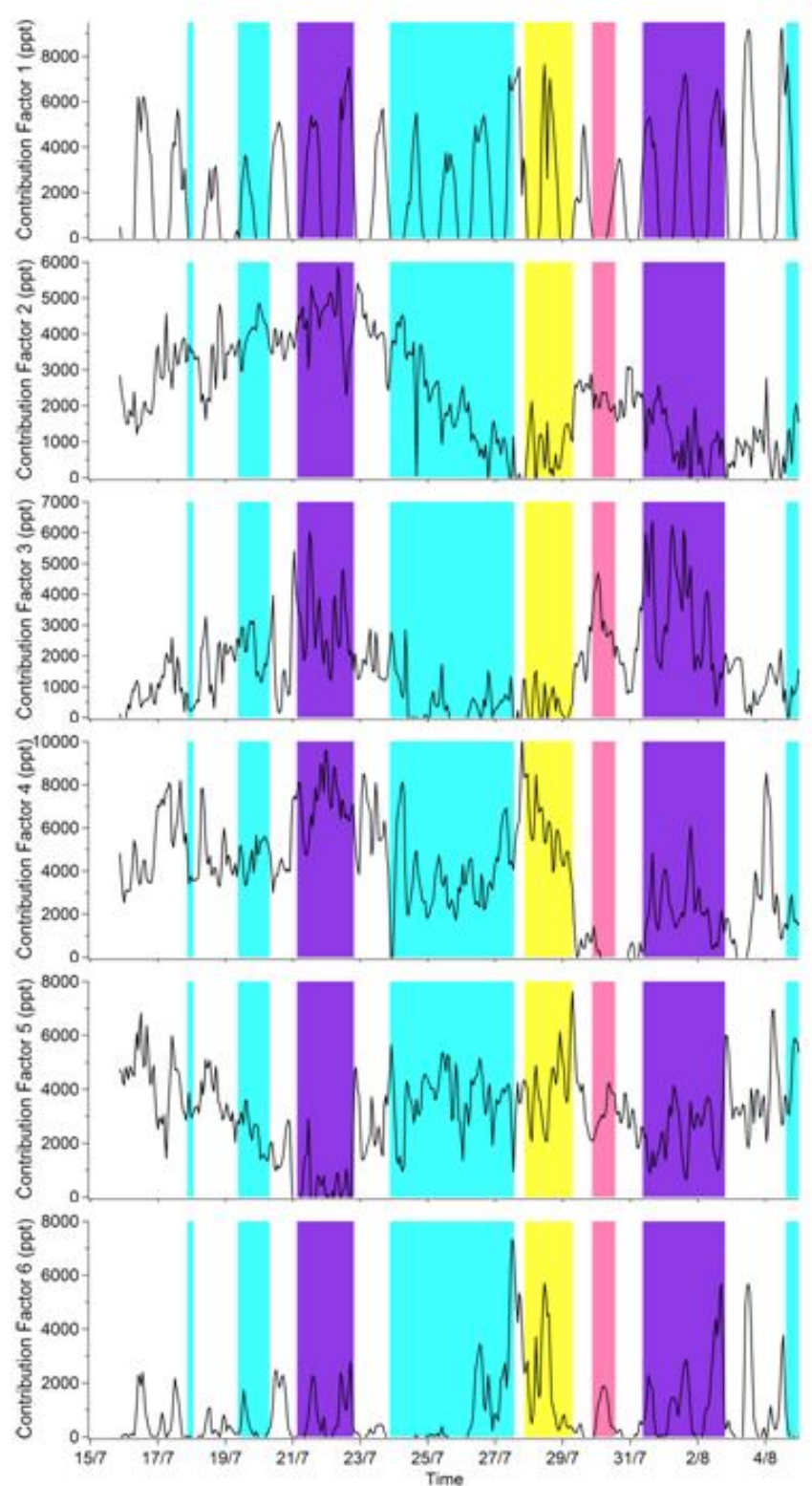


Figure 25 : Séries temporelles des facteurs modélisés par le PMF (en ppt) pour l'ensemble de la campagne ChArMEX. Les périodes des différents secteurs de vents (définis en section 5.3) sont indiquées sous forme de zones colorées (Ouest : bleu ciel, Nord-Est : Violet, Sud : Jaune et Nord-Ouest : Rose).

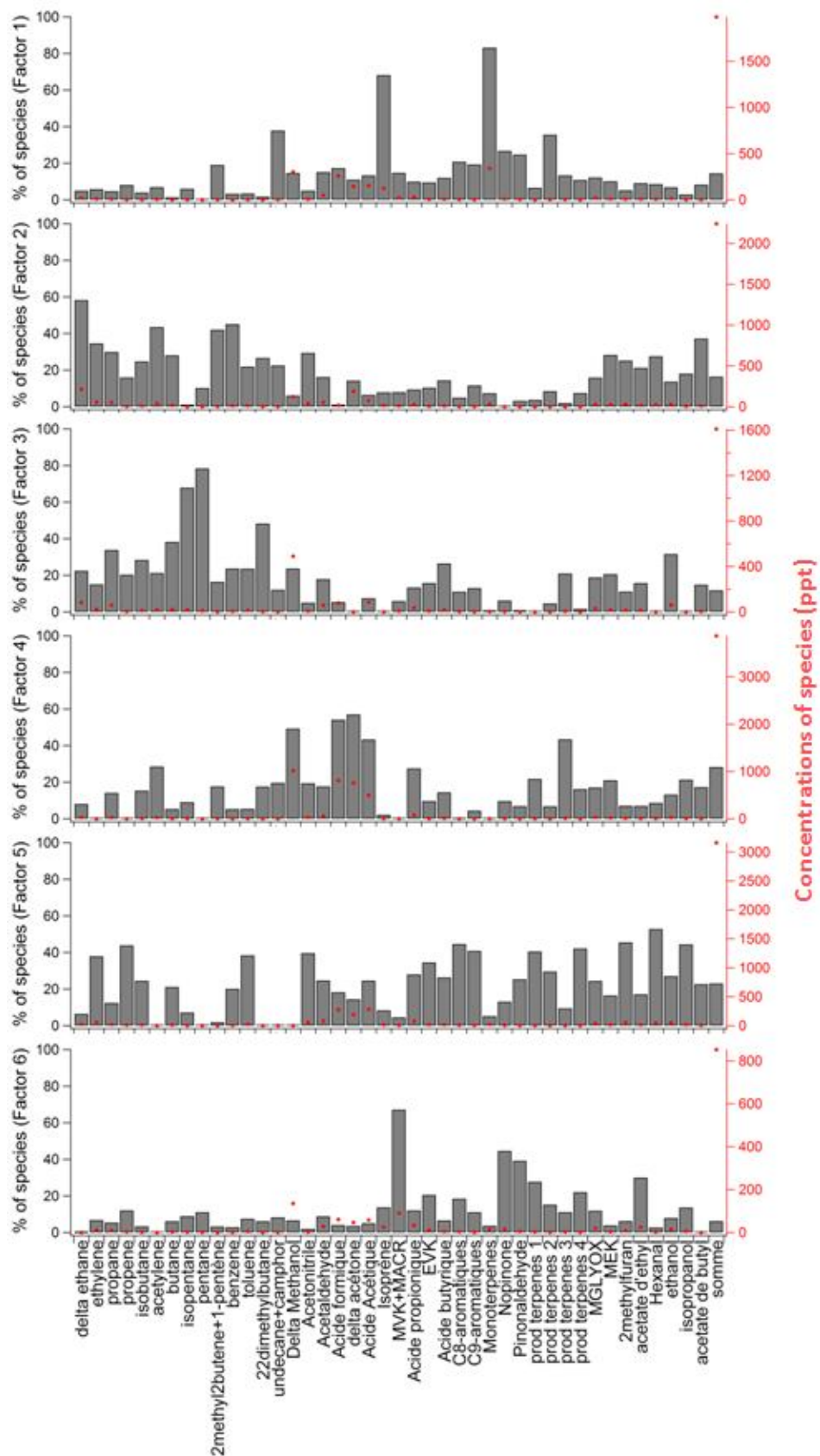


Figure 26 : Profils des facteurs modélisés par le PMF pour 42 espèces pour la campagne ChArMEX, avec les contributions du facteur pour chaque espèce en % (histogramme) et les contributions en concentrations des espèces pour le facteur (points rouge).

Parmi les 6 facteurs obtenus, il est possible de discerner un profil biogénique primaire (Factor 1) caractérisé par un cycle diurne marqué, des concentrations très faibles la nuit et une contribution importante de composés émis par la végétation (Isoprène, Monoterpènes, Camphor). Un facteur biogénique secondaire apparaît également très clairement (factor 6) là encore caractérisé par un cycle diurne marqué et dont les principaux contributeurs sont les produits d'oxydation des composés biogéniques primaires présents dans le facteur 1 (MVK+Méthacroléine, Nopinone, Pinonaldéhyde et autres produits d'oxydation de terpènes). Ensuite, trois facteurs anthropiques primaires (Factor 2, 3 et 5) se caractérisent chacun par des composés traceurs de sources anthropiques primaires et de temps de vie variables. En effet, alors que le facteur 2 est composé majoritairement par des hydrocarbures à temps de vie longs (Ethane, Acétylène, Benzène...), le facteur 3 et le facteur 5 sont composés par des hydrocarbures primaires ayant des temps de vie de plus en plus court (Pentane, Isopentane, 2,2 dimethylbutane... et Propène, Toluène, Isopropanol... respectivement pour les facteurs 3 et 5).

Enfin, un dernier facteur mixte (factor 4) est composé majoritairement d'espèces pouvant avoir des origines à la fois biogéniques et anthropiques telles que les acides carboxyliques (acides formique, acétique, propionique), le méthanol et l'acétone. Ce facteur est ainsi caractérisé par des niveaux élevés à la fois sous l'influence de masses d'air anthropisées (21-22/07) et lors d'épisodes d'émission intenses de composés biogéniques (27-28/07) ainsi que par une assez bonne corrélation ($R^2=0.58$) avec la fraction organique de l'aérosol mesurée par ACSM (voir série temporelle en Figure 27 et corrélation en annexe 6).

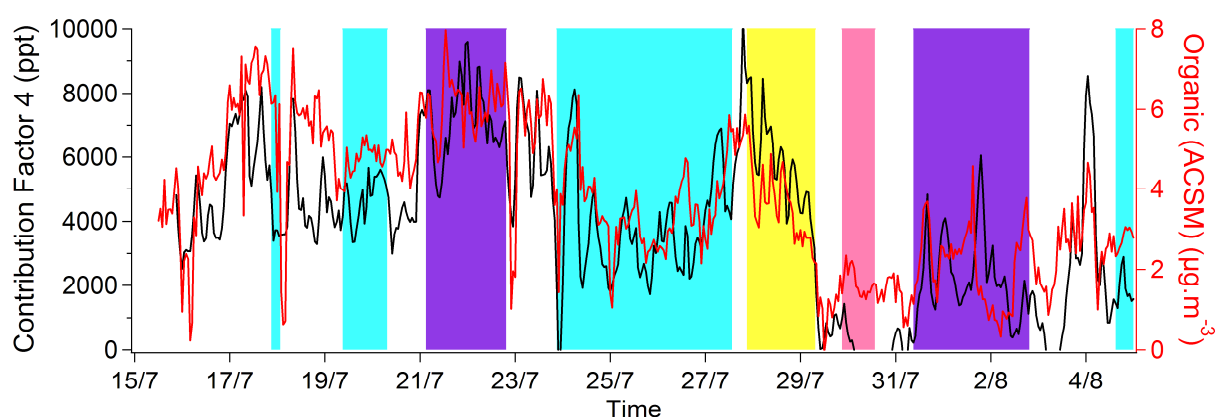


Figure 27 : Séries temporelles du facteur 4 (facteur secondaire mixte) modélisés par le PMF (en ppt) et de la fraction organique de l'aérosol mesurée par ACSM (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) pour l'ensemble de la campagne ChArMEx. Les périodes des différents secteurs de vents (définis en section 5.3) sont indiqués sous forme de zones colorées (Ouest : bleu ciel, Nord-Est : Violet, Sud : Jaune et Nord-Ouest : Rose).

En l'absence d'une spéciation plus fine de la fraction organique de l'aérosol, il n'a toutefois pas été possible d'analyser les corrélations avec l'aérosol organique primaire et les différentes classes d'oxydation de l'AOS. Les facteurs PMF issus des données ACSM permettront une meilleure identification des processus pouvant être associés à ce facteur.

Le modèle Concentration Field décrit plus haut a également été appliqué aux facteurs obtenus par l'analyse PMF. L'objectif d'une telle approche est de localiser des zones associées aux facteurs pour aider à l'identification et à une meilleure compréhension des processus mis en jeu. Ainsi, la carte obtenue pour le facteur 2 (anthropique primaire à long temps de vie)

est présentée en figure 28. Celle-ci met en évidence, là encore, le Nord de l'Italie et le Nord-Est de la Tunisie comme zones sources potentielles de composés primaires d'origine anthropique. Contrairement aux cartes mono-espèces, le Sud-Est de la France apparaît également comme zone émettrice contribuant aux concentrations de polluants primaires mesurés au Cap Corse. L'analyse des cartes pour les autres facteurs (biogéniques, produits d'oxydation, espèces secondaires,..) apparaît plus difficile à interpréter compte tenu d'une possible part locale significative pour ces derniers.

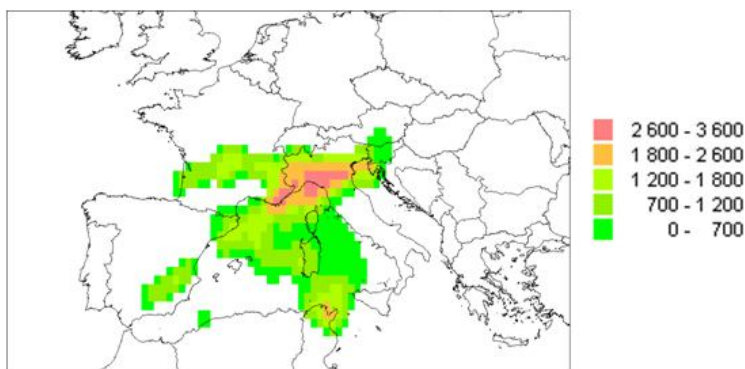


Figure 28 : Cartes de contributions simulées par le modèle CF pour le Facteur 2 (anthropique primaire) en ppt pour le site du Cap Corse durant la campagne ChArMEX.

Enfin, l'analyse des composés oxygénés poly-fonctionnalisés n'ayant pas été finalisée à l'échéance du projet, il ne nous a pas été possible de confronter les facteurs obtenus par l'analyse PMF avec les concentrations de ces espèces. Il est toutefois envisagé d'utiliser les facteurs PMF obtenus pour aider à distinguer des associations et des situations en lien avec la formation des composés oxygénés polyfonctionnels mesurés durant la campagne.

7.2.2 Analyse en Composantes Principales

De manière indépendante et complémentaire à l'analyse PMF, une analyse factorielle a été réalisée par la méthode de maximum de vraisemblance suivie d'une rotation Varimax, afin de maximiser la variance, et ainsi de rendre l'interprétation plus facile. Cette analyse a été effectuée à partir de 19 variables. Le formaldéhyde n'a pas été pris en compte dans cette analyse en raison du nombre important de données manquantes et dans le but de maximiser le nombre de données d'entrée et donc la robustesse du calcul. Pour la même raison, les monoterpènes totaux mesurés par PTR-MS ont été inclus dans l'analyse factorielle, au lieu de la somme des différents monoterpènes qui ont été mesurés à des résolutions temporelles inférieures.

Dans un premier temps, les matrices de corrélations ont été examinées et suggèrent que les composés oxygénés tels que glycolaldéhyde, méthylglyoxal et hydroxyacétone mesurés pendant la campagne sont issus majoritairement de l'oxydation de l'isoprène (aucun d'entre eux n'a montré de corrélation avec les traceurs anthropiques mais ils ont tous montré des corrélations entre eux et avec la somme MVK+MACR). Des corrélations ont été aussi observées entre l'acétone, l'acide formique, l'acétaldéhyde et le méthanol, ce qui suggère que ces oxygénés ont des sources d'émission ou des mécanismes de production communs.

Après rotation Varimax, l'analyse factorielle a permis de retenir deux facteurs, qui expliquent à eux seuls 59% de la variance totale expliquée. On voit sur la figure 29 que les composés qui montrent des saturations supérieures à 0.6 exclusivement sur le facteur D1,

sont l'isoprène, la somme des monoterpènes, la somme MVK+MACR, la nopinone et pinonaldéhyde, l'acide formique et l'hydroxyacétone+acide propinoïque. Le facteur D1 réunit donc les COV biogéniques primaires et leurs produits d'oxydation, il a donc été identifié comme le facteur « COVB et leurs produits d'oxydation ». Les composés qui montrent des saturations supérieures à 0.6 exclusivement avec le facteur D2 sont l'acétylène, l'éthane, le propane, l'isobutane et le CO. Ce second facteur a donc été nommé « COV anthropiques ».

Les autres composés oxygénés montrent des saturations supérieures à 0.3 sur les deux facteurs D1 et D2, ce qui semble suggérer que leurs sources sont mixtes. La méthylglyoxal présente une saturation faible avec le facteur D2 et forte avec le facteur D1, ce qui témoigne d'une contribution principalement biogénique. Les saturations de l'acétaldéhyde, de l'acide acétique+GLYA et de l'hydroxyacétone sont supérieures à 0.6 sur le facteur D1, et supérieures à 0.4 sur le facteur D2. L'ensemble de ces composés est donc à priori influencé par les deux sources, même si il semblerait que la contribution biogénique domine. Les composés oxygénés à plus longue durée de vie, sont ceux qui montrent les meilleures corrélations avec le facteur D2 et qui sont donc le plus influencé par la source anthropique. L'acide formique présente des saturations comprises entre 0.4 et 0.6 avec les deux facteurs. Finalement, le méthanol, et l'acétone montrent des saturations égales à 0.55, et 0.41 sur le facteur D1, contre 0.63 et 0.63 sur le facteur D2. Cette analyse factorielle permet donc de montrer des relations entre les variables considérées et les facteurs anthropiques et biogéniques. En particulier, elle a permis de démontrer l'importance de la contribution biogénique à la formation de l'ensemble des composés oxygénés étudiés. En effet, le facteur biogénique a plus de poids par rapport au facteur anthropique et explique 38 % de la variance des variables étudiées contre 21% pour le facteur anthropique. L'analyse factorielle ne permet cependant pas une quantification précise de la contribution des sources comme le fait la PMF.

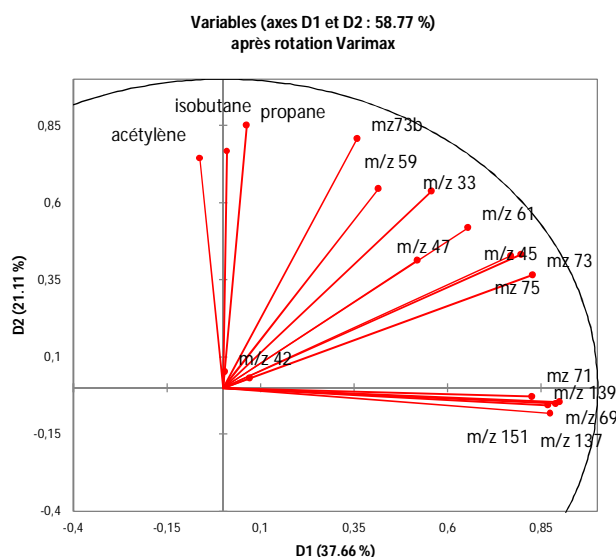


Figure 29 : Représentation graphique de l'analyse factorielle (axe horizontal : D1, axe vertical : D2)

8 Evolution du carbone organique gazeux dans le panache

DL2.1: Spéciation in-situ du carbone organique gazeux
DL 3.5 : Impact du carbone organique secondaire

Les différents scénarios de panache OD développés dans le cadre de cette étude ont été utilisés pour explorer l'évolution du carbone organique dans les panaches et son impact sur la formation de l'AOS et la réactivité de OH. La figure 30 reporte la contribution des composés organiques oxygénés et des hydrocarbures à (i) la concentration massique en composés organiques en phase gazeuse et particulaire et (ii) la réactivité de OH pour les scénarios « panache parisien » hivernal et estival et le scénario « panache de Mexico ».

Pour le scénario « panache parisien » hivernal, la masse d'air initialement soumise aux émissions moyennes de la France comprend environ $40 \mu\text{g m}^{-3}$ de composés organiques en phase gazeuse. La concentration en composés organiques augmente jusqu'à $140 \mu\text{g m}^{-3}$ lorsque la masse d'air passe sur l'Île de France et retrouve les concentrations stationnaires de composés organiques du scénario continental après 4 jours d'évolution. Les composés oxygénés contribuent à environ 25% à la masse de carbone organique gazeux. Les émissions de l'Île de France influencent majoritairement les concentrations en hydrocarbures gazeux dans le panache. Lors de son passage sur l'Île de France, la masse d'aérosols organiques augmente d'environ $8 \mu\text{g m}^{-3}$ à un maximum de $10 \mu\text{g m}^{-3}$. L'influence de l'Île de France sur les concentrations stationnaires en aérosol organique disparaît après une journée d'évolution du panache. Un tiers de l'aérosol organique est oxygéné, provenant du transfert gaz/particule des composés secondaires formés au cours de l'oxydation en phase gazeuse. Les émissions de l'Île de France sur l'aérosol organique influencent principalement la fraction primaire (hydrocarbures) en hiver. Le temps de vie de OH simulé diminue de $6 \cdot 10^{-2}$ à $1,5 \cdot 10^{-2}$ s lors du passage de la masse d'air sur l'Île de France. La réactivité de OH est majoritairement due aux NOx (> 75%), les hydrocarbures et les composés organiques oxygénés contribuant chacun à 10 %. Les émissions de l'Île de France entraînent une augmentation de la réactivité liée principalement à l'augmentation des concentrations de NOx et à une moindre mesure des concentrations des hydrocarbures.

Pour le scénario « panache parisien » estival, la masse d'air soumise aux émissions moyennes de la France comprend environ $15 \mu\text{g m}^{-3}$ de composés organiques en phase gazeuse. La concentration en composés organiques gazeux augmente jusqu'à $40 \mu\text{g m}^{-3}$ lorsque la masse d'air passe sur l'Île de France et retrouve les concentrations stationnaires du scénario continental après 4 jours d'évolution. Les composés oxygénés contribuent à environ 75 % à la masse de carbone organique gazeux. Les émissions de l'Île de France influencent aussi bien les concentrations en hydrocarbures qu'en composés organiques oxygénés gazeux dans le panache estival. La masse d'aérosols organiques est d'environ $8 \mu\text{g m}^{-3}$; l'influence des émissions de l'Île de France sur les concentrations stationnaires en aérosol organique est peu visible sur ce panache estival. La majorité de l'aérosol organique a une origine secondaire. Le temps de vie de OH diminue de $0,3$ à $8 \cdot 10^{-2}$ s suite au passage de la masse d'air sur l'Île de France. La réactivité de OH est majoritairement due aux NOx (> 50%) ; les hydrocarbures et les composés organiques oxygénés contribuent respectivement à moins de 10% et à plus de 30%. Les émissions de l'Île de France entraînent une augmentation de la réactivité liée principalement à l'augmentation des concentrations de NOx sur l'Île de France et aux composés organiques oxygénés dans le panache parisien.

Pour le scénario « panache de Mexico », le panache contient environ $400 \mu\text{g m}^{-3}$ de composés organiques gazeux lorsque la masse d'air se détache de Mexico à 15h. Ces composés organiques gazeux sont majoritairement des hydrocarbures et la contribution des composés oxygénés augmente avec le vieillissement de la masse d'air pour contribuer à plus de 50% massique du carbone organique gazeux après un jour d'évolution. Le carbone organique gazeux est éliminé de la masse d'air après 3 jours d'évolution sous le vent de Mexico. La masse d'aérosols organiques est d'environ $20 \mu\text{g m}^{-3}$ avant que le panache se détache de Mexico. Plus de 80% de l'aérosol organique a alors une origine secondaire. Cette masse augmente

dans le panache suite à une augmentation des composés organiques secondaires puis diminue par dilution. La contribution secondaire à l'aérosol organique ne cesse d'augmenter avec le vieillissement de la masse d'air. L'aérosol organique est éliminé au bout de 4 jours d'évolution du panache. Le temps de vie de OH est d'environ $2 \cdot 10^2$ s lorsque la masse d'air se détache de Mexico, avec environ 55% de contribution des NOx, 20% des hydrocarbures et 25% des composés organiques oxygénés. Au bout d'un jour d'évolution de la masse d'air, la contribution des NOx à la réactivité de OH devient négligeable et n'est due qu'à la présence des composés organiques en phase gazeuse.

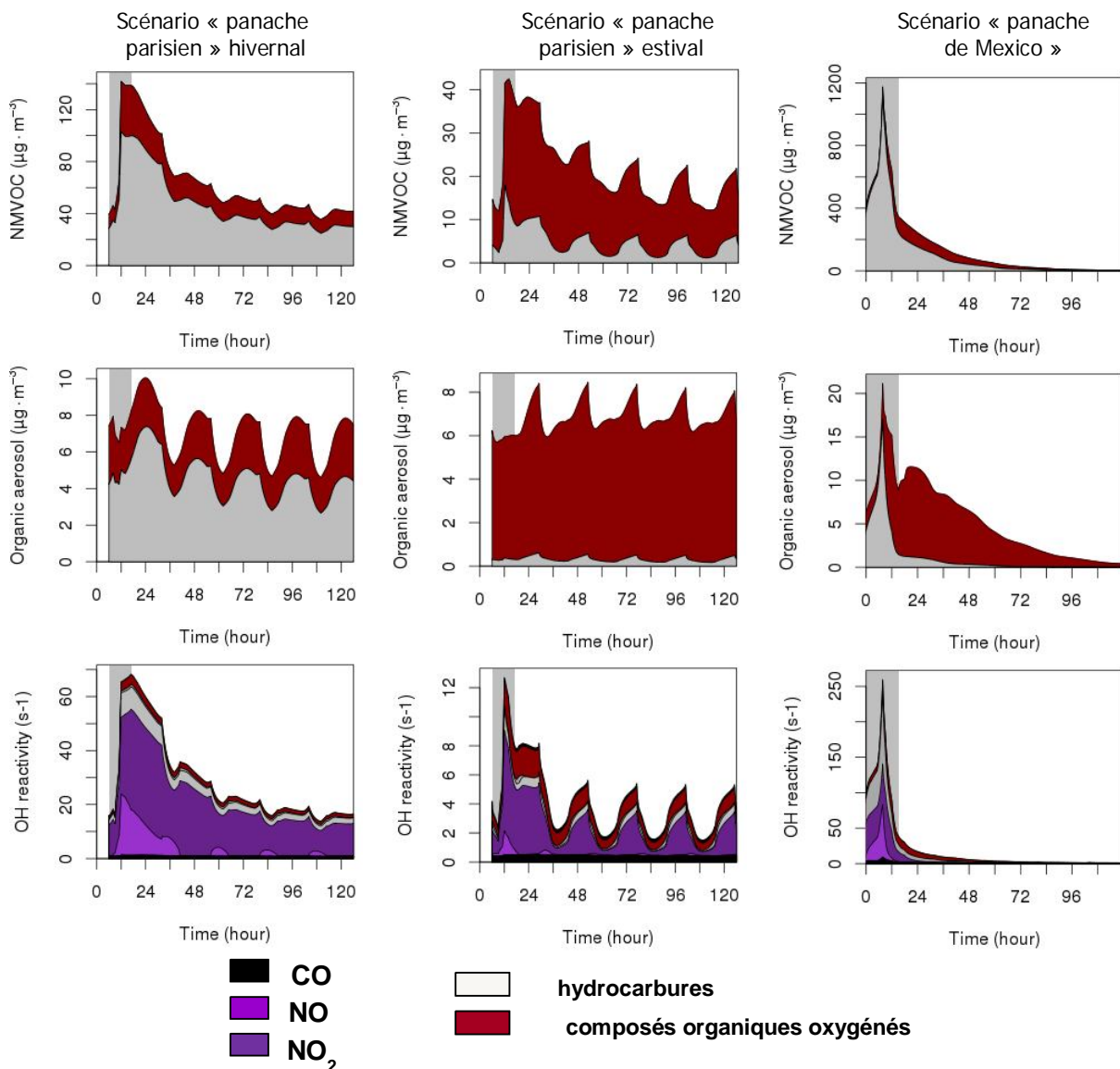


Figure 30 : Evolution simulée du carbone organique gazeux, de l'aérosol organique et de la réactivité de OH pour les scénarios « panache parisien » hivernal et estival et le scénario « panache de Mexico ». La zone grisée représente le passage de la masse d'air sur l'Île de France pour les scénarios « panache parisien » et sur Mexico pour le scénario « panache de Mexico ».

La masse d'aérosol organique et l'influence de la saison sur la contribution des hydrocarbures et composés organiques oxygénés dans les différents scénarios simulés est en accord avec les mesures (e.g. Belis et al., 2013). Les temps de vie de OH simulés et la

contribution des différentes espèces à la réactivité de OH pour ces scénarios est de plus cohérente avec les observations (e.g. Dolgorouky et al., 2012).

Les observations réalisées pendant la campagne ChArMEx permettent aussi de conforter qualitativement le modèle OD pour les scénarios d'évolution de panache. Les principales familles de COV oxygénées simulées (carbonylés, hydroxylées et acides) (cf. § 4.1) sont présentes au Cap Corse. Parmi elles, les espèces carbonées mono fonctionnalisées de faible poids moléculaire (acétone, butanone, PAN, acétaldéhyde) sont aussi présentes à forte concentration. La plage du temps de transport moyen relevée au Cap Corse est comprise entre 10h et 48h comme l'a montré l'analyse des temps de transport en § 5.3. A cette échéance de temps, les COVO représentent alors 75% en masse du carbone organique total dans la simulation de « panache parisien » ou de scénario « continental » en condition estivale. La réactivité moyenne de OH pour ces scénarios estivaux est quant à elle de 5 s^{-1} à 8 s^{-1} et reste cohérente avec la réactivité mesurée au Cap Corse même en s'affranchissant de la contribution des espèces biogéniques émises localement. Enfin, les concentrations de l'aérosol organique dans les deux panaches simulés sont de $7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne avec une amplitude de variation de 5 à $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Une nouvelle fois, les ordres de grandeur sont cohérents avec les mesures au Cap Corse qui oscillent entre 2 et $8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ au cours de la campagne (figure 28).

9 Bilan et perspectives

9.1 Bilan

- **D'un point de vue méthodologique :**

CARBO-SOR s'est appuyé sur le développement ambitieux d'outils méthodologiques en modélisation et en métrologie.

Le modèle inverse développé a montré non seulement sa capacité à corriger l'inventaire européen de référence pour une quinzaine de COV primaires mais aussi à améliorer les simulations en mode prévision par les modèles de chimie transport par comparaison aux observations de surface. Ce modèle se pose donc à la fois comme un outil d'évaluation adapté des inventaires existant mais aussi comme une alternative des modèles bottom-up de quantification des émissions.

Le modèle de boîte OD utilisant le générateur de schéma chimique GECKO-A permet, à ce jour, de suivre raisonnablement l'évolution de la composition chimique d'un panache de pollution selon différents scénarios environnementaux. Les observations réalisées pendant la campagne ChArMEx ont permis en particulier de conforter qualitativement le modèle pour le scénario estival d'évolution du panache et à l'échéance de temps de transport des masses d'air continentales au Cap Corse (10h à 48h). Compte tenu de la complexité du mélange organique, l'utilisation de ce modèle comme outil exploratoire de recherche de COVO traceurs de processus d'oxydation est cependant sujet à caution et semble difficilement utilisable comme tel. Une analyse a posteriori reste envisageable à partir des observations.

Deux méthodes de mesure, CRM et IMPIOVOC, de mesure de la réactivité totale vis-à-vis du radical OH et des COV oxygénés mono et polyfonctionnels (carbonylés, hydroxylés et carboxylés) ont été adaptées, optimisées et déployées avec succès sur le terrain au cours de la campagne intensive ChArMEx.

- **Du point de vue de la composition du carbone organique gazeux et de sa réactivité :**

Les mesures réalisées au Cap Corse au cours de la campagne ChArMEx en juillet-août 2014 ont permis d'établir une base de données unique, extrêmement détaillée et complexe pour le carbone organique gazeux. Elles ont montré d'une part les très faibles niveaux de concentrations rencontrés pour les COV d'origine anthropique (quelques ppt) et les niveaux significatifs des COV d'origine biogénique qui sont émis localement (jusqu'à 1200 ppt pour l'isoprène). La distribution du carbone organique gazeux est d'autre part dominée par les COV oxygénés qui expliquent en moyenne 69% de la distribution en volume. Enfin, la réactivité totale mesurée est basse (5 sec^{-1} en moyenne) et en accord avec les faibles niveaux de concentrations mais présente une variabilité temporelle importante (maximum : 15 sec^{-1}).

Plusieurs indicateurs qualitatifs et quantitatifs ont été mis en place afin de qualifier les événements de transport longue distance selon les trois critères suivants: temps de transport moyen depuis la dernière contamination anthropique potentielle, origine des masses d'air, horloges photochimiques. La combinaison de ces différents indicateurs s'est avérée concluante et montre que les secteurs Nord-Est et Ouest dominant (20% et 30% respectivement) avec, pour ces derniers, des temps de transport supérieurs à 1,5 jour associés aux âges photochimiques les plus élevés et caractéristiques de sites de fond très reculés.

L'analyse des variations des concentrations de l'ensemble des COV, de la réactivité mesurée et de la réactivité manquante, c'est-à-dire non expliquée par les COV actuellement identifiés et quantifiés, n'a pas mis en évidence de relation systématique entre l'origine des masses d'air et les niveaux et la composition du carbone organique gazeux. En particulier, un cycle diurne similaire et une réactivité plus importante au cours des journées associées à des températures élevées et à de forts niveaux de COV biogénique suggèrent que les émissions biogéniques locales de COV sont un des principaux paramètres contrôlant les niveaux et la variabilité de la réactivité de OH pendant la campagne au Cap Corse, expliquant en moyenne 50% de la réactivité calculée. Toutefois, le fait d'observer une réactivité manquante plus importante pendant une période où les masses d'air proviennent de l'Ouest, avec un temps de transport de 36-48h, suggère l'impact de composés secondaires fonctionnalisés et réactifs (fonctions oxygénées) mais non encore identifiés et quantifiés ; la présence possible mais non détectée d'autres monoterpènes ne peut d'ailleurs expliquer cette différence. Cette hypothèse est en accord avec d'autres études sur la réactivité manquante en site reculé.

- **Du point de vue des sources du carbone organique gazeux :**

La modélisation inverse a permis d'obtenir un inventaire corrigé des émissions pour 14 COV anthropiques et un COV biogénique (isoprène) et une distribution spatiale des flux corrigés de l'inventaire de référence EMEP. Une cartographie des sources du carbone organique gazeux primaire à l'échelle de l'Europe a ainsi été établie. Les simulations par le modèle de chimie transport POLair3D donnent de meilleurs résultats avec l'inventaire corrigé qu'avec l'inventaire original dans généralement plus de 80% des cas en comparant avec les observations issues des stations EMEP.

La mise en œuvre complémentaire ou combinée de modèles statistiques source récepteur (Positive Matrix Factorization, Concentration Field, analyse factorielle) a permis de mettre en évidence l'impact, à l'échelle du transport longue distance, des sources d'émission primaires sur les concentrations mesurées au Cap Corse. Au-delà de la confirmation de la contribution de zones sources déjà reconnues par les inventaires y compris celui corrigé après la modélisation inverse (Italie du Nord et Europe de l'Est), l'influence du Nord Est de la Tunisie et du Nord Est de l'Espagne a pu être révélée grâce à l'utilisation d'un COV oxygéné, l'hexanal, comme traceur de la formation secondaire au cours du transport dans des masses d'air au-

delà de 24h et dont l'impact serait minimisé avec seulement la prise en compte des composés primaires à cette échelle de temps.

9.2 Lien CARBOSOR-ChArMEx-SAFMED

Le projet CARBO-SOR s'inscrit pleinement dans les actions du programme ChArMEx qui est un cadre adapté pour poursuivre les différentes actions engagées dans le projet. L'identification des COV oxygénés mesurés par IMPIOVOC et leur contribution à la réactivité manquant sera évaluée. Par ailleurs, la méthode de modélisation inverse pourra être utilisée pour développer un inventaire européen corrigé en utilisant les données de COV obtenus dans ce projet. Les données obtenues à la station du Cap Corse offrent des informations pour le sud-est (en particulier l'Italie, Espagne) qui ne sont pas disponibles dans le réseau EMEP utilisé ici pour 2005. Malheureusement, les retards importants du programme expérimental ChArMEx n'ont pas permis l'utilisation de ces données pour le développement d'un inventaire d'émissions corrigé dans le cadre de ce projet. Il est envisagé d'utiliser l'inventaire corrigé avec la méthode C dans des simulations de pollution atmosphérique qui seront effectuées dans le projet SAFMED financé par l'Agence nationale de la recherche (ANR) et le Cerea.

Implications pratiques, recommandations, réalisations pratiques, valorisation

Le projet CARBOSOR confirme l'intérêt et l'abondance des COV/COVO loin des zones d'émissions et la nécessité du maintien de leur mesure systématique sur le long terme, en particulier s'agissant des espèces oxygénées encore peu renseignées mais néanmoins abondantes et dominant la distribution du carbone organique gazeux. Leur observation et la compréhension de leur rôle clé dans les processus photochimiques intervenant pendant le transport restent essentielles pour l'amélioration et l'évaluation des modèles. Cette expérience a par ailleurs montré les difficultés et l'importance du déploiement nécessaire pour l'observation de ces espèces traces sur un site reculé. Enfin, le projet a montré la pertinence à renforcer les observations de fond sur le bassin ouest méditerranée.

En terme de valorisation, ces travaux ont fait l'objet de nombreuses communications orales (EGU, Workshop CHARME, ..). Un premier article a été publié concernant la modélisation inverse à l'échelle européenne (Koohkan et al, 2012). D'autres articles sont en cours d'écriture traitant des développements météorologiques (ie. Dusanter et al., Michoud et al., Zanoni et al.) et de l'interprétation des données (ie. Kalogridis et al., Michoud et al., Zanoni et al.).

Transfert vers les politiques publiques

Le projet CARBO-SOR participe à une meilleure quantification des sources impactant la présence des COV en Europe, en particulier au Sud de l'Europe en apportant des éléments méthodologiques de caractérisation des sources primaires et secondaires avec pour la première fois la comparaison et la validation de deux méthodes complémentaires : la modélisation inverse et la modélisation statistique source récepteur qui sont toutes deux à visée opérationnelles et déjà utilisées en ce sens aux USA. Cette connaissance devrait permettre de mieux contraindre les émissions dans les modèles de chimie-transport. Par ailleurs, les résultats et l'expérience acquise sur la mise en œuvre de ces deux outils permettront d'évaluer les apports, les limites et la faisabilité de leur application dans la surveillance, l'évaluation et la gestion de la pollution longue distance.

Partenariat mis en place, projeté, envisagé

Ce projet s'insère dans un plus vaste programme ChArMEx et les actions initiées dans le cadre de CARBO-SOR se poursuivront dans le cadre d'actions en cours comme SAFMED (ANR Blanc 2012-2016 ; coord. : K. Sartelet, CERE).

Références

Aumont, B., S. Szopa, and S. Madronich, Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2497-2517, 2005.

Carter, W.P., and Atkinson, R. (1996). Development and evaluation of a detailed mechanism for the atmospheric reactions of isoprene and NOx. *International Journal of Chemical Kinetics* 28, 497-530.

Dolgorouky, C., V. Gros, R. Sarda-Esteve, V. Sinha, J. Williams, N. Marchand, S. Sauvage, L. Poulain J. Sciare, and B. Bonsang, Total OH reactivity measurements in Paris during the 2010 MEGAPOLI winter campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 9593-9612, 2012.

Holzinger, R., Lee, A., Paw, K. T. and Goldstein, U. A. H.: Observations of oxidation products above a forest imply biogenic emissions of very reactive compounds, *Atmos Chem Phys*, 5(1), 67–75, doi:10.5194/acp-5-67-2005, 2005.

Goliff, W.S., W.R. Stockwell, C.V. Lawson (2013). The regional atmospheric chemistry mechanism, version 2, *Atmos. Environ.*, 68, 174-185.

Jobson, B. T., Z. Wu and H. Niki (1994). Seasonal trends of isoprene, C2-C5 alkanes and acetylene at a remote boreal site in Canada. *J. Geophys. Res.*, 99, 1589-1699.

Kim, Y., K. Sartelet, C. Seigneur (2009). Comparison of two gas-phase chemical kinetic mechanisms of ozone formation over Europe. *J. Atmos. Chem.*, 64, 89-119.

Kim, S., Guenther, A., Karl, T. and Greenberg, J.: Contributions of primary and secondary biogenic VOC total OH reactivity during the CABINEX (Community Atmosphere-Biosphere INteractions Experiments)-09 field campaign, *Atmos Chem Phys*, 11(16), 8613–8623, doi:10.5194/acp-11-8613-2011, 2011.

Koohkan, R.M., M. Bocquet, Y. Roustan, Y. Kim, C. Seigneur (2013). Estimation of volatile organic compound emissions for Europe using data assimilation, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 5887-5905.

Kovacs, T. A., Brune, W. H., Harder, H., Martinez, M., Simpas, J. B., Frost, G. J., Williams, E., Jobson, T., Stroud, C., Young, V., Fried, A. and Wert, B.: Direct measurements of urban OH reactivity during Nashville SOS in summer 1999, *J. Environ. Monit.*, 5(1), 68–74, doi:10.1039/b204339d, 2003.

Liu, Y.J., Herdlinger-Blatt, I., McKinney, K.A., and Martin, S.T. (2013). Production of methyl vinyl ketone and methacrolein via the hydroperoxyl pathway of isoprene oxidation. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 5715–5730.

Mallet, V., D. Quélo, B. Sportisse, I. Korsakissok (2007). Polyphemus: une plate-forme multimodèles pour la pollution atmosphérique et l'évaluation des risques. *Pollution Atmosphérique*, 49, 423-431.

Martinez, M.: OH and HO₂ concentrations, sources, and loss rates during the Southern Oxidants Study in Nashville, Tennessee, summer 1999, *J. Geophys. Res.*, 108(D19), doi:10.1029/2003JD003551, 2003.

Parrish, D. D., A. Stohl, C. Forster, E. L. Atlas, D. R. Blake, P. D. Goldan, W. C. Kuster, J. A. de Gouw (2007). Effects of mixing on evolution of hydrocarbon ratios in the troposphere. *J. Geophys. Res.* -A, 112, D10.

Rudolph, J., and F. J. Johnen (1990). Measurements of light atmospheric hydrocarbons over the Atlantic in regions of low biological activity. *J. Geophys. Res.*, 95, 20583-20591.

Sartelet, K., E. Debry, K. Fahey, M. Tombette, Y. Roustan, B. Sportisse (2007). Simulation of aerosols and gas phase species over Europe with the Polyphemus system. Part I: model-to-data comparison for year 2001. *Atmos. Environ.*, 41, 6116-6131.

Sauvage, S. (2008). Origine et comportement des composés Hydrocarbonés Non Méthaniques (HCNM) en zone rurale. PhD Thesis, Ecole des Mines de Douai. Douai, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Sauvage, S., H. Plaisance, N. Locoge, A. Wroblewski, P. Coddeville and J. C. Galloo (2009). Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas. *Atmos. Environ.*, 43, 2340-2441.

Seibert, P., H. Kromp-Kolb, U. Baltensperger, D. T. Jost, M. Schwikowski, A. Kasper and H. Puxbaum (1994). Trajectory analysis of aerosol measurements at high alpine sites. EUROTRAC Symposium' 94, Garmish-Partenkirchen, Germany, Academic Publishing bv, The Hague.

Sinha, V., Williams, J., Crowley, J. N., and Lelieveld, J.: The comparative reactivity method - a new tool to measure total OH reactivity in ambient air, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 2213-2227, 2008.

Stroud, C.A., Roberts, J.M., Goldan, P.D., Kuster, W.C., Murphy, P.C., Williams, E.J., Hereid, D., Parrish, D., Sueper, D., Trainer, M., et al. (2001). Isoprene and its oxidation products, methacrolein and methylvinyl ketone, at an urban forested site during the 1999 Southern Oxidants Study. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 106, 8035–8046.

Yoshino, A., Sadanaga, Y., Watanabe, K., Kato, S., Miyakawa, Y., Matsumoto, J. and Kajii, Y.: Measurement of total OH reactivity by laser-induced pump and probe technique—comprehensive observations in the urban atmosphere of Tokyo, *Atmos. Environ.*, 40(40), 7869–7881, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.07.023, 2006.

Valorisation

- **Communications orales ou poster :**

Preliminary insights into the chemical composition and emissions of urban VOCs in the East Mediterranean. A. Borbon, S. Sauvage, C. Afif, J. Bechara, T. Leonardis, I. Fronval, A. Waked, J. Brioude, T. Salameh, N. Locoge. Poster présenté à l'AGU, San Francisco, 5-9 décembre 2011.

Kalogridis Cerise, Valérie Gros, Bernard Bonsang, Vincent Michoud, Nadine Locoge, Stéphane Sauvage, Thierry Léonardis, Sébastien Dusanter, Alexandre Kukui, Aurélie Colomb, Matthieu Cazaunau, Francois Gheusi, Agnès Borbon, Nikos Daskalakis and Maria Kanakidou, Characterization of primary and secondary biogenic volatile organic compounds (BVOCs) in Corsica during the ChArMEx experiment, summer 2013, poster présenté à l'European Geophysical Union Conference, Vienne, Autriche, April 2014.

Nora Zannoni, Sébastien Dusanter, Valérie Gros, Roland Sarda-Estève, Vincent Michoud, Vinayak Sinha and Bernard Bonsang, Intercomparison of two Comparative Reactivity Method instruments in the Mediterranean basin during summer 2013, poster présenté à l'European Geophysical Union Conference, Vienne, Autriche, April 2014

Zannoni N., Gros V., Sarda R., Bonsang B., Sinha V., Kalogridis C., Michoud V., Dusanter S., Locoge N., Sauvage S., Leonardis T., Kukui A., Colomb A., Cazaunau M., Borbon A., Impact of Biogenic Volatile Organic Compounds on Total OH reactivity at a remote site in the Mediterranean basin during summer 2013, poster présenté à la Gordon Conference, Biogenic Hydrocarbons in the Atmosphere, interactions in a Changing World, Girona, Spain, Juin 2014.

S. Dusanter V. Michoud, S. Sauvage, T. Leonardis, N. Locoge, Characterization of air masses at the Cap Corsica ground site during the ChArMEx intensive field campaign. What can we learn from VOC measurements?, Meeting ChArMEX, Toulouse (France), 24 January 2014

S. Dusanter, S. Sauvage, N. Locoge, V. Michoud, N. Touati, S. Zhang, V. Riffault, Ground measurements of carboxylic acids during the ChArMEx field campaign using PTR-ToFMS, EGU European Geosciences Union General Assembly 2014, Vienna (Austria), 27 April – 02 May 2014

V. Michoud, S. Sauvage, S. Dusanter, T. Leonardis, N. Locoge, Chemical speciation and source apportionment of gaseous precursors observed at a remote site in the Mediterranean basin, EGU European Geosciences Union General Assembly 2014, Vienna (Austria), 27 April – 02 May 2014

V. Michoud, S. Dusanter, S. Sauvage, N. Locoge, V. Gros, T. Leonardis, B. Bonsang, C. Kalogridis, Intercomparison of ambient BVOC measurements: What useful information can we infer for the ACTRIS program ? , 4th ACTRIS General Meeting , Clermont-Ferrand, France, June 10-13, 2014

Ouzebidour, F., La, S., Camredon, M., Aumont, B., Modélisation explicite de la formation de l'aérosol organique secondaire, Ateliers de Modélisation de l'Atmosphère, Toulouse, 2013.

Ouzebidour, F, Camredon, M, La, S , Madronich, S, Lee Taylor, J, Hodzic, A, Beekmann, M, Siour, G, Aumont, B, Exploration of the seasonal variation of organic aerosol composition using an explicit modeling approach, European Geosciences Union, Vienna, April 2014.

- **Articles publiés (4):**

1. Aumont, B, Camredon, M, Mouchel-Vallon, C, La, S, Ouzebidour, F, Valorso, R, Lee-Taylor, J, Madronich, S, Modeling the influence of alkane molecular structure on secondary organic aerosol formation, *Faraday Discussions*, 165, 105-122, 2013
2. B. Aumont, R. Valorso, C. Mouchel-Vallon, M. Camredon, J. Lee-Taylor, S. Madronich, "Modeling SOA formation from the oxidation of intermediate volatility n-alkanes", *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 7577-7589, 2012.
3. A. Hodzic, S. Madronich, B. Aumont, J. Lee-Taylor, T. Karl, M. Camredon, C. Mouchel-Vallon, "Limited influence of dry deposition of semivolatile organic vapors on secondary organic aerosol formation in the urban plume", *Geophysical Research Letters*, 40, 3302–3307, 2013.
4. Koohkan, R.M., M. Bocquet, Y. Roustan, Y. Kim, C. Seigneur (2013). Estimation of volatile organic compound emissions for Europe using data assimilation, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 5887-5905.

- **Stratégie de publication:**

Court Terme (Fin 2014-Début 2015): 5 articles

1. Réactivité de OH : intercomparaison (Zannoni et al.)
2. Réactivité de OH pendant la campagne ChArMEx (Zannoni et al.)
3. Mesure des COVB au Cap Corse (Kalogridis et al.)
4. Mesure du méthylglyoxal par PTR-ToFMS (Michoud et al.)
5. Mesure des acides carboxyliques par le PTR-ToFMS (Dusanter et al.)

Moyen terme (année 2015): 3 articles

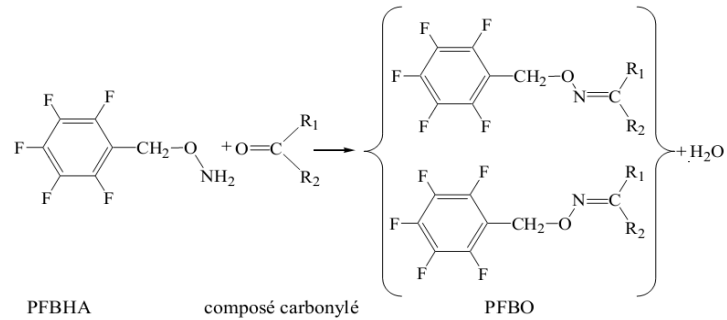
1. Analyse PMF / Concentration Field (mono-espèce et facteurs PMF) (Michoud et al.)
2. Intercomparaison de la mesure des COV d'origine biogénique par différentes techniques (Gros et al.)
3. Mesure des COVO par IMPIOVOC (Borbon et al.)

Annexes

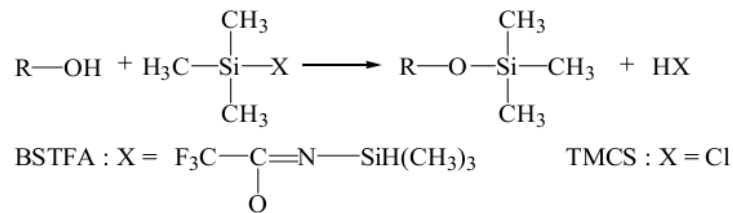
Annexe 1 : Prélèvement et analyse des échantillons liquides de COVO par la technique IMPIOVOC

- Réactions de dérivation :

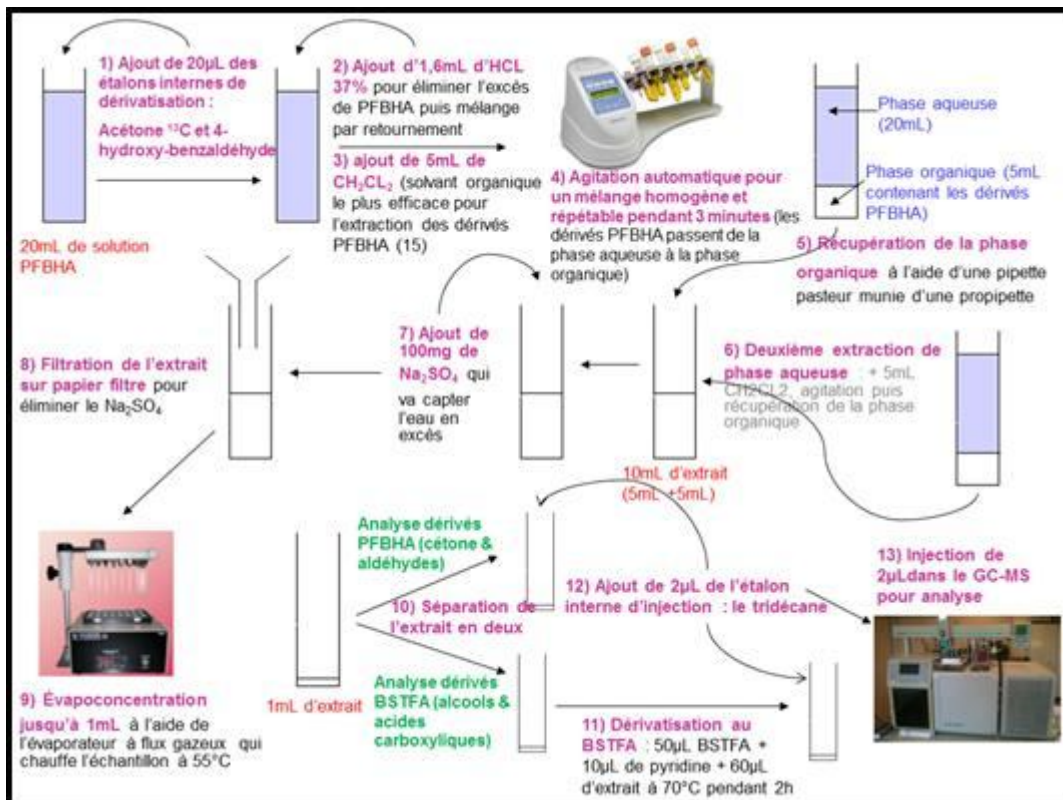
Pour les fonctions carbonylées :



Pour les fonctions hydroxylées et acides :



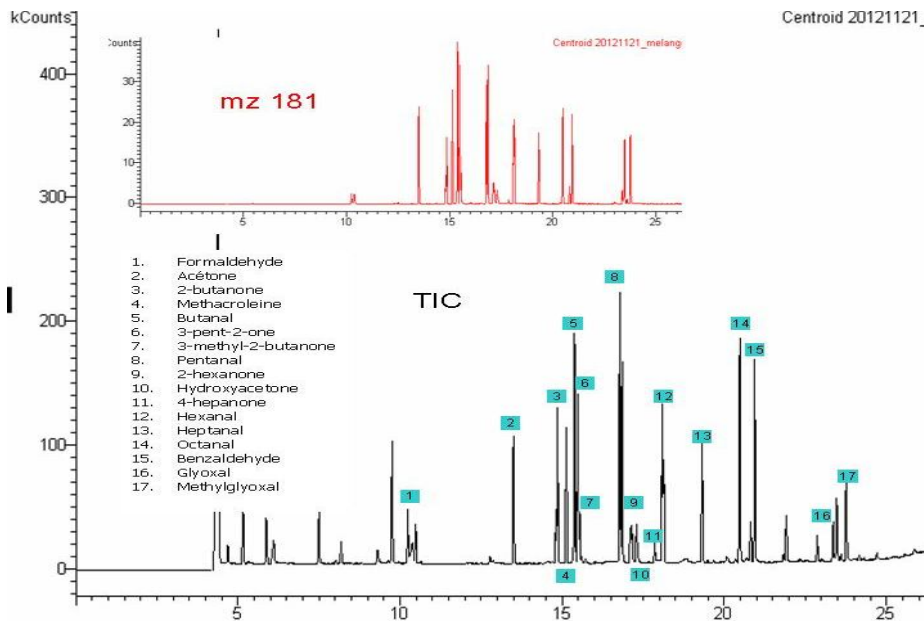
- Condition de pré-traitement des échantillons liquides de COVO après optimisation:



- Conditions d'analyse des COVO en GC-MS après optimisation:

Injecteur	Gaz vecteur	Volume injecté	MS
Modèle 1177	Helium alpagaz 2	2 µL	EI et CI (méthane N45)
300°C	Débit constant : 1 mL/min		Temps d'analyse : 36 min (carbonylés) 70°C (1 min) → 100°C (5°C/min) → 280°C (10°C/min) → 310°C (30°/min) 34 min (alcool, acides) 50°C (1 min) → 100°C (5°C/min) → 280°C (10°C/min) → 310°C (30°/min)
Mode split : 20 mL/min			Intervalle scan: 50-650 m/z

- Exemple de chromatogramme pour les COVO carbonylés :



- Fragments caractéristiques pour l'identification et la quantification des COVO :

Mode d'ionisation	Dérivés PFBHA (aldéhydes et cétones)		Dérivés BSTFA (alcools et acides carboxyliques)	
	Ion	Fragment	Ion	Fragment
Impact électronique	181	$[C_6F_5CH_2]^+ \cdot$	73	$[Si(CH_3)_3]^+ \cdot$
			75	$[OH=Si(CH_3)_2]^+ \cdot$
			117	$[COOSi(CH_3)_3]^+ \cdot$
			147	$[(CH_3)_2-Si=OSi(CH_3)_3]^+ \cdot$
			$M_{dérivé}-15$	$[M-CH_3]^+ \cdot$
Ionisation chimique				
	$M_{dérivé}+181$	$[M+C_6F_5CH_2]^+ \cdot$	$M_{dérivé}+73$	$[M+Si(CH_3)_3]^+ \cdot$
	$M_{dérivé}+1$	$[M+H]^+ \cdot$	$M_{dérivé}+1$	$[M+H]^+ \cdot$
	$M_{dérivé}-181$	$[M-C_6F_5CH_2]^+ \cdot$	$M_{dérivé}-15$	$[M-CH_3]^+ \cdot$
	$M_{dérivé}-197$	$[M-C_6F_5CH_2O]^+ \cdot$	$M_{dérivé}-89$	$[M-OSi(CH_3)_3]^+ \cdot$

Annexe 3 : le site de mesure au Cap Corse au Cap Corse pendant la campagne ChArMEx



Annexe 4 : Liste des composés gazeux utilisés pour le calcul de la réactivité OH.

Famille	Nom du composé	Famille	Nom du composé	
Alcanes	methane	Biogéniques	isoprene	
	ethane		methacrolein	
	propane		methyl vinyl ketone	
	n-butane		a-pinene	
	n-pentane		b-pinene	
	n-hexane		d-limonene	
	n-octane		a-terpinene	
	n-nonane		b-terpinene	
	n-undecane		camphene	
	n-dodecane		camphor	
	2-methylpropane		Oxygénés	formaldehyde
	2-methylpentane			methanol
	2-methylhexane			acetonitrile
	2,2- dimethylbutane			acetaldehyde
	2,2-dimethylpropane			Acide formique
	2,3- et 2, 4 dimethylpentane			acetone
	2,2,3-trimethylbutane			acide acétique
	2,2,4- et 2,3,4 trimethylpentane			mglyox
	cyclohexane	methyl ethyl ketone		
	ethylene	propionic acid		
propylene	ethyl vinyl ketone			
Alcènes	1-butene			butiric acid
	2-methylpropene		nopinone	
	2-methyl-2-butene		pinonaldehyde	
	3-methyl-1-butene	Inorganiques	NO	
	1,3-butadiene		NO ₂	
	<i>trans</i> -2-butene		SO ₂	
	<i>cis</i> -2-butene		O ₃	
	1-pentene		CO	
	<i>trans</i> -2-pentene			
	<i>cis</i> -2-pentene			
hexene				
Aromatiques	benzene			
	toluene			
	ethylbenzene			
	styrene			
	m-xylene			
	o-xylene			
Alcynes	p-xylene			
	acetylene			
	1-butyne			

Annexe 5 : Description du modèle Concentration Field :

La méthode du Concentration Field (CF) consiste à distribuer les concentrations observées sur un site récepteur le long des retro-trajectoires calculées pour ce site au sein d'un maillage prédéfini (ici $0.5^\circ \times 0.5^\circ$) en pondérant les concentrations calculées par le temps de résidence dans chaque maille d'après la relation suivante :

$$\log \bar{C}_{ij} = \frac{\sum_{l=1}^M (n_{ijl} \times \log C_l)}{\sum_{l=1}^M n_{ijl}}$$

- C_{ij} est la concentration attribuée à la maille (i,j),
- $l = 1 \dots M$, les indices des rétro-trajectoires,
- M le nombre total de rétro-trajectoires,
- C_l la concentration mesurée au site récepteur et associée à la trajectoire l
- n_{ijl} le nombre de points de trajectoire correspondant à la trajectoire l et attribués à l'unité de maille (i,j).

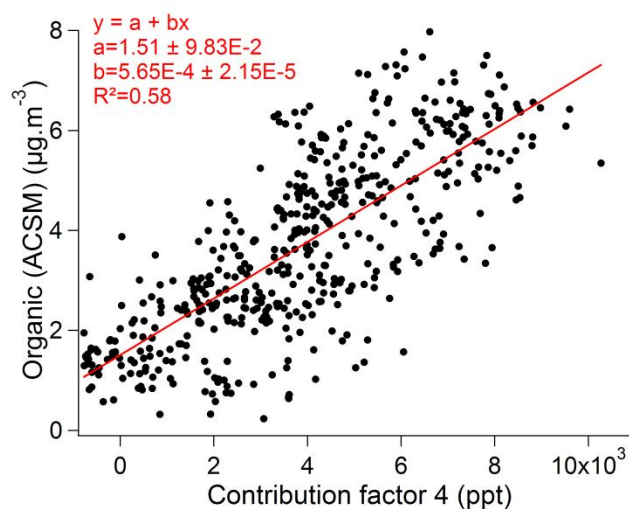
Les rétro-trajectoires ont été obtenues auprès du British Atmospheric Data Center (BADC) pour un temps de remontée de 72h et un intervalle de 1h entre deux rétro-trajectoires. Les rétro-trajectoires ont été volontairement interrompues lorsqu'elles dépassaient une altitude de 1500m afin de ne pas considérer leur passage en troposphère libre (la hauteur de couche limite étant arbitrairement fixée à 1500m pour l'ensemble des rétro-trajectoires). Par ailleurs, par souci de robustesse des résultats présentés il a été choisi arbitrairement de ne pas tenir compte des mailles comprenant moins de 5 points de trajectoires.

En outre, pour tenir compte de l'incertitude sur la localisation des points de trajectoires et pour mettre en évidence des agrégats de mailles aux concentrations fortes plutôt que des mailles isolées, il a été choisi d'appliquer une opération de lissage des valeurs affectées à chaque maille :

$$C_{ij-l} = \frac{\left(\sum_{p=1}^8 C_p + C_{ij} \right)}{9}$$

où C_{ij-l} est la concentration pour la maille après lissage, C_{ij} la concentration de la maille avant lissage et C_p ($p=1$ à 8) les concentrations déterminées avant lissage pour les 8 mailles voisines.

Annexe 6 : Corrélation entre la série temporelle du Facteur 4 de l'analyse PMF avec la fraction organique de l'aérosol



Corrélation entre la fraction organique de l'aérosol mesurée par ACSM (en µg.m⁻³) et le facteur 4 (facteur secondaire mixte) modélisés par le PMF (en ppt) pour l'ensemble de la campagne ChArMEx.