

## **IMPACT DES COVB SUR LA QUALITE DE L'AIR AU CAP CORSE ET A L'OBSERVATOIRE DE HAUTE PROVENCE**

Ce chapitre a pour objectif de mettre en perspective l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette thèse. Dans un premier temps, une comparaison des sites de l'OHP et du Cap Corse en termes de concentrations de COVB et COVO, ainsi qu'en termes de degré d'oxydation est effectuée. Dans le cadre de cette comparaison, quelques résultats préliminaires de la campagne CANOPEE 2 sont également présentés. Par la suite le rôle des émissions biogéniques dans la chimie de l'atmosphère, et plus précisément dans la formation d'ozone est discuté en se basant sur la prise en compte d'indices caractéristiques de la réactivité de chacun des composés étudiés. Ces estimations sont effectués à la fois pour des ratios COV/NO<sub>x</sub> élevés et faibles afin de montrer l'importance relative des niveaux de NO<sub>x</sub> sur la formation d'ozone dans la région méditerranéenne.

<b>Chapitre 5</b>	<b>203</b>
<b>IMPACT DES COVB SUR LA QUALITE DE L'AIR AU CAP CORSE ET A L'OBSERVATOIRE DE HAUTE PROVENCE</b>	<b>203</b>
<b>1. L'O<sub>3</sub>HP et le Cap Corse : deux sites fortement émetteurs en COVB</b>	<b>205</b>
<b>2. Etendue de l'oxydation à l'OHP et au Cap Corse</b>	<b>207</b>
<b>3. Contribution de l'isoprène à la formation de HCHO</b>	<b>208</b>
<b>Cap Corse, ChArMEx SOP, 2013</b>	<b>209</b>
<b>OHP, CANOPEE 2, 2014</b>	<b>209</b>
<b>4. Réactivité photochimique des COVB</b>	<b>210</b>
<b>5. Importance des COVB dans la production d'ozone</b>	<b>212</b>
5.1. Régimes de production d'ozone	212
5.2. Contribution des COVB à la formation d'ozone	214
5.2.1. Méthode de réactivité incrémentielle	214
5.2.2. Concentrations d'ozone attribuables à la part des COVB oxydés au Cap Corse	216
5.2.3. Potentiels de formation d'ozone	217
<b>6. Perspectives d'étude: impact des COVB à la formation <i>in-situ</i> d'aérosols organiques secondaires (AOS)</b>	<b>219</b>
6.1. Indications de formation d'AOS biogéniques à l'OHP	219
6.2. Indications de formation d'AOS biogéniques au Cap Corse	220
<b>7. Conclusions du Chapitre 5</b>	<b>221</b>

## 1. L'O<sub>3</sub>HP et le Cap Corse : deux sites fortement émetteurs en COVB

La caractérisation des COV biogéniques à l'Observatoire de Haute Provence (OHP) et au Cap Corse a fait l'objet des Chapitres 3 et 4 de ce manuscrit. Avant de s'intéresser à l'impact de ces composés sur la chimie atmosphérique, une comparaison des niveaux des COV est effectuée afin de mettre en évidence les caractéristiques communes et les différences des deux écosystèmes étudiés.

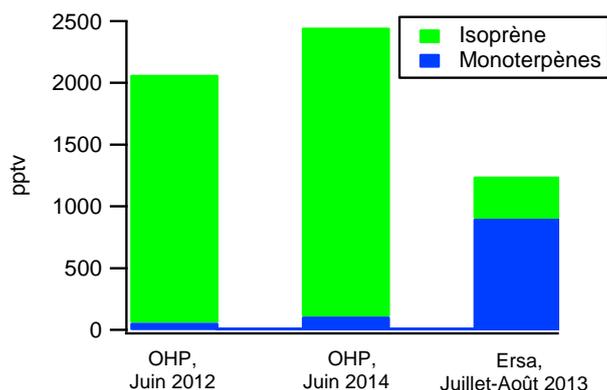
La première caractéristique commune aux deux sites d'étude réside dans leur position géographique. L'Observatoire de Haute Provence et le parc des éoliennes à Ersa sont deux sites ruraux de la partie française du bassin méditerranéen, situés à distance des sources anthropiques. Néanmoins, ils peuvent être tous les deux influencés par des panaches pollués. Ainsi, l'Observatoire de Haute Provence reçoit des masses d'air de zones urbaines à proximité, tel que Manosque ou Marseille. Le Cap Corse est à priori peu influencé par la pollution des villes Corses, mais peut recevoir des panaches pollués du Nord de l'Italie ou du Sud de la France.



**FIGURE 5.1** Photographies de la forêt de chêne pubescent à l'OHP et de la végétation entourant la station des éoliennes à Ersa, au Cap Corse.

L'autre point commun des deux sites est qu'ils sont entourés d'émetteurs en COVB. Néanmoins, la végétation des deux sites est très différente. Ainsi, l'OHP est couvert par une forêt relativement homogène d'environ 5 m de haut, constituée de chênes blancs à plus de 80% (*Quercus pubescens* L). Contrairement à l'OHP qui est dominé par une essence végétale, la nature des plantes au Cap Corse est beaucoup plus variée. La station des éoliennes, se situe dans un écosystème de maquis ras, composé de nombreuses plantes aromatiques, mais entouré aussi de forêts de chênes verts et de pins. De ce fait, la nature et « signature » des émissions de COVB observées dans les deux sites sont très différentes (FIGURE 5. 2).

Les niveaux moyens diurnes (10 -17 h) de l'isoprène et de la somme des monoterpènes mesurés à l'OHP pendant les campagnes CANOPEE 1 (juin 2012), CANOPEE 2 (juin 2014) et au Cap Corse pendant ChArMEx SOP (juillet-août 2013) sont présentés FIGURE 5. 2.



**FIGURE 5.2** Concentrations moyennes diurnes (10-17 h) d'isoprène et de la somme des monoterpènes mesurées au-dessus de la forêt de chênes pubescents de l'O<sub>3</sub>HP pendant les campagnes CANOPEE 1 et CANOPEE 2 et au-dessus du maquis du Cap Corse pendant la campagne ChArMEX SOP.

A l'OHP, les teneurs ambiantes des composés organiques volatils biogéniques sont dominées à plus de 90% par l'isoprène, et ce car cette molécule représente 99% du carbone émis autant que COVB par le chêne pubescent (Genard-Zielinski et al., 2014a). Les 10% restants sont principalement composés d' $\alpha$ -pinène, mais des traces (<10 pptv) de limonène et camphène ont pu être également détectées de façon non systématique pendant CANOPEE 1. La concentration moyenne de l'isoprène mesuré au-dessus de la forêt (à 5 m au-dessus de la canopée) est de  $2.09 \pm 0.91$  ppbv pour CANOPEE 1 contre  $2.34 \pm 3.26$  ppbv pour CANOPEE 2. Les niveaux moyens sont assez proches, mais l'écart type à la moyenne est très élevé pour cette deuxième campagne en raison des conditions météorologiques très contrastées, avec des écarts de température de +10 °C entre les journées les plus froides et les plus chaudes. De manière générale, comme les sources d'isoprène sont exclusivement locales, les variations interannuelles dans les concentrations d'isoprène s'expliquent principalement par les différences de température.

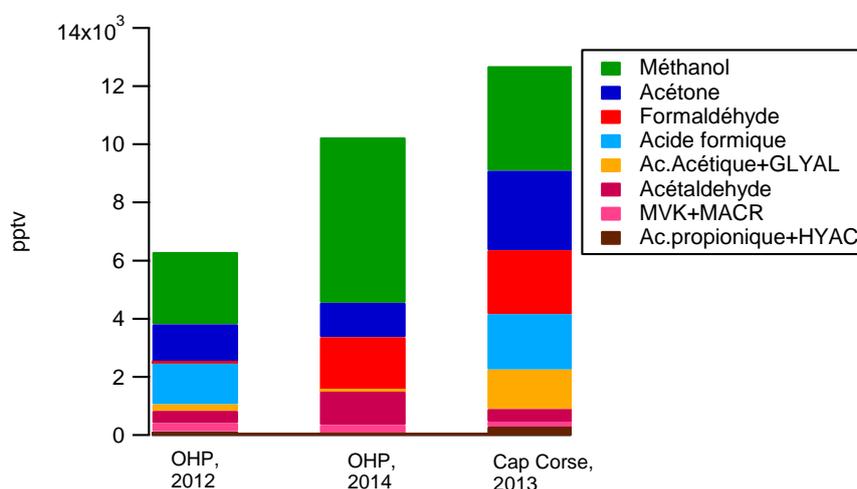
Au cap Corse en revanche, l'isoprène ne représente que 35% des concentrations totales de COVB. De nombreux autres monoterpènes sont présents, tels que le  $\beta$ -pinène (22%), l' $\alpha$ -pinène (15%), l' $\alpha$ -terpinène (13%), le limonène (9%), et le  $\gamma$ -terpinène (1%).

Les températures au Cap Corse pendant ChArMEX SOP sont en moyenne plus élevées de 7°C que celles enregistrées à l'Observatoire de Haute Provence pendant CANOPEE 1. Pourtant, les concentrations totales de COVB à Ersa sont 40% plus faibles que celles de l'OHP. En effet, la forêt de l'OHP présente un potentiel d'émission élevé en raison de sa couverture forestière plus dense et dominée par le chêne pubescent, considéré comme un fort émetteur selon la classification de Guenther et al., (1995). Ainsi, les flux d'isoprène sortant de la forêt de l'OHP sont estimés à  $7.4 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  pour des conditions standard ( $30^\circ\text{C}$ ,  $1000 \mu\text{mol quanta m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), ce qui en fait un des sites les plus fortement émetteurs d'isoprène à l'échelle globale (Kalogridis et al., 2014b). Au Cap Corse, en raison de la présence de nombreuses plantes aromatiques, on compte une majorité d'espèces qui émettent des monoterpènes. Or, comme il a été discuté dans le Chapitre 1, parmi les émetteurs de monoterpènes étudiés en Méditerranée, on distingue moins de 1% de forts émetteurs contre approximativement 25% de moyens et 75% de faibles émetteurs (Owen et al., 2001). De plus, au Cap Corse, les COVB sont oxydés plus rapidement qu'à l'OHP, en raison des concentrations plus élevées des radicaux OH. Les concentrations moyennes diurnes des radicaux hydroxyles mesurées pendant ChArMEX sont de  $7.4 \pm 2.3 \cdot 10^6 \text{ molec. cm}^{-3}$ , contre  $5.6 \pm 1.7 \cdot 10^5 \text{ molec. cm}^{-3}$  pendant CANOPEE selon les estimations du modèle CACHE (R. Forkel, KIT, communication personnelle). Finalement, les forts vents marins contribuent à la dilution des composés et donc à la réduction de leurs niveaux ambiants.

Une comparaison des niveaux de l'ensemble des COVO mesurés sur les deux sites est également présentée en FIGURE 5. 3. De manière générale, les niveaux des composés oxygénés totaux sont plus élevés au Cap Corse qu'en Provence. Sachant que les COVO ont une source secondaire très importante, cette différence peut s'expliquer par un degré d'oxydation des masses d'air plus élevé au Cap Corse pendant la période estivale. Une raison additionnelle aux différences de niveaux des COVO observés entre les deux sites peut être liée à une différence dans la contribution anthropique, en particulier pour certains composés à longue durée de vie, comme l'acétone.

Le méthanol est l'unique COVO qui affiche à l'OHP des concentrations équivalentes (ou supérieures en 2014) qu'au Cap Corse, et ce probablement en raison des fortes émissions primaires mises en évidence par les mesures de flux au-dessus de la canopée de l'OHP.

Finalement, il est intéressant de remarquer que malgré la forte réactivité du formaldéhyde, il représente un des composés oxygénés les plus abondants. En effet, de nombreux composés mesurés sur les deux sites, comme le méthane, le propane, le méthanol, l'isoprène, l'acétone, et de nombreux alcènes (dont les monoterpènes) font partie de ses précurseurs. Ainsi, les concentrations moyennes diurnes du formaldéhyde sont égales à 2.2 ppbv à Ersa pendant la campagne ChArMEx, contre 1.9 ppbv à l'OHP pendant CANOPEE 2.



**FIGURE 5.3** Concentrations moyennes diurnes (10-17 h) des COVO mesurés au-dessus de la forêt de chênes pubescents de l'O<sub>3</sub>HP pendant les campagnes CANOPEE 1 et CANOPEE 2 et au-dessus du maquis du Cap Corse pendant la campagne ChArMEx SOP.

## 2. Etendue de l'oxydation à l'OHP et au Cap Corse

Comme il a été discuté au cours de ce manuscrit, l'étude du rapport entre les produits d'oxydation MVK+MACR, et leur précurseur, l'isoprène, apporte des renseignements quant à l'état de dégradation de la masse d'air étudiée.

Pour rappel, le rapport  $[MVK+MACR]/[ISOP]$  dépend de l'âge photochimique de l'isoprène, des concentrations des oxydants OH mais également des rendements de production de MVK et MACR. Ces derniers dépendent de la disponibilité en oxydes d'azote (voir Chapitre 1, section 1.3.1.3). Dans les conditions des campagnes CANOPEE 1 et ChArMEx SOP, les concentrations de NO<sub>x</sub> sont faibles (moyennes de 25 et 100 pptv respectivement), et il peut être donc estimé que les rendements de MVK et MACR sont similaires pour les deux sites d'étude. Selon cette hypothèse, les différences dans les rapports  $[MVK+MACR]/[ISOP]$  peuvent être utilisés afin de comparer l'étendue de l'oxydation des COVB primaires à l'OHP et au Cap Corse.

Les droites de régression entre MVK+MACR et isoprène sont présentées FIGURE 5. 4, pour CANOPEE 1 et 2, ainsi que pour ChArMEx SOP. Le rapport [MVK+MACR]/[ISOP] présente une valeur égale à 0.458 au Cap Corse, contre 0.141 et 0.065 à l'OHP pendant les campagnes CANOPEE 1 et 2 respectivement . Ce rapport est plus élevé d'un facteur 3 au Cap Corse en comparaison avec l'OHP ce qui traduit une masse d'air plus dégradée. Cela est en accord avec les conclusions effectuées sur les COVO précédemment. A l'OHP, les mesures ont eu lieu directement au-dessus de la source, et par conséquent les précurseurs biogéniques sont peu oxydés (voir Chapitre 3). Au Cap Corse au contraire, les émetteurs de COVB sont plus dispersés et les conditions météorologiques (fortes températures et ensoleillement) propices aux réactions de photo-oxydation. Ainsi, comme il a été discuté dans le Chapitre 4, au Cap Corse, plus de 50% des COVB ont déjà réagi entre le moment de l'émission et de la mesure pour donner naissance à des COVO secondaires.

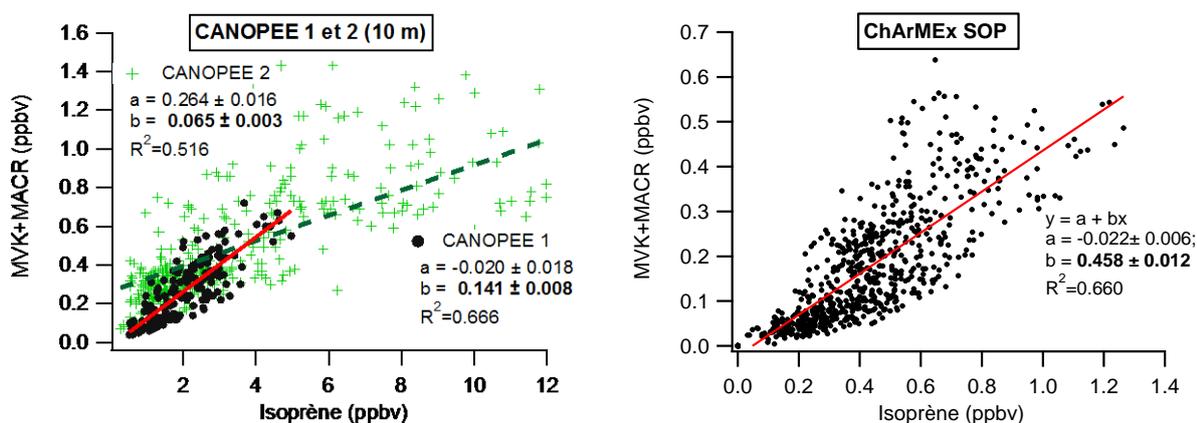


FIGURE 5.4 Droites de régression entre les concentrations diurnes (10 -17 h) de MVK+MACR et isoprène obtenues à partir des mesures : (gauche) au-dessus de la canopée de l'OHP (campagnes CANOPEE 1 et 2), (droite) sur le site des éoliennes, au Cap Corse, pendant la campagne ChArMEx SOP.

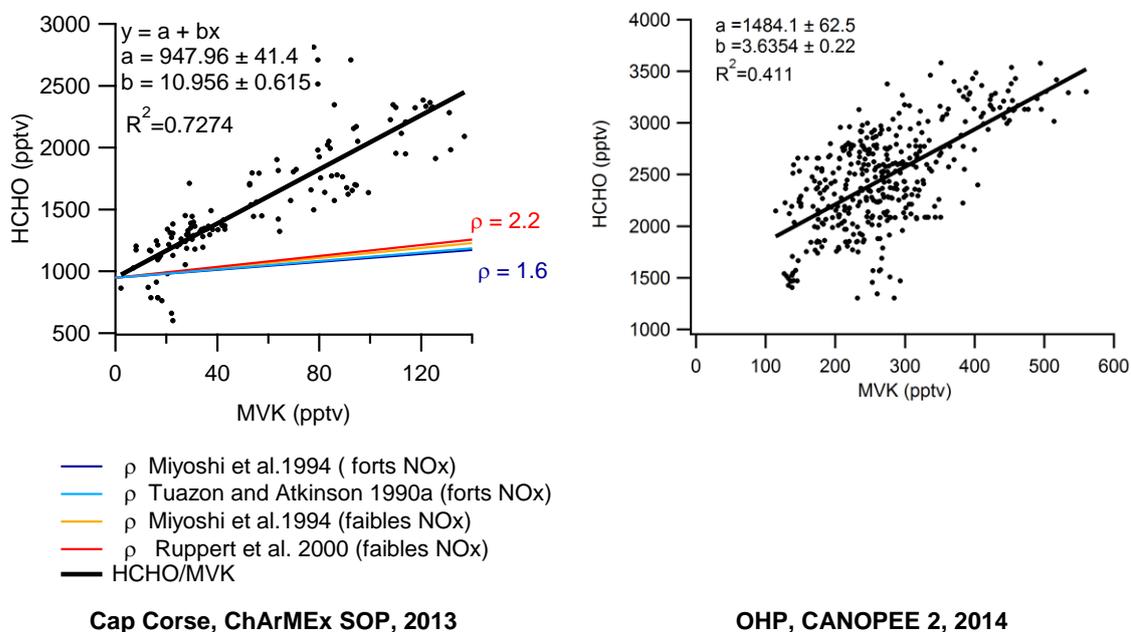
### 3. Contribution de l'isoprène à la formation de HCHO

Afin de déterminer l'importance des COV biogéniques dans l'atmosphère, il est nécessaire de prendre en compte leurs produits d'oxydation. Ainsi, un des objectifs de la campagne ChArMEx était d'évaluer la contribution des COV biogéniques à la formation des composés oxygénés mesurés sur le site. Un intérêt particulier a été porté sur le formaldéhyde car il représente l'aldéhyde le plus abondant dans l'atmosphère et fait partie des produits d'oxydation majeurs de l'isoprène. Rappelons que en se basant sur le rapport théorique des rendements de production de méthylvinylcétone et de formaldéhyde par l'oxydation de l'isoprène initiée par les radicaux OH, ainsi que sur le rapport HCHO/MVK mesuré, il a été estimé que plus de  $17 \pm 4$  % du formaldéhyde mesuré sur le site des éoliennes est issu de l'oxydation de l'isoprène (voir chapitre 4).

Un des apports de la campagne CANOPEE 2 consiste dans la mesure du formaldéhyde, qui n'avait pas été mesuré lors de la première campagne à l'Observatoire de Haute Provence. Comme au Cap Corse, dans la forêt de chênes pubescents le formaldéhyde a montré une variabilité diurne bien définie, en corrélation avec la température. Les concentrations les plus fortes ont été observées au cours des périodes d'activité photochimique élevée, ce qui confirme l'importance de sa production secondaire *in-situ*.

La corrélation du formaldéhyde avec la méthylvinylcétone à l'OHP permet de suivre la même approche que celle utilisée pour le Cap Corse, afin d'évaluer la part de formaldéhyde produit localement par l'oxydation de l'isoprène. La méthylvinylcétone a été mesurée par prélèvement sur

cartouches puis analyse différée par GC-MS et ce à une fréquence temporelle de 3 heures. Afin d'obtenir une meilleure corrélation ( $R^2 > 0.4$ ), les données du PTR-MS ont été utilisées. Un facteur de proportionnalité constant a été supposé entre la masse  $m/z$  71 du PTR-MS et la concentration de la méthylvinylcétone.



**FIGURE 5.5** Droite de régression entre le formaldéhyde et la MVK mesurés au Cap Corse et à l'OHP (uniquement les données entre 10 h et 16 h sont prises en compte).

Pour les journées du 28 mai au 06 juin 2014, la contribution de l'isoprène à la formation du formaldéhyde est évaluée à  $53 \pm 9$  %, ce qui tend à montrer que l'isoprène d'origine locale est son précurseur majeur.

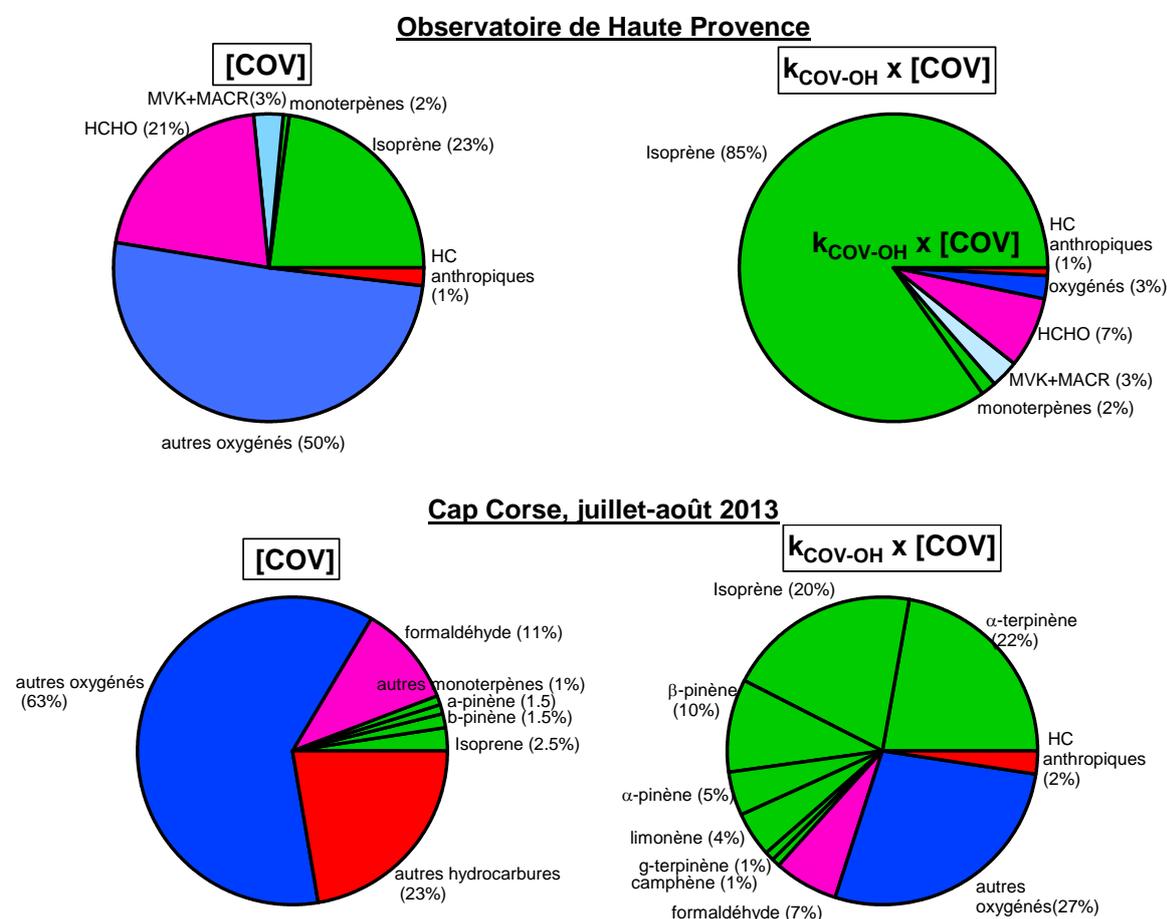
La contribution au formaldéhyde total du formaldéhyde issu de l'oxydation de l'isoprène dans la forêt de chêne pubescent est nettement supérieure à celle au Cap Corse, en raison de la forte intensité des émissions d'isoprène. Au Cap Corse, d'autres alcènes, éventuellement des monoterpènes, contribuent à la production du formaldéhyde. Un calcul des ordres de grandeur permet de montrer la cohérence de ce résultat. En effet, nous avons vu précédemment que le niveau d'isoprène sous le couvert durant les campagnes CANOPEE est de l'ordre de 4 ppbv en moyenne le jour, soit environ d'un facteur 8 à 10 fois supérieur aux niveaux d'isoprène mesurés sur de site d'Ersa durant CharMex. D'autre part nous avons estimé, par les rapport  $MVK+MACR/Isoprène$ , que la fraction d'isoprène oxydée en produits secondaires est supérieur d'un facteur 3 sur le site d'ERSA que sur le site de l'OHP (CANOPEE 2), la contribution de l'isoprène local en formaldéhyde serait donc grossièrement 3 fois supérieur sur le site de l'OHP. Sachant que les niveaux de formaldéhyde sont sensiblement équivalents sur les deux sites (FIGURE 5.3), la contribution de l'isoprène local au formaldéhyde est conservée dans ce rapport 3, Ce résultat est conforme au rapport 53%/17% que nous avons calculé précédemment.

## 4. Réactivité photochimique des COVB

La contribution de chacun des COV relative à la formation d'ozone, dépend de trois facteurs : de sa concentration atmosphérique, de sa réactivité avec les radicaux hydroxyles (« réactivité cinétique ») ainsi que du nombre de molécules d'ozone formées pour chaque molécule oxydée (« réactivité mécanistique ») (Seinfeld, 1991).

Ainsi, en première approximation, le potentiel de chaque COV à former de l'ozone dépend de la vitesse à laquelle il réagit dans l'atmosphère pour former des espèces radicalaires  $RO_2$ . Pour chaque composé, une indication sur son impact à la pollution photochimique peut être donnée en calculant sa réactivité OH, c'est à dire en multipliant sa vitesse de réaction avec le radical OH,  $k_{COV-OH}$ , avec sa concentration atmosphérique. Il est important de souligner ici, que l'échelle de réactivité OH ne prend pas en compte d'autres processus de perte troposphériques tels que la photolyse et la réaction des COV avec les radicaux  $NO_3$  ou l'ozone.

Dans le but d'apporter des informations quant à l'importance de chacun des composés, ou famille de composés, mesurés pendant les campagnes CANOPEE et ChArMEx, la réactivité OH pour l'ensemble de ces composés est calculée.

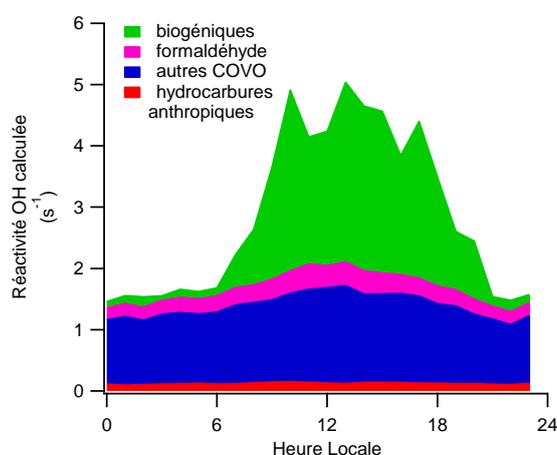


**FIGURE 5.6** Importance relative des différents groupes de COV étudiés en termes de concentrations (gauche) et de réactivité OH (droite). Les calculs sont effectués à partir des moyennes de jour (10-17 h). Pour le cas de l'OHP, les données issues de la campagne CANOPEE 1 ont été utilisées, à l'exception du formaldéhyde qui a été mesuré uniquement pendant la campagne CANOPEE 2

Comme il est illustré sur la FIGURE 5. 6, tandis que les COVB représentent en termes de teneurs atmosphériques moins de 30% des concentrations totales mesurées sur les deux sites d'étude, leurs indices de réactivité OH sont nettement plus élevés que ceux des hydrocarbures anthropiques ou des

composés oxygénés. En effet, les COV biogéniques et leurs produits d'oxydation sont responsables de 90% et 79% de la réactivité diurne totale des COV, calculée pour l'Observatoire de Haute Provence et le site du Cap Corse respectivement.

Ces résultats témoignent également de l'importance de la spéciation des monoterpènes. Les espèces très réactives de cette famille sont très peu documentées en raison des contraintes analytiques liées à leur mesure mais sont pourtant un puit majeur des radicaux OH. Par exemple, l' $\alpha$ -terpinène qui représente moins de 1% des concentrations totales en COVB sur le site du Cap Corse, est le puit majeur des radicaux OH et représente 25% de la réactivité totale calculée. Pourtant, à notre connaissance, l' $\alpha$ -terpinène a été mesuré dans l'air ambiant uniquement dans deux autres sites méditerranéens, tandis que les mesures de  $\gamma$ -terpinène sont les premières jamais réalisées dans toute la région (voir Chapitre 4 Tableau 4. 8). Ce manque d'informations concernant les niveaux de certains monoterpènes très réactifs fait défaut à la bonne compréhension de la chimie atmosphérique dans la région.

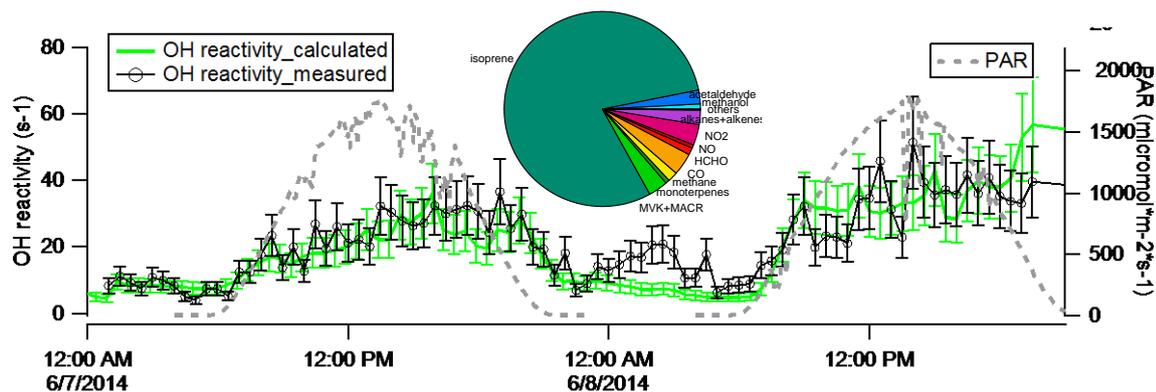


**FIGURE 5.7** Cycle diurne moyen des réactivités calculées pour chaque groupe de composés à partir des mesures de la campagne ChArMEx SOP au Cap Corse.

Notons ici que les résultats présentés représentent la réactivité totale calculée (somme des réactivités OH pour tous les composés mesurés), qui est inférieure à la réactivité totale atmosphérique si des espèces non-mesurées contribuent également à la consommation des radicaux hydroxyles.

Afin d'évaluer l'importance des espèces non détectées, la réactivité totale atmosphérique a été mesurée par la Méthode Comparative de Réactivité (CRM) à l'OHP dans le cadre de la campagne CANOPEE 2, et au Cap Corse pendant la campagne ChArMEx SOP (thèse en cours, Nora Zannoni). La différence entre la réactivité totale mesurée et la réactivité calculée a ainsi permis d'estimer la réactivité manquante. Plus d'informations sur cette méthode sont disponibles dans les publications de A. C. Nölscher, (2014); Dolgorouky et al., (2012); et de Sinha et al., (2008).

Les résultats préliminaires de la campagne CANOPEE 2 sont représentés sur la FIGURE 5. 8. La réactivité calculée est basée sur les mesures de moins d'une vingtaine de composés. En particulier, un nombre limité d'hydrocarbures anthropiques a été pris en compte. Pourtant, la réactivité calculée à partir de ces mesures est égale à la réactivité totale mesurée, aux incertitudes de mesure près. Les espèces non mesurées sont donc négligeables en termes de réactivité OH. Il peut donc être conclut que les composés biogéniques contribuent à plus de 80% de la réactivité totale atmosphérique à l'Observatoire de Haute Provence. Notons ici, que la réactivité OH totale, n'inclut pas uniquement le puit OH des COV, mais également du méthane, du monoxyde de carbone et des oxydes d'azote.



**FIGURE 5.8** Réactivité totale mesurée par la méthode CRM et réactivité totale calculée ( $\sum[\text{COV}]_i \times k_i$ ) à l'O<sub>3</sub>HP dans le cadre de CANOPEE 2. Le diagramme circulaire indique la contribution de chaque composé ou groupe de composés à la réactivité calculée à partir des mesures effectuées au-dessus de la canopée (source: thèse N.Zannoni, LSCE).

Au Cap Corse la situation est différente. Avec plus de 70 molécules mesurées, le jeu de données est plus exhaustif que celui obtenu à l'Observatoire de Haute Provence. Pourtant, la réactivité manquante représente plus de 40% de la réactivité mesurée. Cette part significative de réactivité manquante met en évidence les limites quant à nos connaissances sur la composition de l'atmosphère. De nombreux auteurs ont suggéré par le passé que la végétation émettrait des molécules réactives, dont les structures ne sont pas connues à ce jour, mais qui participeraient au puit des radicaux OH (Di Carlo et al., 2004; Sinha et al., 2010). Compte tenu du fait que la somme des monoterpènes mesurés par PTR-MS est supérieure à la somme des cinq monoterpènes mesurés individuellement par chromatographie gazeuse, il est envisageable que d'autres structures de la même famille participent également au puit des radicaux OH. Néanmoins, ils ne permettraient pas à eux seuls d'expliquer la totalité de la réactivité manquante. En tenant compte du fort degré d'oxydation au Cap Corse, des composés oxygénés multi-fonctionnalisés intervenants plus loin dans les chaînes de réaction des COV pourraient également participer à la consommation des radicaux hydroxyles. Toutefois, l'analyse de la réactivité mesurée au Cap Corse est encore à un stade préliminaire, et ne permet pas d'interpréter avec assurance la nature de ces espèces non mesurées. Une étude plus approfondie de la variabilité de la réactivité manquante, en fonction des conditions météorologiques ou en utilisant des traceurs de sources d'émission, devrait apporter des indications quant à la nature des composés non mesurés (thèse en cours, N.Zannoni).

De façon générale, l'ensemble de ces résultats indique le rôle dominant des COVB sur la chimie de l'atmosphère, en particulier en Méditerranée, où leur potentiel d'émission est élevé et où les phénomènes de pollution photochimique sont particulièrement intenses en été.

## 5. Importance des COVB dans la production d'ozone

### 5.1. Régimes de production d'ozone

Lorsqu'on s'intéresse à la pollution photochimique, l'attention est portée principalement à la production d'ozone causée par la transformation des précurseurs chimiques primaires sous l'effet du rayonnement solaire. Pour étudier la formation d'ozone, il est nécessaire de déterminer les facteurs limitants (NO<sub>x</sub> ou COV) dans les processus qui mènent à sa formation. Basé sur le diagramme isoplèthe de Seinfeld et Pandis, il apparaît que la production d'ozone dans les deux sites de mesures

est limitée par les oxydes d'azote (Seinfeld and Pandis, 2006). En effet, à l'OHP et au Cap Corse, les niveaux de  $\text{NO}_x$  sont très bas et le rapport de concentrations entre les hydrocarbures totaux et les oxydes d'azote est supérieur à 15. C'est donc la disponibilité en  $\text{NO}_x$  qui représente le facteur déterminant dans la production locale d'ozone. Pour cette raison, les hydrocarbures naturels ne devraient pas influencer de manière significative les quantités d'ozone produites localement.

Toutefois, si les masses d'air chargées en COV sont transportées au-dessus de zone urbaines plus polluées, leur rapport  $\text{COV}/\text{NO}_x$  peut alors diminuer et conduire à la formation d'ozone.

Pour déterminer l'impact d'une espèce chimique émise dans l'atmosphère, le point clé consiste à comparer le temps de transport et le temps de résidence atmosphérique de l'espèce. Une vitesse caractéristique du vent longitudinal (Ouest-Est) est de l'ordre de  $10 \text{ m s}^{-1}$ , tandis que celle du vent méridional (Nord-Sud) est plutôt de l'ordre des  $2 \text{ m s}^{-1}$ .

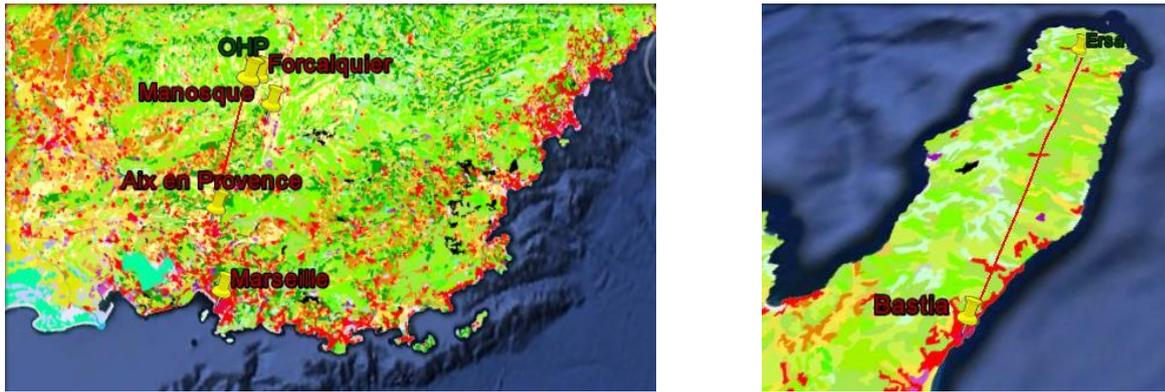
Ainsi, le temps nécessaire aux COVB émis à l'OHP pour atteindre le site urbain le plus proche (Forcalquier, situé à une distance de 6 km), est estimé à 12 minutes, en considérant une vitesse moyenne de  $8 \text{ m s}^{-1}$ . Basé sur l'équation EQ 5.1, et pour une concentration moyenne de radicaux OH égale à  $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \text{ molec.}^{-1}$ , il est alors estimé que moins de 30% de l'isoprène a disparu dans cet intervalle de temps de 12 minutes. En présence de  $\text{NO}_x$  suffisamment élevés, l'isoprène pourrait alors contribuer à la formation d'ozone sur le site de Forcalquier. Le temps nécessaire pour atteindre la commune de Manosque est plus long, estimé à 40 minutes. Ce n'est donc qu'une part assez faible des COV émis dans la forêt de l'OHP (~30% de l'isoprène) qui pourrait atteindre Manosque, pour réagir avec les  $\text{NO}_x$  et former de l'ozone.

$$[\text{ISOP}]_t = [\text{ISOP}]_0 \times \frac{1}{e^{k_{\text{ISOP-OH}} \times [\text{OH}]_{\text{moy}} \times t}} \quad \text{EQ 5.1}$$

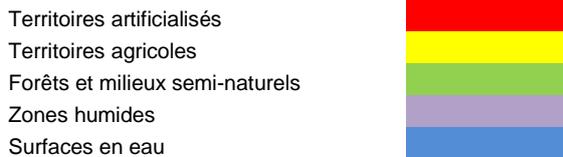
De manière analogue, le temps nécessaire aux COVB émis à Ersa pour atteindre Bastia est estimé à environ 1 heure. Dans cet intervalle de temps, plus de 80% de l'isoprène et 60% du  $\beta$ -pinène ont déjà été consommé.

Toutefois, il faut noter que l'OHP et le Cap Corse, représentent deux sites « idéaux », choisis volontairement afin d'être aussi loin que possible de régions urbaines. Cependant, les villes se trouvent souvent entourées de forêts et milieux semi-naturels, émetteurs en COVB (FIGURE 5. 9). A titre d'exemple, la commune de Forcalquier connaît un taux de boisement supérieur à 50%, dont plus de 44% est recouvert de chênes (source : L'Observatoire de la Forêt Méditerranéenne). Le chêne pubescent occupe également une large partie de la commune de Manosque. Située à 5 kilomètres au nord de la ville, la forêt de Pélicier est composée de chênes pubescents, ainsi que de pins noirs d'Autriche, de chênes verts, de pins d'Alep, de pins sylvestres et quelques cèdres. De même, la commune de Bastia présente d'importantes surfaces de maquis dans lesquels on peut trouver des espèces telles que des bruyères, des genêts, des arbousiers, et surtout des cistes. Des futaies, constituées essentiellement de chênes verts, sont également très présents sur le territoire communal.

Les niveaux moyens de  $\text{NO}_x$  sont de 5 ppbv à Manosque et de 8 ppbv à Bastia (FIGURE 5. 10). Ces données sont issues des réseaux de qualité de l'air, AIRPACA et QUALITAIRCORSE, assurant le suivi journalier de nombreux polluants. Basé sur les résultats d'une campagne de mesure intensive à Forcalquier, en août 2002, les niveaux de  $\text{NO}_x$  sont également estimés à 5 ppbv en moyenne dans la commune (AIR PACA, 2002). Les données de concentrations des COV ne sont pas disponibles, mais toutefois il est estimé un ratio  $\text{COV}/\text{NO}_x$  typique des zones urbaines ( $4 < \text{COV}/\text{NO}_x < 8.2$ ). Dans tous les cas, ce rapport sera inférieur à 15. Dans ces conditions, les COV biogéniques devraient avoir un impact positif sur la production locale d'ozone.

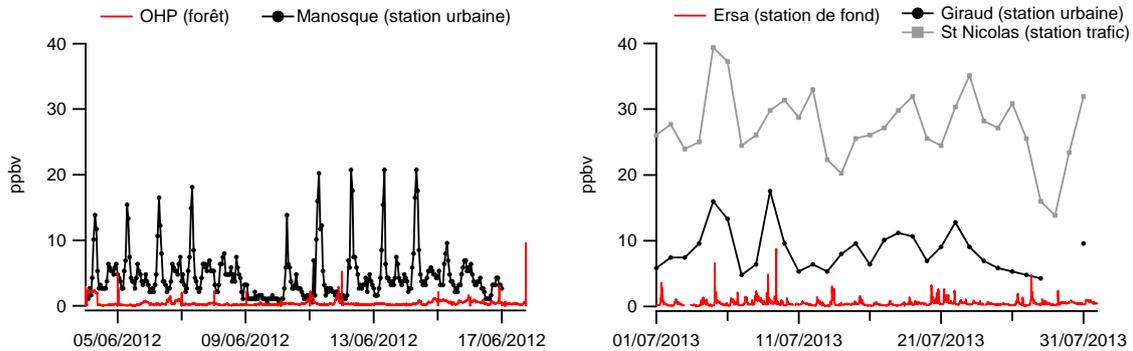


**Légende**



**FIGURE 5.9** Cartographie de l'occupation des sols autour de la commune de Manosque et au Cap Corse. Représentation à partir de la base de données géographique CORINE land cover.

De par ce fait, l'examen de la contribution des COVB à la formation d'ozone est effectué à la fois pour des régimes limités en  $\text{NO}_x$  et pour des régimes limités en COV, afin d'étudier la formation d'ozone dans des sites de fond et dans des sites semi-ruraux ou urbains influencés à la fois par des sources biogéniques et anthropiques. Dans le deuxième cas, il sera supposé que les émissions de COVB de l'OHP sont représentatives des émissions à proximité de Manosque, et de manière analogue pour le Cap Corse et la ville de Bastia.



**FIGURE 5.10** Séries temporelles des concentrations en oxydes d'azotes : (gauche) à l'OHP et dans la ville de Manosque située à une distance de 20 km. (droite) et à Ersa, ainsi que la station urbaine de Giraud et la station trafic de St Nicolas, situés situés à environ 30 km de la station. (source des données pour les stations urbaines et trafic : AIRPACA et qualitaircorse).

## 5.2. Contribution des COVB à la formation d'ozone

### 5.2.1. Méthode de réactivité incrémentielle

Afin d'évaluer la contribution des COVB émis à l'OHP et au Cap Corse à produire de l'ozone, la méthode de réactivité incrémentielle est utilisée. Cette méthode a été développée dans les années 90 par les groupes d'Atkinson et Seinfeld (Carter et Atkinson, 1987; Bowman and Seinfeld, 1994; Carter, 1995; Seinfeld and Pandis, 1998). La réactivité incrémentielle ( $\text{IR}_i$ ) est définie comme la quantité d'ozone formée par quantité d'une espèce organique  $\text{COV}_{(i)}$  ajoutée à un mélange de COV et  $\text{NO}_x$  :

$$IR_i = \Delta_i O_3 / \Delta[COV]_i, \quad \text{EQ.(5.2)}$$

Avec :

- $\Delta_i O_3$  (ppbv), qui représente le changement dans la concentration maximale résultant de l'ajout de  $COV_{(i)}$
- $\Delta[COV]_i$  (ppb C), le changement incrémentiel dans la concentration de l'espèce  $COV_{(i)}$  ajoutée

Les indices de réactivité incrémentielle développés par Bowman et Seinfeld (1994) pour des conditions rurales ( $VOC/NO_x=20$ ) et urbaines ( $VOC/NO_x=4$ ) sont représentés dans le TABLEAU 5. 1. Selon la tabulation de Bowman, les COV sont regroupés en familles selon leur réactivité OH. Les espèces de la famille ALK1 représentent les alcanes dont les vitesses de réaction  $k_{OH}$  sont inférieures à  $10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$  et contiennent en moyenne quatre carbones par molécules (C molec.<sup>-1</sup>). Les alcanes avec  $k_{OH} \geq 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$  sont regroupés dans la famille ALK2 et possèdent en moyenne 8 C molec.<sup>-1</sup>. Les alcènes avec  $k_{OH} < 7.5 \cdot 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$  sont regroupés sous le nom de OLE 1 (4 C molec.<sup>-1</sup>), et ceux avec  $k_{OH} \geq 7.5 \cdot 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$  sous le nom de OLE2 (environ 5 C molec.<sup>-1</sup>). Les mêmes indices de réactivité incrémentielle sont attribués à l'isoprène et aux monoterpènes, qui sont regroupés dans la famille des alcènes biogéniques (OLE 3, moyenne de 7 carbones par molécule). Les indices de réactivité des carbonyles ont été estimés à partir du formaldéhyde (HCHO), de l'acétaldéhyde (CCHO), du propionaldéhyde (RCHO) et de la méthylethylcétone (MEK).

Le regroupement des COV en famille de composés constitue une première approximation dans l'approche de la réactivité incrémentielle, mais permet toutefois d'apporter des indications quant à la production d'ozone photochimique.

**TABLEAU 5. 1 Réactivités incrémentielles (ppbv O<sub>3</sub> ppbC<sup>-1</sup>) d'après Bowman et Seinfeld (1994).**

COV/NO <sub>x</sub>	4	20
<i>Carbonyles</i>		
HCHO	3.39	0.34
CCHO	1.21	0.0078
RCHO	1.49	0.017
MEK	0.18	0.008
<i>Alcanes</i>		
ALK1 ( $k_{OH} < 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	0.065	0.037
ALK2 ( $k_{OH} \geq 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	0.091	0.020
<i>Aromatiques</i>		
ARO1 ( $k_{OH} < 2 \cdot 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	0.18	-0.11
ARO2 ( $k_{OH} \geq 2 \cdot 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	0.94	-0.04
<i>Alcènes</i>		
Ethylène	0.66	0.17
OLE1 ( $k_{OH} < 7.5 \cdot 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	0.85	0.079
OLE2 ( $k_{OH} \geq 7.5 \cdot 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	1.05	0.047
OLE3 (biogéniques)	0.82	0.056

## 5.2.2. Concentrations d'ozone attribuables à la part des COVB oxydés au Cap Corse

Comme il a été montré dans le Chapitre 4, l'isoprène et les monoterpènes subissent des pertes importantes en raison de leur réactivité chimique, en particulier vis-à-vis des radicaux OH dans la journée. Par conséquent, le potentiel de formation d'ozone des COVB est sous-estimé lorsqu'il est basé uniquement sur les concentrations mesurées. Pour prendre en compte ces pertes, la quantité d'ozone issue de l'oxydation d'un composé  $[COV]_i$  peut être calculée à partir de la quantité de composé ayant réagi ( $\Delta[COV]_i$ ) et de sa réactivité incrémentielle  $IR_i$ , selon l'équation EQ 5.2. Cette méthode a été utilisée par le passé dans plusieurs études (Duane et al., 2002; Wiedinmyer et al., 2004b; Xie et al., 2008).

Cette approche a été appliquée uniquement sur les données de la campagne ChArMEx, où une part importante des COV a été consommée entre le moment de l'émission et celui de la mesure, et pour lesquelles les quantités  $\Delta[COV]_i$  ont été estimées (Chapitre 4). La part de l'isoprène ayant réagi est supposée inférieure à l'OHP en raison du degré d'oxydation plus faible, comme indiqué par le rapport  $[MVK+MACR]/[ISOP]$ . Elle n'a pas été évaluée en raison des incertitudes importantes sur les concentrations des radicaux OH qui n'étaient pas mesurés sur cette campagne.

Les quantités moyennes  $\Delta ISOP$  (2630 pptv),  $\Delta \alpha\text{-pinène}$  (160 pptv) et  $\Delta \beta\text{-pinène}$  (220 pptv) ont été utilisés dans ce calcul afin d'estimer la quantité d'ozone produite suite à la photo-oxydation de l'isoprène, de l' $\alpha$ -pinène et du  $\beta$ -pinène au Cap Corse. Les autres monoterpènes, plus réactifs, n'ont pas été pris en compte car la quantité ayant réagi est source de plus fortes incertitudes. Le calcul a été effectué pour chaque pas de temps, pour la période entre le 26 et 28 juillet 2013. Les résultats moyens sont présentés sur la FIGURE 5. 11.

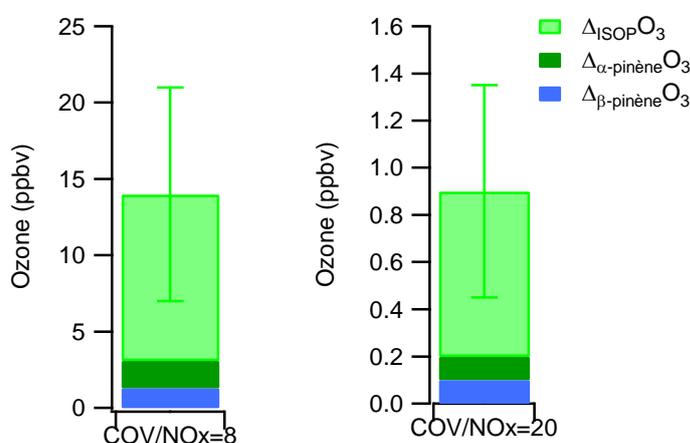


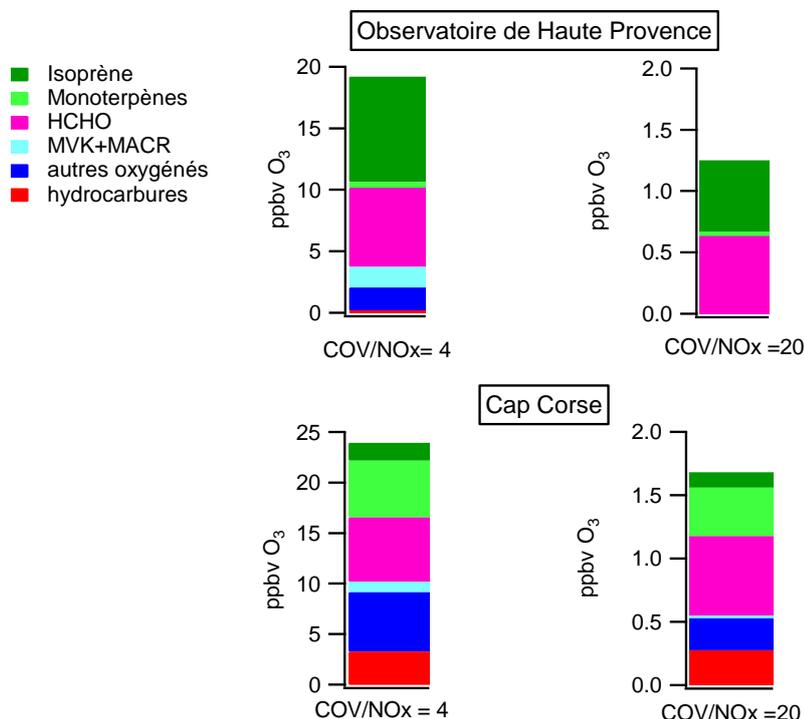
FIGURE 5.11 Concentration moyenne d'ozone (ppbv) issue de la part d'isoprène et de  $\alpha$ - et  $\beta$ -pinène ayant réagi, en conditions de  $NO_x$  urbaines (*gauche*) et rurales (*droite*)

Les niveaux d'ozone attribués à la photo-oxydation des COVB sous conditions de  $NO_x$  rurales sont très faibles. En moyenne, moins de 1 ppbv d'ozone formé (soit moins de 1% de la concentration totale d'ozone) peut s'expliquer par la photo-oxydation des COVB étudiés. Il est essentiel de souligner que les monoterpènes les plus réactifs n'ont pas été pris en compte ici. Néanmoins, ces monoterpènes réagissent rapidement avec l'ozone et de par ce fait, peuvent agir, pour ce dernier, en tant que « puits » plutôt que « sources ». C'est le cas en particulier de l' $\alpha$ -terpinène qui a une durée de vie vis-à-vis de l'ozone de l'ordre de quelques minutes.

En conditions de  $\text{NO}_x$  plus élevés ( $\text{COV}/\text{NO}_x=4$ ), les COVB contribuent de manière significative à la formation d'ozone. L'isoprène, l' $\alpha$ - et le  $\beta$ -pinène ayant réagi peuvent mener à la formation de 11, 1 et 2 ppbv d'ozone respectivement, en présence de  $\text{NO}_x$  suffisants. Malgré le fait que le même indice de réactivité est considéré pour l'isoprène et les monoterpènes, les potentiels de formation d'ozone calculés pour l' $\alpha$ - et le  $\beta$ -pinène sont inférieurs d'un ordre de grandeur à celui de l'isoprène. Cet écart s'explique en partie par des concentrations ambiantes plus faibles, mais surtout par leur vitesse de réaction plus lente avec les radicaux OH, et donc à une quantité de composé ayant réagi ( $\Delta[\text{COV}]_i$ ) moins importante. Il semble peut être évident, mais néanmoins important, de souligner que le potentiel de formation d'ozone des COV biogéniques est maximal en milieu de journée, lorsque les concentrations sont les plus élevées. Leur impact est donc important à prendre en compte car ils peuvent, dans ces conditions, contribuer aux pics de pollutions enregistrés l'été en milieu de journée, et aux dépassements réguliers des seuils de concentration d'ozone fixés par les normes européennes.

### 5.2.3. Potentiels de formation d'ozone

Une autre méthode pour estimer le potentiel de formation d'ozone des COVB consiste à multiplier la réactivité incrémentielle du COV considéré par sa concentration. Cette méthode permet d'évaluer l'ozone formé après réaction totale de l'espèce considérée. Cette approche est basée sur l'hypothèse que la quantité de COV mesurée subit une oxydation complète dans l'atmosphère. Elle peut être considérée comme valide pour l'isoprène en raison de sa forte réactivité atmosphérique. La validité de cette hypothèse se pose pour les alcanes et composés aromatiques moins réactifs. Néanmoins, cette approche permet d'avoir une idée quant au potentiel de chaque classe de composés à former de l'ozone. Les résultats de ces estimations sont présentés FIGURE 5. 12.



**FIGURE 5.12** Potentiel moyen de formation d'ozone (ppbv) calculé à partir des indices de réactivité incrémentielle et des concentrations moyennes diurnes des COV. Pour le cas de l'OHP, les données issues de la campagne CANOPEE 1 ont été utilisées, à l'exception du formaldéhyde qui a été mesuré uniquement pendant la campagne CANOPEE 2. Les estimations sont effectuées pour des cas urbains (ou semi-ruraux perturbés :  $\text{COV}/\text{NO}_x=4$ ) et pour le cas de sites ruraux (non perturbés :  $\text{COV}/\text{NO}_x=20$ ).

Selon ces calculs, le potentiel de formation d'ozone de la somme des COV est inférieur à 2 ppbv pour les sites ruraux non perturbés par des émissions de NO<sub>x</sub>.

En revanche, en présence d'oxydes d'azote, le potentiel de production d'ozone est proche des 20 ppbv, ce qui représente plus de 40% des concentrations d'O<sub>3</sub> moyennes enregistrées à Manosque ou Bastia. En accord avec les résultats de la réactivité OH, il est observé que malgré les concentrations relativement faibles des COVB, ils peuvent avoir un impact important quant à la production d'ozone, en présence de NO<sub>x</sub>. Dans ces conditions, leur potentiel de formation d'ozone peut atteindre les 10 ppbv. D'autres composés, comme le formaldéhyde ont également un fort potentiel de production d'ozone. En outre, la somme des COVB, de leurs premiers produits d'oxydation (MVK+MACR, nopinone et pinonaldéhyde) et du formaldéhyde contribuent à ~80% et 60% du potentiel d'ozone calculé à partir des concentrations mesurées à l'OHP et au Cap Corse respectivement. Néanmoins, ces valeurs représentent une limite supérieure, car elles sont estimées à partir des concentrations mesurées directement au-dessus de forts émetteurs. Dans des sites (semi)-ruraux perturbés, la végétation est probablement moins dense et les concentrations ambiantes des COVB plus faibles.

Le potentiel calculé des hydrocarbures anthropiques est faible (< 4 ppbv d'O<sub>3</sub>) ce qui s'explique en partie par le nombre limité de composés mesurés à l'OHP et des faibles concentrations observées au Cap Corse.

Afin de mettre en perspective ces résultats, le potentiel de formation d'ozone des hydrocarbures anthropiques dans un environnement urbain (COV/NO<sub>x</sub> ≤ 4) est également étudié. Les niveaux des hydrocarbures sont issus des données publiées par le réseau de qualité de l'air AIR PACA pour la station de Prado/Castellane dans la ville de Marseille (Locoge and Troussier, 2004). Le calcul est basé sur les moyennes des données horaires de 21 COV (20 anthropiques + isoprène) pour les années 2001, 2002 et 2003. Les concentrations moyennes de chacun des composés ainsi que le potentiel de formation d'ozone sont représentés dans le TABLEAU 5. 2.

**TABLEAU 5.2 Potentiels de formation d'ozone de 21 hydrocarbures calculés à partir de leurs concentrations atmosphériques moyennes pour les années 2001-2003, à Marseille.**

Famille	Composés	Concentration totale moyenne (2001-2003) (ppbv)	Potentiel de formation d'ozone (ppbv d'O <sub>3</sub> )
ALK1	éthane, propane, isobutane, n-butane, iso-pentane, n-pentane, 2,2-diméthylbutane	11.8	2.74
ALK2	n-octane	0.06	0.05
ARO1	benzène, toluène, éthylbenzène	4.4	5.45
ARO2	m,p-xylène, o-xylène, 1,2,4-triméthylbenzène	2.79	21.4
OLE1	éthylène, propène, acétylène, 1-pentène	4.05	7.10
OLE2	isobutène, cis-2-pentène	0.32	1.45
OLE 3	isoprène	0.12	0.50
<b>Somme</b>		<b>23.5</b>	<b>36</b>

Selon nos calculs, en zone urbaine, les hydrocarbures anthropiques présentent un potentiel de formation d'ozone égal à 35.5 ppbv, et 75% de cette valeur s'explique par les composés aromatiques.

Pour un même rapport COV/NO<sub>x</sub>, le potentiel de formation d'ozone calculé à partir des niveaux des COV dans un milieu urbain est donc supérieur à celui calculé à partir des concentrations d'un milieu rural fortement émetteur en COVB. Notons néanmoins, que le site urbain en question se trouve à proximité d'une artère très passante de la ville de Marseille et qu'il est donc sous l'influence de fortes sources de pollution.

Compte tenu du fait que les pics d'ozone sont généralement observés en périphérie des villes (en raison des concentrations plus faibles de NO et donc à une titration moins importante de l'ozone), il serait intéressant de pouvoir également comparer le potentiel de formation d'ozone des COV biogéniques et anthropiques dans des sites semi-ruraux où le régime de production reste néanmoins limité par les COV.

Notons finalement, que dans l'ensemble de la région méditerranéenne, il est estimé que les COVB participent à environ 10% de l'ozone formé par photo-oxydation, contre ~40% pour les composés anthropiques (Sartelet et al., 2012).

## 6. Perspectives d'étude: impact des COVB à la formation *in-situ* d'aérosols organiques secondaires (AOS)

Compte tenu de l'importance des concentrations des COVB dans les sites étudiés, et de leur forte réactivité, une autre question qui se pose concerne leur impact quant à la formation et la croissance de particules dans l'atmosphère.

Ainsi, pendant les campagnes de mesure CANOPEE 1 et ChArMEx SOP, des prélèvements sur filtre ont été effectués afin d'étudier la composition chimique de l'aérosol et d'apporter des informations quant à leurs précurseurs. Des méthodes analytiques ont été développées (par le LSCE et l'INERIS) en vue de caractériser structurellement des produits particulaires majeurs issus de l'oxydation de l'isoprène, ainsi que de l' $\alpha$ -pinène.

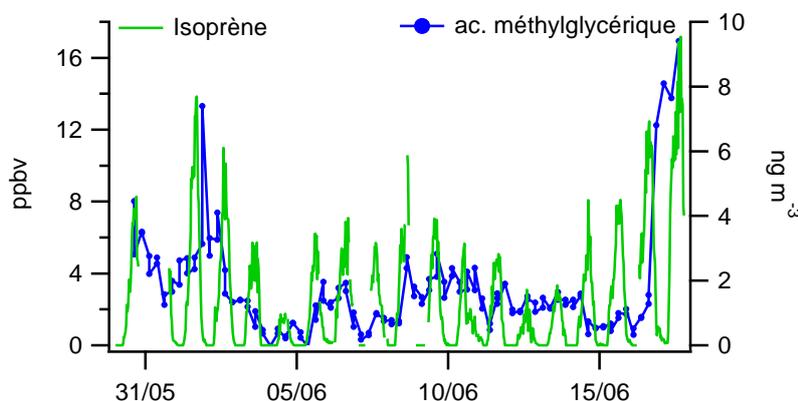
### 6.1. Indications de formation d'AOS biogéniques à l'OHP

A titre d'exemple, l'acide 2-méthylglycérique (ou acide dihydroxymonocarboxylique) a constitué un des traceurs de l'AOS d'isoprène pour la campagne CANOPEE 1. Cette molécule, détectée pour la première fois sur le site boisé de K-puszta en Hongrie (Claeys et al., 2004, Ion et al., 2005), puis dans le parc national des Great Smoky Mountains de l'Etat du Tennessee aux Etats-Unis (Yu et al., 2005), serait formé par l'oxydation en phase particulaire de la méthacroléine et de l'acide méthacrylique, issus eux même de l'oxydation de l'isoprène.

L'acide 2-méthylglycérique a pu être détecté dans la forêt de l'OHP mais à des niveaux très faibles, proches des limites de détection. Sa concentration moyenne est de 2 ng m<sup>-3</sup> (données préliminaires), c'est-à-dire inférieure à 1 pptv, ce qui correspond à 0.05% des concentrations moyennes de son précurseur. Notons que cette valeur ne permet pas d'estimer le rendement d'isoprène dans la phase particulaire, car pour cela il faudrait s'intéresser à l'ensemble de ses traceurs et non pas à un seul.

D'autre part, l'analyse des séries temporelles met en évidence une relation entre l'acide 2-méthylglycérique et l'isoprène (FIGURE 5. 13). En effet, les concentrations maximales de l'acide 2-méthylglycérique sont observées les journées les plus chaudes, lorsque les émissions biogéniques sont maximales. De manière similaire, les mesures *in-situ* de concentrations en nombre de particules indiquent une augmentation de la production de particules fines quelques heures après les pics journaliers d'isoprène (Halleman et al., 2014). L'ensemble de ces observations fournit donc de fortes

indications quant à l'implication de l'isoprène sur la formation des AOS à l'Observatoire de Haute Provence.



**FIGURE 5.13** Concentrations d'isoprène, et de l'acide méthylglycérique dans la phase particulaire, mesurés à l'intérieur de la forêt de l'OHP pendant la campagne CANOPEE 1 (données LSCE).

### 6.2. Indications de formation d'AOS biogéniques au Cap Corse

Comme à l'OHP, l'identification en phase particulaire de produits d'oxydation d'isoprène et d'autres COVB sera utilisée pour déterminer les sources et précurseurs de l'aérosol organique secondaire. Ces données ne sont pas encore disponibles pour l'été 2013. Un suivi annuel par prélèvement sur filtres permet néanmoins de mettre en évidence la présence dans la phase particulaire de composés d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène, tels que l'acide pinique et l'acide pinonique tout au long de l'année 2012. Ces résultats constituent une première indication sur la contribution des monoterpènes à la formation d'AOS au Cap Corse.

D'autre part, les analyses PMF (Positive Matrix Factorisation) des données d'aérosols organiques mesurés par ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor) à l'été 2013, ont montré un facteur SV-OOA (Semi Volatile Oxygenated Organic Aerosol) présentant une variabilité diurne marquée en phase avec la photochimie (J.Sciare, ChArMEx workshop, Paris 2013). Le facteur SV-OOA représente les aérosols semi-volatils correspondant à une matière organique « jeune » (quelques heures à un jour). Cette variabilité dénote donc une formation locale d'AOS, mais qui représente une petite quantité en regard de la masse totale d'aérosol organique. Néanmoins, ces indications ne suffisent pas à montrer que cette fraction jeune de l'aérosol organique est issue d'émission locales et donc biogéniques. Elle pourrait être aussi bien formée à partir de COV transportés au Cap Corse que d'une réaction hétérogène de l'aérosol organique. En revanche, les concentrations élevées de monoterpènes, majeurs précurseurs de l'AOS à l'échelle globale (Hallquist et al., 2009), laissent penser que ces derniers contribuent à la formation de la fraction semi-volatile des aérosols.

Si les résultats présentés ici permettent de mettre en évidence des relations entre les émissions des COV biogéniques et les aérosols organiques secondaires, ils ne constituent que des premières évaluations.

La contrainte principale afin d'établir les liens entre les AOS et leurs précurseurs biogéniques, demeure dans le fait que les processus de formation ne sont pas instantanés. Ainsi, les processus de nucléation et de conversion gaz/particules se font généralement loin des sources d'émission biogénique, après vieillissement et transport des masses d'air et il n'est donc pas aisé d'établir des relations entre les précurseurs biogéniques et leurs produits d'oxydation dans la phase particulaire.

Il est donc nécessaire de poursuivre cet axe d'étude afin de caractériser plus précisément dans quelle mesure les COVB contribuent à formation ou croissance de particules dans l'atmosphère méditerranéenne et de renseigner les modes de transformation des produits d'oxydation des COVB constitutifs de l'AOS.

## 7. Conclusions du Chapitre 5

Ce chapitre avait pour objectif de mettre en perspective les résultats issus des deux campagnes phares de cette thèse : la campagne CANOPEE à l'Observatoire de Haute Provence, et la campagne ChArMEx au Cap Corse.

Pour cela une première comparaison a été effectuée en termes d'abondance des différents COV et de spéciation des COVB mesurés. Les deux sites se sont révélés être deux forts émetteurs en COV biogéniques. Ainsi, malgré leur temps de vie très faible dans l'atmosphère, les COVB représentent 23% des concentrations totales diurnes mesurées à l'OHP contre 10% au Cap Corse. A notre connaissance, parmi les écosystèmes méditerranéens étudiés à ce jour, le site de l'OHP fait partie des plus forts émetteurs en isoprène. A l'opposé, le Cap Corse fait partie des sites fortement émetteurs en monoterpènes. Les concentrations en COVO sont à l'inverse plus élevées au Cap Corse, en raison des conditions plus propices aux réactions de photochimie. Dans les deux cas, les composés oxygénés, représentent la famille de composés la plus importante en terme de concentrations en Corse et à l'OHP.

Comme il a été discuté tout au long de ce chapitre, l'étude de la composition atmosphérique en termes de concentrations, ne permet pas à elle seule d'appréhender l'importance relative de chacun des composés étudiés dans la chimie de l'atmosphère. Dans notre démarche, les échelles de réactivité OH, puis la réactivité incrémentielle ont été utilisées afin d'estimer la contribution des COVB dans la formation d'ozone.

Les résultats ont montré que les réactivités OH varient de plusieurs ordres de grandeurs d'une molécule à une autre. Ainsi, une espèce avec une concentration élevée n'est pas nécessairement un précurseur important de composés secondaires si elle est peu réactive. A l'inverse, des composés avec des plus faibles concentrations peuvent avoir un rôle important en chimie atmosphérique, car ils participent à la consommation de certaines espèces (les oxydants par exemple) et d'autre part à la formation de composés secondaires, peu ou pas émis dans l'atmosphère. Ainsi, l'isoprène et les composés de la famille des monoterpènes ont, malgré leurs faibles concentrations, un rôle déterminant dans les chaînes de réaction ayant lieu dans l'atmosphère méditerranéenne. A titre d'exemple, l'isoprène et ses produits d'oxydation représentent selon nos estimations plus de 90% de la réactivité totale dans l'atmosphère de l'OHP. Au cap Corse, les COVB représentent près de 80% de la réactivité calculée, mais une part importante de la réactivité atmosphérique totale n'est pas (encore) expliquée à ce jour. Ainsi, l'étude de la réactivité manquante permettra éventuellement d'apporter des nouvelles indications quant à la nature des composés non mesurés ayant un rôle déterminant dans la capacité oxydative de l'atmosphère.

Basé sur l'échelle de réactivité incrémentielle tabulée par Bowman and Seinfeld, (1994), il a été estimé que l'ozone attribuable à l'oxydation des hydrocarbures biogéniques, ainsi que le potentiel de formation d'ozone, sont négligeables pour des rapports COV/NO<sub>x</sub> élevés.

L'impact des COVB sur la formation d'ozone est important dans des conditions où les NO<sub>x</sub> sont élevés. Néanmoins, dans les grandes villes comme Marseille, les concentrations de COVB sont très faibles par rapport aux COV anthropiques. Ainsi la contribution relative des COVB est nettement inférieure à celle des COV anthropiques quant à la formation d'ozone. Le potentiel de formation d'ozone des COVB est plus important dans les zones semi-rurales à proximité des villes, qui sont réceptrices de masses d'air chargées en COVB et en NO<sub>x</sub>.

En raison des temps de résidence très courts dans l'atmosphère, à la fois de COV et des NO<sub>x</sub>, leurs concentrations connaissent de grandes variations sur de courtes échelles spatiales, et les transitions de régimes limités en NO<sub>x</sub> ou en COV sont rapides et difficiles à déterminer. Ces résultats mettent donc en évidence la difficulté quant à l'estimation de l'impact des COVB à l'échelle régionale, et la nécessité d'utiliser des modèles de chimie-transport avec des résolutions spatiales et temporelles détaillées pouvant simuler les changements de régime de production d'ozone.

