



HAL
open science

LE CARBONE ORGANIQUE GAZEUX TROPOSPHERIQUE: COMPOSITION, SOURCES ET DEVENIR

Agnès Borbon

► **To cite this version:**

Agnès Borbon. LE CARBONE ORGANIQUE GAZEUX TROPOSPHERIQUE: COMPOSITION, SOURCES ET DEVENIR. Océan, Atmosphère. Université Clermont-Auvergne, 2019. tel-02183302

HAL Id: tel-02183302

<https://uca.hal.science/tel-02183302v1>

Submitted on 15 Jul 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Habilitation à Diriger des Recherches

présentée par

Agnès BORBON

Le 1^{er} mars 2019

LE CARBONE ORGANIQUE GAZEUX TROPOSPHERIQUE : COMPOSITION, SOURCES ET DEVENIR

Jury :

Christian George, IRCE LYON, DR CNRS	rapporteur
Claire Granier, LA, DR CNRS	rapporteur
Pierre Tulet, Lacy, DR CNRS	rapporteur
Gilles Mailhot, ICCF, DR CNRS	examineur
Anne Monod, LCE, Professeur	examinatrice
Karine Sartelet, CEREAS, DR ENPC	examinatrice
Nadine Chaumerliac, LaMP, DR CNRS	garante HDR

Teşekkür

Merci

Thank you

Anyé Tiyabou

شكر

Obrigada

Aux rapporteurs de ce travail et aux membres du jury,

Aux étudiants : stagiaires de master, doctorants et post-doctorants qui ont traversé, nourri, enrichi ce parcours de recherche,

Aux personnels technique et administratif, ingénieurs et techniciens, qui ont accompagné ces travaux, du laboratoire au terrain,

A mes collaborateurs et collaboratrices d'ici et d'ailleurs,

Aux rencontres et au hasard des rencontres.



A Elizabeth et Charlotte,
A Jérôme,
A Raphaëlle, Basile, Romy,
A ma famille.

TABLE DES MATIERES

A. Introduction : cadre de mes travaux

A1. Mon parcours professionnel	17
A2. Cadre scientifique de ma recherche	17
A2.1. Sources des COV	19
A2.1.1. Des sources de nature multiple	19
A2.1.2. Variabilité spatio-temporelle des émissions	22
A2.1.3. Les inventaires des émissions appliqués aux sources anthropiques	24
A2.2. Transformation et devenir des COV dans la troposphère	26
A2.2.1. Réactivité des COV en phase gazeuse	26
A2.2.3. Solubilité	29
A2.2.4. Aborder aujourd'hui l'impact atmosphérique du carbone organique gazeux ..	30
A2.3. Quantification des sources et du devenir des COV	32
A2.4. Mesures des COV et mises au point instrumentales	35

B. Sources urbaines des COV

B1. Les zones urbaines des moyennes latitudes Nord	41
B1.1. Les observations des COV	42
B1.2. Le rapport à l'émission	45
B1.3. Hétérogénéité de la composition des émissions	50
B1.4. De l'importance de la source trafic	52
B1.5. Evaluation des inventaires régionaux des émissions	54
B2. Les zone urbaines de la Méditerranée de l'Est	56
B2.1. Les observations dans l'Est de la méditerranée	58
B2.2. De l'importance des concentrations en COV	60
B2.3. De l'importance de la source trafic	60
B2.4 Evaluation des inventaires globaux des émissions	62
B3. Conclusions sur les émissions urbaines des COV	63

C. Devenir du carbone organique gazeux

C1. Préambule	67
C2. Composition et évolution des COV dans les panaches	71

C2.1. En atmosphère claire : sources continentales du formaldéhyde	71
C2.2. En atmosphère nuageuse : cas des panaches convectifs	72
C2.2.1 Observations pendant AMMA : redistribution des COV par la convection.....	73
C2.2.2 Observations pendant AMMA : efficacité de piégeage du formaldéhyde.....	74
C3. Impact atmosphérique des COV	75
C3.1. Impact sur le bilan des photooxydants : cas des panaches convectifs.....	76
C3.2. Rôle des COV/IVOC sur la formation d'AOS	79
C4. Conclusion sur le devenir du carbone organique gazeux	83

D. Perspectives

D1. Préambule.....	87
D2. Sources du carbone organique gazeux	89
D2.1. Extension aux régions subtropicales.....	91
D2.2. Les composés terpénoïdes en zone urbaine	92
D3. Evolution et devenir des COV	93
D3.1. Partition multiphasique	93
D3.2. Rôle des processus en phase aqueuse sur la chimie atmosphérique.....	95
D4. Nouveaux développements et modèle	96
D4.1. Court terme : développement instrumental de la mesure des COVO.....	96
D4.2. Moyen terme : adaptation du modèle CLEPS du LaMP	97
D4.3. Long terme : Mini2GC	98

E. Références bibliographiques

Annexes

Curriculum vitae

Liste des figures

- **Figure 1.** Principaux processus atmosphériques pour les COV 18
- **Figure 2.** Exemple de variabilité temporelle des concentrations urbaines en COV 23
- **Figure 3.** Corrélations entre les concentrations en benzène et acétylène pour différentes zones urbaines..... 23
- **Figure 4.** Profils des émissions des secteurs Combustion résidentielle et Transport routier pour trois régions du globe (EU . Europe ; CN . Chine ; US . Etats-Unis) 25
- **Figure 5.** Schéma simplifié de l'oxydation des COV en phase gazeuse..... 27
- **Figure 6.** Evolution de la répartition des modèles statistiques utilisés dans les études en Europe entre 2001 et 2010..... 33
- **Figure 7.** Evolution des concentrations moyennes mensuelles du toluène dans des villes d'Europe 42
- **Figure 8.** Domaines d'étude des programmes CalNex et MEGAPOLI 43
- **Figure 9.** Deux exemples de contrôle qualité des données d'observations 44
- **Figure 10.** Nuages de points des concentrations de trois COV représentatifs en fonction des concentrations en acétylène et colorés par l'âge photochimique. 46
- **Figure 11.** Exemples de nuages de points en fonction des saisons (été 2009 et hiver 2010) à Paris et Strasbourg..... 47
- **Figure 12.** Evolution des rapports à l'émission en fonction de l'âge photochimique à Beyrouth 48
- **Figure 13.** Comparaison des rapports à l'émission vis-à-vis du CO à partir de la régression linéaire simple et de l'âge photochimique par l'ozone..... 49
- **Figure 14.** Comparaison des rapports à l'émission des COV (X) à l'acétylène (C₂H₂) entre Paris et Los Angeles, aux Etats-Unis et en Europe 50
- **Figure 15.** Variabilité spatiale des rapports toluène-benzène moyens annuels dans la métropole parisienne intramuros, banlieue proche (outskirts) et éloignée (suburb)..... 52
- **Figure 16.** Série temporelle des concentrations en toluène observées (rouge) et calculées pour le trafic (gris) et l'atmosphère de fond régional (bleu) 54
- **Figure 17.** Exemples de comparaison des rapports à l'émission des COV anthropiques vis-à-vis du CO à partir des inventaires et des observations à Paris. 56
- **Figure 19.** Evolution pluriannuelle des émissions 58
- **Figure 20.** Dispositif TRANSEMED dans la région Méditerranée de l'Est..... 59
- **Figure 21.** Composition en COV et COVO à Paris, Los Angeles, Istanbul et Beyrouth. 60

- **Figure 22.** Contributions relatives des facteurs-sources aux concentrations observées en COV pour les villes de Beyrouth et d'Istanbul..... 61
- **Figure 23.** Comparaison des rapports de concentrations COV_i vs COV_j de l'inventaire ACCMIP et des observations à Beyrouth. 62
- **Figure 24.** Comparaison des émissions de COV totaux et spéciés à partir du modèle PMF et des inventaires d'émissions pour le secteur du transport routier..... 63
- **Figure 25.** 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 64
- **Figure 26.** Principales fonctions participant au bilan des COVO 70
- **Figure 27.** Fraction des termes sources primaire et secondaire du formaldéhyde au cours des vols SAFMED en Méditerranée de l'Ouest. 72
- **Figure 28.** Profils verticaux des concentrations en COV mesurés à bord des deux avions de recherche français et en formaldéhyde(CH_2O) et monoxyde de carbone (CO) à partir des 4 avions de recherche européens pendant AMMA..... 74
- **Figure 29.** Réactivité totale des COV mesurés dans les basses couches (LT), la haute troposphère de fond non impactée par la convection (NC UT) et la troposphère convective (C UT) pendant AMMA. 76
- **Figure 30.** Evolution temporelle de l'ozone et des NO_y simulés dans le panache convectif de l'Afrique de l'Ouest selon différents scénarii 78
- **Figure 31.** a : Distribution des concentrations de la Matière Organique Particulaire (MOP) en fonction des concentrations en CO au SIRTA durant la campagne MEGAPOLI été et selon le rapport O_3/CO . b : Distribution de la MOP selon les sources primaire (AOP) et secondaire (AOS). 81
- **Figure 32.** Rapports à l'émission et rendement de formation d'AOS des espèces gazeuses mesurées au SIRTA et leur produit. 82
- **Figure 33.** Composition du carbone organique gazeux à partir des observations périurbaines et de fond des programmes MEGAPOLI et ChArMEx. 87
- **Figure 34.** Exemples de chromatogramme 90
- **Figure 35.** Emissions et composition des COV pour les secteur des transports et résidentiel à partir des observations et comparées à l'inventaire Edgar..... 91
- **Figure 36.** Partition des composés hydrocarbonés 94
- **Figure 37.** Concentrations en ozone mesurées au sommet du puy de Dôme en atmosphère nuageuse et en atmosphère claire. séries temporelles entre 2013 et 2017 et moyennes mensuelles pour l'année 2016. 95

Liste des tableaux

- **Tableau 1.** Extraits de profils de spéciation des émissions du carbone organique gazeux de diverses sources anthropiques . trafic routier et combustion de bois (% massique) 21
- **Tableau 2.** Principaux développements ou adaptation instrumentaux au cours des dix années passées..... 36
- **Tableau 3.** Quelques illustrations des campagnes AMMA et ChArMEx..... 68
- **Tableau 4.** Différents scénarii mis en place pour les simulations 0D. Dans chaque scénario, les rapports de mélange initiaux des espèces exclues sont mis à zéro dans l'UT convective..... 77
- **Tableau 5.** Concentrations moyennes saisonnières et écarts-types de quelques COV/IVOC représentatifs mesurés au site périurbain du SIRTÀ.. 80

Liste des principales abréviations utilisées

Programmes :

AMMA : Analyses Multidisciplinaires de la Mousson Africaine

CalNex : California research study at the nexus of air quality and climate change

CARBOSOR : CARBON within continental pollution plume: SOURCES and Reactivity

ChArMEx : Chemistry and Aerosol Mediterranean Experiment

DACCIWA : Dynamics-aerosol-chemistry-cloud interactions in West Africa

DATABASE : Do Anthropogenic Terpenes MATter in AtmoSpheric chemistry ?

MEGAPOLI : Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLLution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation

POLCAIR : POLLution inCAIRO

SAFMED : Secondary organic Aerosol Formation in the MEDiterranean

TRANSEMED : TRANSPORT Emissions and Mitigation in the East mediterranean

Autres :

AO ou OA : Aérosol Organique

AOS : Aérosol Organique Secondaire

aqSOA : Aérosol Organique Secondaire formé en phase aqueuse

AASQA : Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air

AEROVOCC : Préleveur pour la mesure des COV en conditions nuageuses

AIRPARIF: Association de surveillance de la qualité de l'air en Ile de France

AMOVOC : Airborne Measurements of Volatil Organic Compounds

BTEX : Benzène Toluène Ethylbenzène Xylènes

C* : concentration de saturation effective

CCN : Cloud Condensation Nucleus

CH₂O : formaldéhyde

CLEPS : Cloud Explicit Physico-chemical Scheme

CO : monoxyde de carbone

COV : Composés Organiques Volatils

COVO : Composés Organiques Volatils Oxygénés

EMB : East Mediterranean Basin

GC-FID : Gas Chromatograph – Flame Ionisation Detector
GECKO-A : Generator of Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere
IN : Ice Nuclei
IVOC : Composés Organiques de Volatilité Intermédiaire
 K_H : constante de Henry
MCS : Mesoscale Convective System
MCM : Master Chemical Mechanism
NO_x : oxydes d'azote
O₃ : ozone
OPGC : Observatoire de Physique du Globe de Clermont Ferrand
PMF : Positive Matrix Factorization
PTR-MS : Proton Transfer Reaction – Mass Spectrometer
PTR-TOF-MS : Proton Transfer Reaction – Time of Flight - Mass Spectrometer
SBSE : Solid Bar Sorbtive Extraction
SE : Scavenging efficiency
SO₂ : dioxyde de soufre
SVOC : Composés Organiques Semi Volatils
TD-GC-MS : Thermal Desorption - Gas Chromatograph – Mass Spectrometer

A/ Introduction : cadre de mes travaux

A1. Mon parcours professionnel

Je suis physico-chimiste de l'environnement de formation (annexe 2). J'ai réalisé ma thèse, soutenue en mars 2002, au Département SAGE (Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement – ex. Département Chimie et Environnement) des Mines de Douai sous la direction de Marc Veillerot, Nadine Locoge et René Guillermo. Ces travaux étaient les premiers exploitant un des tout premiers systèmes GC-FID on-line (Chromatographe en phase Gazeuse couplé à un Détecteur par Ionisation de Flamme) en France de mesure, en continu et horaire, des principaux hydrocarbures non-méthaniques précurseurs de l'ozone troposphérique. J'ai notamment appris la métrologie des COV et l'importance à accorder au contrôle qualité des données dans le cadre d'une recherche tournée aussi vers les acteurs œuvrant à la mise en place et au respect des normes de qualité de l'air.

Bernard Bonsang, alors directeur de recherche au LSCE (Laboratoire de Sciences du Climat et de l'Environnement), était pressenti comme rapporteur de ma thèse. Une mission sur le terrain en Terres Australes en a décidé autrement. Pascal Perros, alors professeur à l'Université de Paris 12 (ex Paris Est Créteil), a accepté d'être rapporteur de ces travaux. Heureux hasard. Un an après, en novembre 2003, je rejoignais l'équipe de Pascal, GEMPO (Groupe d'Etude et de Mesure de la Pollution Oxydante), au LISA (Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques) dans le cadre d'un post-doctorat financé par le CNRS. Ce post-doctorat m'a ouvert au monde de la recherche académique et des campagnes de terrain hors frontières avec comme première expérience AMMA (Analyse Multidisciplinaire de la Mousson Africaine), au Niger. Face aux difficultés du terrain, j'ai mesuré le caractère précieux et indispensable d'un accompagnement technique, garant du succès et de la valorisation des campagnes.

Après mon recrutement au CNRS, au LISA, en 2005, j'ai souhaité effectuer une mobilité aux Etats Unis, à Boulder, Colorado, pendant presque deux ans dans l'équipe de Joost de Gouw à l'ERSL (Earth Research System Laboratory) de la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration). Ce séjour m'a apporté un regard neuf et plus avisé sur l'exploitation et la mise en valeur des données de terrain dans un cadre scientifique international très stimulant. J'ai pu aussi mesurer la plus-value de croiser des données d'environnements contrastés.

Ma mobilité au LaMP depuis septembre 2015 me permet désormais d'aborder les sources et le devenir du carbone organique gazeux dans sa dimension multiphasique avec la station du puy de Dôme comme observatoire privilégié. Je m'appuie par ailleurs sur la plateforme de mesure aéroportée du LaMP et du développement instrumental.

A2. Cadre scientifique de ma recherche

Les émissions anthropiques des polluants gazeux et particulaires à longue et courte durée de vie apparaissent comme le premier facteur aggravant la dégradation de la qualité

de l'air et le changement climatique (i) par l'émission de gaz à effet directs, principalement le dioxyde de carbone (CO_2), (ii) par l'émission de gaz à effet indirect, c'est à dire les précurseurs de l'ozone troposphérique ou de gaz affectant la capacité oxydante atmosphérique tels que les oxydes d'azote (NO_x), le monoxyde de carbone (CO) et les composés organiques volatils (COV), (iii) par l'effet direct des émissions d'aérosols ou de précurseurs d'aérosols, en particulier carbone suie (BC), le carbone organique (OC) et les composés soufrés, et (iv) par l'effet indirect des aérosols.

Parmi ces composés, le carbone organique gazeux¹ regroupe un très grand nombre d'espèces aux propriétés physico-chimiques variées. Entre 907 et 1300 TgC.an⁻¹ de composés organiques sous forme gazeuse (COV) seraient émis dans l'atmosphère annuellement à l'échelle de la planète (Goldstein and Galbally, 2007 ; Safieddine et al., 2017) contre 300 TgC.an⁻¹ sous forme particulaire. Une petite fraction (20%) des COV serait consommée par dépôt sec ou humide, la quantité dissoute dans les nuages et les brouillards restant quant à elle encore mal connue (Epstein et Nizkorodov, 2012 ; Nozière et al., 2015).

Malgré les incertitudes associées à ces bilans, ces quantités représentent une faible fraction du bilan en masse de carbone total, dominé par le CO_2 . Cependant ces composés représentent une très grande diversité d'espèces réactives (10^4 à 10^5 composés) impliquées dans de nombreux processus atmosphériques (80% de la quantité émise non perdue par dépôt) (Nozière et al., 2015). Ces processus sont résumés dans la Figure 1 extraite de (Monks et al., 2009).

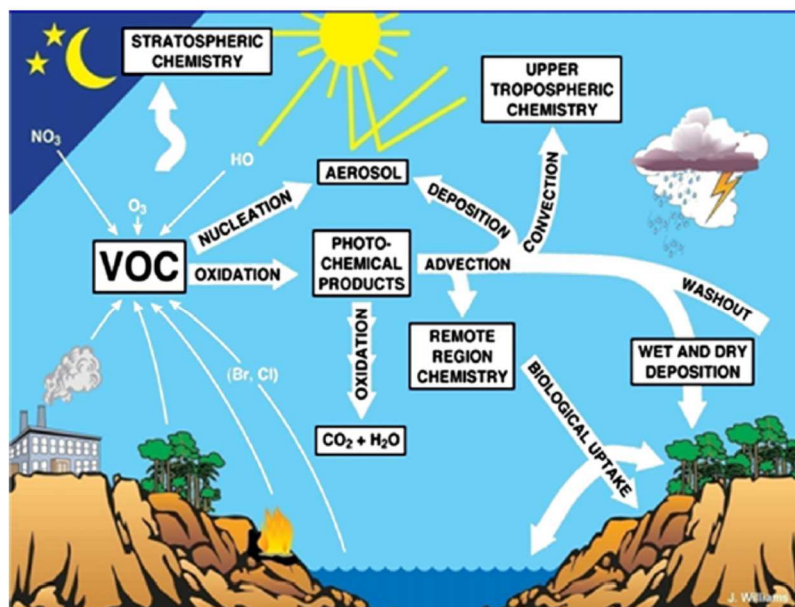


Figure 1 : Principaux processus atmosphériques pour les COV (d'après Monks et al., 2009).

¹ Le terme « carbone organique gazeux » regroupe l'ensemble des composés organiques présents dans la phase gazeuse atmosphérique et couvrant différentes gammes de volatilité dont les Composés Organiques Volatils (COV). Ce terme sera utilisé par la suite lorsqu'il inclut aussi d'autres groupes de composés organiques, moins volatils, comme les composés organiques de volatilité intermédiaire (IVOC) qui ont aussi fait l'objet des travaux présentés.

Une fois émis dans l'atmosphère par des sources à la fois naturelles et anthropiques, les COV sont soumis à des transformations chimiques (oxydation principalement) qui, couplées à des processus dynamiques d'intensité variable (advection, convection), impliquent des effets à différentes échelles spatiales et temporelles et leur transfert vers les phases condensées (aérosols, nuages). Au-delà de l'impact sanitaire, ces effets relèvent à la fois de la capacité oxydante atmosphérique et du changement climatique.

A2.1. Sources des COV

A2.1.1. Des sources de nature multiple

Si les sources naturelles des COV dominent à l'échelle de la planète, représentant environ 90% des émissions (entre 795 et 1150 TgC.an⁻¹) (Guenther et al., 1995 ; Goldstein and Galbally, 2007 ; Safieddine et al., 2017) devant les émissions anthropiques, ces dernières dominent en zone urbaine.

Les émissions naturelles :

Les émissions naturelles regroupent les émissions biogéniques provenant de la végétation terrestre et des océans².

Les COV principalement émis par la végétation sont les isoprénoïdes dont le plus abondant et le plus largement étudié est l'isoprène (C₅H₈, 2-méthyl-1,3-butadiène, 465 TgC.an⁻¹) suivi des monoterpènes ((C₅H₈)_n, 107,5 TgC.an⁻¹) et des COV oxygénés (Messina et al., 2016). Leur synthèse se déroule à l'intérieur des cellules des plantes selon des mécanismes étroitement associés à leur métabolisme relié à la photosynthèse suivie de leur libération foliaire. Les émissions de COV biogéniques sont contrôlées par différents facteurs environnementaux biotiques (e.g. métabolisme, physiologie de la plante) et abiotiques (e.g. température, rayonnement, humidité). Les différentes formes de stress subits par la végétation, en particulier en milieu urbain, modifient également les émissions de COV biogéniques en terme de composition et d'intensité, avec des réponses différentes selon les espèces (Fuentes et al., 2000 ; Laothawornkitkul et al, 2009). Récemment, Ghirardo et al.(2016) ont estimé et comparé à Pékin les quantités et la composition des émissions de COV biogéniques induites par le stress et celles des COV biogéniques dites constitutives. Les premières représentent 60% de leurs émissions annuelles : il est donc important de pouvoir les considérer. La présence d'une double C=C sur les molécules insaturées leur confèrent une forte réactivité avec les principaux oxydants de l'atmosphère HO[•], O₃ et NO₃[•] (Calogirou et al., 1999).

Dans l'océan, les gaz traces réactifs émis sont essentiellement des composés organiques et parmi eux les alcènes (alcènes de courte chaîne carbonée, isoprène), des

² Les émissions par les feux de biomasse sont traitées dans la rubrique suivante sur les émissions anthropiques.

monoterpènes (Yassaa et al., 2008), des composés soufrés (diméthylsulfide ou DMS), des amines aliphatiques, des composés oxygénés de courte chaîne carbonée (e.g. acétone, acétaldéhyde, méthanol, acide formique) (Williams et al., 2004 ; Mungall et al., 2017) et des composés halogénés (Simpson et al., 2015). Les émissions mondiales d'isoprène océanique sont estimées à $0,1 \text{ TgC.an}^{-1}$ soit moins de 0.025% des émissions totales d'isoprène (Palmer and Shaw, 2005). Ces émissions sont principalement d'origine biologique via l'activité phytoplanctonique. Des travaux récents (Brüggemann et al., 2018) montrent par ailleurs l'existence d'une source abiotique significative via une production photo-sensibilisée à l'interface, non considérée jusqu'à présent et estimée à $23,2\text{--}91,9 \text{ TgC.an}^{-1}$. Si les émissions des composés organiques par l'océan participeraient faiblement au bilan massique total du carbone organique gazeux d'origine naturel, elles mettent en jeu une multiplicité de composés réactifs susceptibles de contribuer au bilan de masse de l'aérosol organique en atmosphère de fond, à sa composition, à ses propriétés optique et à ses propriétés CCN/IN (O'Dowd et Leeuw, 2007 ; Burrows et al., 2013).

Les émissions anthropiques :

Les émissions anthropiques regroupent les combustions de biomasse, les combustions fossiles et l'ensemble des activités liées à la distribution et au stockage de combustibles fossile, de solvants et aux procédés industriels. A l'échelle globale, les quantités émises par les combustions de biomasse dépasseraient nettement celles fossiles ($500 \text{ vs. } 142 \text{ TgC.an}^{-1}$) (Yokelson et al., 2008 ; Akagi et al., 2011). Aux échelles urbaines, leur importance respective dépendra du contexte socio-économique ; plus de 80% des combustions de biomasse d'origine anthropique ont lieu dans la ceinture tropicale. Dans ces zones, les combustions de biomasse sont aussi liées au besoin de sources d'énergie accessibles à des populations croissantes des pays en voie de développement. Les autres émissions anthropiques mettent en jeu des processus de combustion incomplète et d'évaporation. Le trafic routier est un émetteur important même si son importance relative vis-à-vis notamment du secteur résidentiel est remis en question dans les villes des moyennes latitudes Nord (cf. §B1). Un exemple de profils de spéciation est reporté dans le Tableau 1 pour les différentes motorisations constituant le trafic routier et la combustion de bois. Ces profils sont issus de la spéciation de référence de Passant et al. (2002), très largement utilisée dans les modèles de qualité de l'air en Europe. Les COV émis présentent une grande variété d'espèces : alcanes, alcènes, aromatiques et COV oxygénés à chaîne courte (COVO incluant des fonctions carbonylées et alcool). Les émissions par évaporation sont essentiellement constituées de la fraction dite imbrûlée des carburants (alcanes en C4-C5).

Il est à noter la présence quantifiée de quelques composés organiques de plus faible volatilité comme des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) tels que le naphthalène ou des alcanes à plus de 13 atomes de carbone (Tableau 1). Ces composés sont généralement répartis en plusieurs catégories distinctes selon leur concentration de saturation effective C^* (Donahue et al., 2006) : les composés dits de volatilité intermédiaires (IVOC), les composés dits semi-volatils (SVOC) et les composés de faible volatilité (LVOC).

Tableau 1 : Extraits de profils de spéciation des émissions du carbone organique gazeux de diverses sources anthropiques : trafic routier et combustion de bois (% massique) (Passant et al., 2002). Seules les contributions supérieures à 1% sont détaillées. HC : hydrocarbures.

Composé	Essence ^a	Diesel ^b	Évaporation ^c	Combustion de bois ^d
Éthane	3.2	<1		8.1
Propane	<1	<1	1.0	2.1
Butane	5.2	<1	20.0	nd
2-méthylpropane	1.6	<1	10.0	0.1
Pentane	2.2	<1	15.0	nd
2-méthylbutane	6.8	<1	25.0	nd
Hexane	1.6	nd	15.0	nd
Heptane	<1	<1	2.0	
2-méthylhexane	1.5	<1	nd	
3-méthylhexane	1.1	<1	nd	
Décane	<1	1.2	nd	
Alcanes >C13	1.5	17.9	nd	
Acétylène	2.8	2.3	nd	nd
Ethylène	7.3	11.0	nd	25.6
Propène	3.8	3.6	nd	3.1
2-butène	1.4	<1	2.0	
1-butène	<1	nd	1.0	
2-méthylpropène	2.2	1.1	nd	
1,3-butadiène	<1	<1	1.5	
2-pentène	<1	nd	3.0	
1-pentène	<1	nd	2.0	
1,3-hexadiène	nd	nd	nd	
Benzène	5.6	2.0	1.0	29.5
Toluène	11.0	<1	1.0	nd
Éthylbenzène	1.9	<1	nd	
m-xylène	3.1	<1	<1	nd
p-xylène	2.4	<1	<1	
Styrène	1.0	<1	nd	
o-xylène	2.3	<1	nd	
1,3,5-triméthylbenzène	1.4	<1	nd	
1,2,4-triméthylbenzène	4.2	<1	nd	
HC aromatiques C9	4.2	<1	nd	
HC aromatiques C10	3.1	nd	nd	
HC aromatiques >C13	3.5	13.4	nd	
Formaldéhyde	1.7	12.0	nd	nd
Acétaldéhyde	<1	6.5	nd	nd
1-propanal	<1	1.8	nd	
2-méthylpropanal	nd	2.1	nd	
Acroléine	<1	3.6	nd	
Crotonaldéhyde	<1	1.1	nd	
Ethanol				25.7
Acétone	<1	2.9	nd	
Naphtalène	<1	1.2	nd	1,7
Acénaphthylène				1,5
Acénaphène				0,1
Fluorène				0,2
Anthracène				0,1
Phénanthrène				0,5
Inconnu				1.1

" a . profil n°109 "Road transport petrol, catalysts" ; b . profil n°110 "Road transport, diesel, light duty" ; c . profil n°113 "Road transport, petrol, evaporative" ; d. profil n°125 "Domestic wood combustion nd . non détecté

La grandeur C^* traduit la capacité des composés à se vaporiser et à se trouver en phase gazeuse dans les conditions standards de température et de pression. Les premiers présentent des valeurs de C^* comprises entre $10^3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} < C^* < 10^6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Ce sont les composés constitués de 12 à 18 atomes de carbone. Les seconds présentent des valeurs de C^* entre $10^{-1} \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} < C^* < 10^4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Ce sont les composés de 18 à 32 atomes de carbone. Les troisièmes présentent des valeurs de C^* inférieures à $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Depuis les travaux pionniers de Robinson et al. (2007), l'importance des composés de plus faible volatilité n'est plus à démontrer, confortée par des expériences au laboratoire et des mesures sur le terrain (de Gouw et al., 2011 ; Li et al., 2013 ; Yuan et al., 2013 ; Zhao et al., 2014 ; Zhao et al., 2016). Les études de modélisation (Hodzic et al., 2010 ; Hodzic et al., 2016) montrent leur contribution significative à la formation de l'AOS (Aérosol Organique Secondaire – cf. §A2.2) aux échelles régionales et globales en permettant de mieux contraindre le bilan de masse de l'AOS et de l'aérosol organique (AO) plus largement. Mais leurs émissions restent encore très peu contraintes, souvent circonscrites à la seule source trafic (motorisation diesel) et à l'Amérique du Nord du fait notamment de leur présence en très faible quantités et de la difficulté de leur mesure. A l'échelle globale, ils représenteraient 50 à 200 TgC an⁻¹ (Safieddine et al., 2017).

A2.1.2 Variabilité spatio-temporelle des émissions

Un très grand nombre de facteurs techniques et/ou environnementaux contrôlent les quantités de COV émises et leur composition. Pour la seule source trafic, de nombreux paramètres sont à considérer selon que l'on considère les échappements ou la fraction évaporative du carburant. Parmi eux, on peut citer : des paramètres intrinsèques aux véhicules (type de véhicule, motorisation, technologie de contrôle des émissions), des paramètres relatifs à l'usage des véhicules (niveau de maintenance, âge), des conditions de conduite (vitesse moyenne du véhicule, cinématique du trajet), des conditions thermiques (température du moteur, température ambiante), de la volatilité et de la composition du carburant. Ces facteurs induisent des variabilités spatio-temporelles importantes.

J'ai choisi d'illustrer ce propos à partir de l'observation in-situ des concentrations urbaines des COV qui, dans une certaine mesure, reflètent la variabilité de leurs émissions.

La variabilité temporelle des émissions couvre plusieurs ordres de grandeurs comme en témoigne la Figure 2. Le profil diurne (a) est typique de celui des composés émis par le trafic avec en particulier une augmentation des concentrations aux heures de pointe du trafic. Les histogrammes (b) montrent la modification saisonnière de la composition de l'atmosphère urbaine en COV, révélant la modification de la composition, de l'intensité et de la nature des émissions qui affectent leur distribution. L'enrichissement hivernal en composés oléfiniques (acétylène et alcènes) et en benzène est la conséquence de l'augmentation des activités de combustion et du démarrage à froid. A l'inverse, l'enrichissement estival en alcanes reflète la prise d'importance des émissions par évaporation des essences. La décroissance interannuelle des concentrations en différents COV à Los Angeles (c) est révélatrice quant à elle de la diminution de leurs émissions au

cours des cinquante dernières années. A elles trois, ces figures illustrent les différentes échelles temporelles de variabilité des émissions des COV allant de l'heure, à la saison et à l'année.

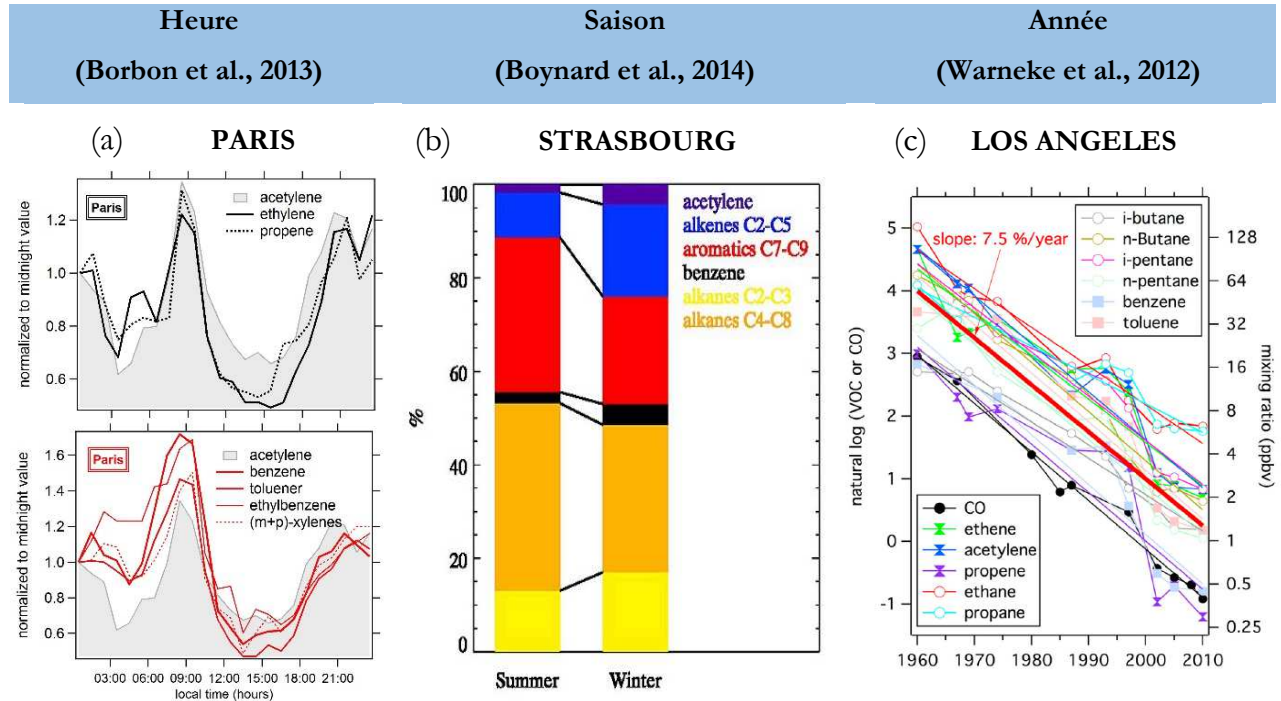


Figure 2 : Exemple de variabilité temporelle des concentrations urbaines en COV : (a) profil diurne des concentrations à Paris ; (b) composition atmosphérique en COV à Strasbourg ; (c) concentrations moyennes annuelles en COV à Los Angeles.

Si la variabilité spatiale des émissions est grande en intensité, elle serait moindre en terme de composition (Parrish et al., 2009) (Figure 3).

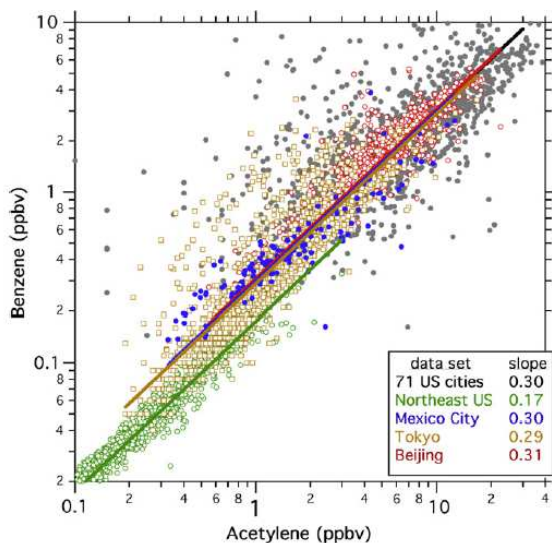


Figure 3 : Corrélations entre les concentrations en benzène et acétylène pour différentes zones urbaines (Parrish et al., 2009)

La Figure 3 montre d'une part l'étendue des niveaux de concentrations qui couvrent deux ordres de grandeur en raison des différents niveaux d'émission. Les concentrations urbaines des COV varient en moyenne de la centaine de ppt à la dizaine de ppb. En revanche, la composition relative qu'illustrent les valeurs des pentes des droites de corrélation reste bien plus modérée avec ici des valeurs proches de 0.30 pour deux traceurs anthropiques majeurs (benzène et acétylène) avec des temps de résidence atmosphériques équivalents (quelques jours). Si ces premiers travaux ont suggéré l'homogénéité de la composition des émissions urbaines, ils ont été suivis par d'autres travaux qui confirment cette tendance mais avec toutefois des nuances à apporter selon les caractéristiques régionales, en particulier dans les pays en voie de développement.

A2.1.3. Les inventaires des émissions appliqués aux sources anthropiques

Un inventaire des émissions de polluants atmosphériques est un ensemble de données d'émission concernant. (a) un choix de composés, une aire géographique, une période de référence, (b) des sources d'émission, (c) des données relatives aux sources : type d'activité, grandeur de l'activité, données techniques (flux d'émission), distribution spatio-temporelle des émissions (Bouscaren, 1989). Le facteur d'émission est à la base de l'inventaire. Il relie l'émission d'un composé donné à la grandeur de l'activité générant l'émission. Par exemple, les émissions de COV à l'échappement automobile peuvent être exprimées en masse de COV émis par kilomètre parcouru. Les facteurs d'émission sont généralement dérivés de mesures directes à la source, in situ (e.g. étude en tunnel pour la détermination des émissions du transport) ou au laboratoire (e.g. essais sur bancs à rouleaux pour la détermination des émissions de gaz d'échappement automobile). Les méthodes in situ sont tributaires des conditions ambiantes, de la proximité de sources additionnelles, pouvant biaiser le résultat mais elles reflètent l'activité en conditions réelles. Les méthodes en atmosphère contrôlée permettent d'établir des facteurs d'émission en fonction des différents paramètres mais sont limitées dans le temps; les facteurs étant alors alloués à des conditions d'expérimentation précises (e.g. nature du combustible, conditions de conduite pour les émissions à l'échappement des véhicules). L'origine des facteurs d'émission est très diverse et les conditions de détermination ne sont pas toujours connues. Se pose donc la question de leur transposition d'une situation à une autre. Finalement, les facteurs d'émission, les comptages des sources et l'activité des sources sont intégrés au calcul final des émissions selon la formule (d'après Pacyna et al., 1995) :

$$E_{i,\Delta t} = \sum_t \sum_S N_S F_{S,t} \Phi_{S,i,t} \quad \text{Équation 1}$$

où $E_{i,\Delta t}$ est le taux d'émission de l'espèce i dans l'intervalle de temps Δt sur l'aire d'étude, N_S est le nombre de sources de type S sur l'aire d'étude, $F_{S,t}$ est l'échelle de temps d'intervention de la source S , $\Phi_{S,i,t}$ est le flux de l'espèce i à l'instant t de la source S ou Facteur d'Emission.

Derrière cette dernière expression d'apparence simple, se cache un exercice complexe car la grande variété des sources, les facteurs contrôlant ces sources et les profils

décrivant leur composition (ou spéciation) sont autant d'éléments à prendre en compte. Les inventaires combinent généralement une méthodologie de calcul bottom-up ou top-down pour estimer les émissions. Le calcul bottom-up regroupe plusieurs statistiques locales sur les différentes catégories de sources d'émissions, lorsque ces données sont disponibles. Les calculs top-down utilisent des données d'activités régionales ou nationales et réaffectent les émissions à une échelle plus fine par des indices de substitution (e.g. les statistiques de la population au niveau local).

La spéciation des émissions de COV reste en particulier encore aujourd'hui une gageure. Au-delà de l'absence de certaines familles d'intérêt atmosphérique comme les I/SVOC dans les inventaires, des divergences de composition entre les inventaires eux-mêmes sont observées comme le montre la Figure 4 extraite des travaux de Huang et al. (2017). Deux inventaires de référence européens EDGAR (Emissions Database for Global Atmospheric Research) et RETRO (REanalysis of TROpospheric chemical composition) sont comparés spatialement (Europe, Etats-Unis, Chine). Les profils de spéciation sont d'une part différents d'un inventaire à l'autre à l'exception de l'Europe (EU). Contrairement à RETRO, EDGAR a d'autre part l'avantage de rendre compte des spécificités régionales (technologies, nature du combustible) avec des profils de spéciation différents d'une région à l'autre.

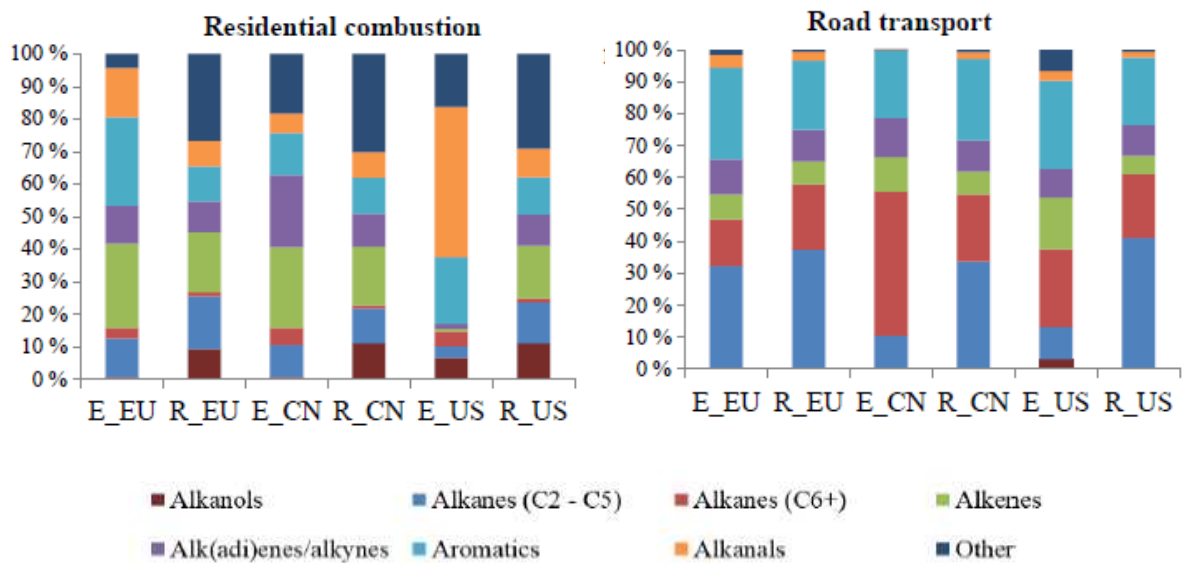


Figure 4 : Profils des émissions des principales familles chimiques des COV des secteurs Combustion résidentielle et Transport routier pour trois régions du globe (EU : Europe ; CN : Chine ; US : Etats-Unis) entre les inventaires Edgar (E) et RETRO (R) (Huang et al., 2017).

Enfin, la qualité des sorties des modèles dépend de la spéciation des émissions de COV. Von Schneidemesser et al. (2016) ont montré une sensibilité significative de l'ozone à la spéciation des émissions de COV en prenant comme exemple le secteur d'usage de solvants, encore aujourd'hui très mal caractérisé. Dans une étude de cas idéalisée et à l'aide d'un modèle de processus dit « de boîte », ces travaux montrent un écart de 15 ppb sur

l'ozone modélisé (soit 22% sur 69 ppb) selon les inventaires utilisés contre 7 ppb selon les mécanismes chimiques utilisés.

La prise en compte de la variabilité spatio-temporelle des émissions constitue elle aussi un véritable défi. Dans une étude comparative des inventaires d'émission entre l'Europe et l'Amérique du Nord, Pouliot et al (2012) ont mis en évidence des différences substantielles sur les profils temporels des émissions des polluants atmosphériques (profils diurnes et variations journalières). Par exemple, ces différences induisent des biais en terme de prévision des épisodes de pollution sur des échelles de temps courtes.

Les exercices de construction des inventaires sont par conséquent coûteux. À l'échelle du pays, à l'exception d'un groupe de pays (c.-à-d. groupe de l'annexe 2 - principalement des pays en développement), les inventaires nationaux sont communiqués à la Convention-cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC). En outre, de plus en plus d'attention a été accordée aux inventaires régionaux ou locaux, motivé principalement par les besoins urgents de prévision et d'atténuation de la pollution. Ce type de données n'existe en général que pour les pays développés. A l'échelle continentale et globale, de nombreux inventaires ont été développés. S'ils répondent à différents objectifs, ils présentent aussi l'intérêt de pouvoir être utilisés dans des régions où, fautes d'observations, les données d'émissions font défaut. Mais se posent la question de la prise en compte des spécificités régionales dans des régions où les émissions sont bien souvent peu ou pas contrôlées. Les inventaires globaux développés à l'échelle d'un continent comparés à des inventaires locaux pointent des problèmes d'allocation spatiale des émissions d'une part et, d'autre part, des sous-estimations importantes (Abdallah et al., 2016 ; Madrazo et al., 2018). Madrazo et al. (2018) montrent en particulier à Cuba (Amérique Latine) pour les COV une sous-estimation de trois ordre de grandeur de leurs émissions pour les secteurs (combustion, transformation, production) et résidentiel (combustion).

A2.2. Transformation et devenir des COV dans la troposphère

A2.2.1. Réactivité des COV en phase gazeuse

En phase gazeuse les COV sont oxydés par des séquences réactionnelles complexes et générant une myriade d'intermédiaires notamment des radicaux $R(OO^\bullet)$. Ces espèces sont au cœur de la problématique liée à la qualité de l'air puisqu'ils permettent la formation de l'ozone troposphérique.

L'oxydation par le radical HO^\bullet est la principale voie d'oxydation des COV de jour (Andreae and Crutzen, 1997). Des voies secondaires comme la photolyse directe ou les réactions avec d'autres oxydants comme l'ozone, les nitrates ou le chlore, en conditions océaniques, sont également à considérer. La réactivité est contrôlée par la structure moléculaire des composés. Par exemple, l'ozone est connu pour n'oxyder uniquement les composés organiques de type alcènes i.e. disposant d'une double liaison $C=C$. La figure 5

présente les produits réactionnels de première génération d'oxydation d'un COV par le radical HO• (Hallquist et al., 2009).

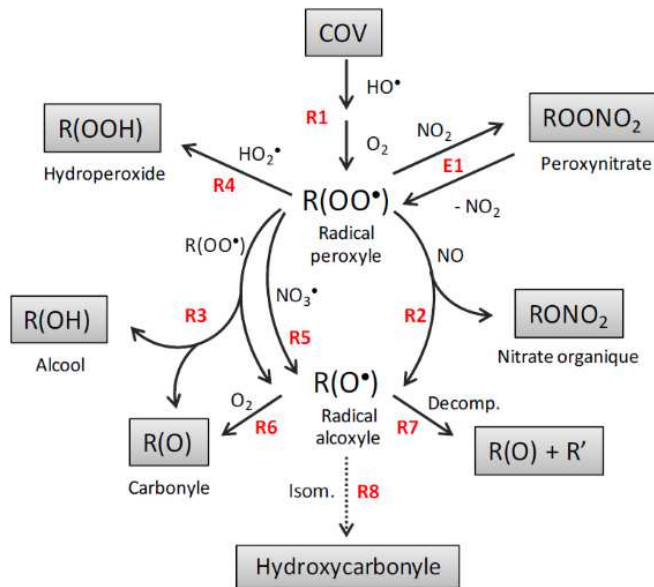


Figure 5 : Schéma simplifié de l'oxydation des COV en phase gazeuse adapté d'Hallquist et al., 2009 (crédit : L. Deguillaume)

Le mécanisme d'oxydation est aujourd'hui plutôt bien connu et se décompose selon les étapes décrites ci-dessous (Figure 5) :

- (1) Initiation par réaction d'un COV avec un de ses oxydants (HO•, NO₃•, O₃). Cette étape aboutit généralement à la formation d'un radical peroxy R(OO•) après addition d'une molécule d'oxygène (O₂) (R1);
- (2) Les radicaux peroxy évoluent ensuite suivant les conditions photochimiques .
 - (i) pour un milieu riche en NO_x, R(OO•) réagit avec NO pour former un radical alcoyle (ou alkoxy) R(O•) et un nitrate organique RONO₂ (R2). La réaction avec NO₂ est négligeable car le peroxy-nitrate ROONO₂ se décompose thermiquement à température ambiante pour redonner du R(OO•) et NO₂ (E1);
 - (ii) pour un milieu pauvre en NO_x, R(OO•) réagit avec lui-même pour former un radical alcoyle R(O•) et des composés stables comme un alcool ou un carbonyle (R3) ou réagit avec HO₂• pour former un hydroperoxyde (R(OOH)) (R4);
 - (iii) en condition nocturne, le radical NO₃• est présent en grande quantité car il ne se photolyse plus et il réagit avec R(OO•) pour former également un radical alcoyle R(O•) et reformer du NO₂ (R5);
- (3) Les radicaux R(O•) réagissent via trois voies réactionnelles différentes. Ils peuvent :
 - (i) réagir avec O₂ par arrachement d'un hydrogène et former un produit stable (comportant un groupement carbonyle, aldéhyde ou cétone) (R6);
 - (ii) entraîner la production d'un nouveau radical peroxy par rupture d'une liaison C-C (R7); cette voie de décomposition est majoritaire en présence d'un groupement polaire en position α;

- (iii) former un radical hydroxyalkyle ($R\cdot(OH)$) par isomérisation (R8) (migration d'un atome d'hydrogène pour les composés à plus de 5 atomes de carbone) et aboutir à la formation d'un composé hydroxycarbonylé.

Cette étape oxydante conduit donc à la formation de composés organiques contenant une ou plusieurs fonctions oxygénées : aldéhyde (-CHO), cétone (-CO-), alcool (-OH), nitrate (-ONO₂), PAN (-CO(OONO₂)) (PeroxyAcylNitrate), acide carboxylique (-CO(OH)), hydropéroxyde (-OOH) et acide percarboxylique (-CO(OOH)).

A2.2.2. Conversion gaz-particule

Par les phénomènes d'oxydation décrit ci-dessus, on obtient une grande variété de produits d'oxydation de première génération qui ont, soit le même nombre d'atome de carbone que leur COV parent, soit un nombre légèrement inférieur si des processus de fragmentation se sont produits. Ceux possédant le même squelette carboné sont systématiquement moins volatils que leur composé parent, car de masse moléculaire plus importante et comportant un ou plusieurs groupes fonctionnels polaires. Parmi les groupements fonctionnels tendant à abaisser la volatilité des produits, on trouve les groupements carboxylés, carbonylés et hydroxylés. Ce processus est concurrencé par l'oxydation de produits de première génération, formant de nouveaux composés polyfonctionnels. Les produits d'oxydation formés de type SVOC vont alors potentiellement se transférer vers la phase particulaire. Les aérosols qui résultent de la condensation des SVOC sont communément appelés aérosols organiques secondaires (AOS). Le processus dominant qui contrôle la partition de ces espèces entre phase gaz et phase particulaire est un mécanisme d'absorption (Pankow, 1994). On peut définir cette distribution par un équilibre de phase thermodynamique représenté par la loi de Raoult :

$$P_i = \gamma_i x_i P_i^{\text{vap}} \quad \text{Équation 2}$$

Avec P_i la pression de vapeur partielle de l'espèce chimique i en équilibre avec la phase condensée; P_i^{vap} est la pression de vapeur saturante de l'espèce i ; γ_i et x_i respectivement le coefficient d'activité et la fraction molaire de l'espèce i dans la phase condensée considérée. Plus γ_i est faible, plus le composé est stable dans la phase liquide et plus il a d'affinité avec les autres composés constituant la phase condensée. Au contraire, plus γ_i est élevé, plus le composé est instable et moins il a d'affinité avec les autres composés. Si γ_i est inférieur à 1, le composé est stabilisé par la présence de certains composés dans le mélange. Si γ_i est supérieur à 1, le composé est déstabilisé.

L'AOS représentent 20% à 50% de la masse de l'aérosol fin en zone urbaine et péri urbaines (Zhang et al., 2007). La présence des SVOC au sein de l'AOS lui confère des propriétés optiques particulières, en modifiant l'absorption ou la diffusion du rayonnement solaire (Jacobson, 1999), ou encore affecte les propriétés hygroscopiques des particules (Saxena et al., 1995) et, de fait, leur capacité à jouer le rôle de noyaux de condensation (Facchini et al., 1999, 2000) et les facteurs de croissance des gouttelettes d'eau (Shantz et al., 2003 ; Lohmann et al., 2004). Au-delà de ses impacts sanitaires, l'aérosol organique dont l'AOS constitue la composante secondaire joue un rôle clé sur le climat au travers de ses effets directs et indirects sur le bilan radiatif terrestre (IPCC, 2013).

A.2.2.3. Solubilité

L'oxydation des COV en phase gazeuse, décrite en section A2.2.1, conduit à la formation de composés oxygénés, généralement plus solubles (Atkinson and Arey, 2003 ; Goldstein et Galbally, 2007 ; Raventos-Duran et al., 2010). Ces composés peuvent alors être redistribués entre la phase gazeuse et les phases liquides atmosphériques (gouttelettes de nuages, de brouillard et gouttes de pluie). La solubilité d'une espèce dans une phase liquide (ici aqueuse) est gouvernée par un équilibre de la forme :



où A(g) et A(aq) représentent respectivement l'espèce A en phase gazeuse et aqueuse.

Pour les solutions diluées, la concentration [A] de l'espèce A en phase aqueuse en équilibre avec sa pression partielle p_A est donnée par la relation :

$$K_H = \frac{[A]}{p_A} \quad \text{Équation 4}$$

K_H est la constante d'équilibre (constante de Henry). Elle est habituellement exprimée en $M \cdot atm^{-1}$. La loi de Henry décrit l'équilibre thermodynamique entre un gaz parfait en contact avec une solution idéale (i.e. dilution infinie) et sa quantité dissoute; physiquement, elle représente la solubilité du gaz. La constante de Henry dépend de la température et s'exprime grâce à l'équation de Van't Hoff intégrée entre deux températures T1 et T2 (en K).

$$K_{H,T2} = K_{H,T1} \exp\left(\frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T1} - \frac{1}{T2}\right]\right) \quad \text{Équation 5}$$

où ΔH est la variation d'enthalpie associée à la dissolution de A ($J \cdot mol^{-1}$), R la constante des gaz parfait ($8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$).

Les composés organiques les plus solubles dans l'eau sont les composés polaires i.e. de structure moléculaire contenant une ou plusieurs fonctions oxygénées. A titre de comparaison (Burkholder et al., 2015), l'éthylène (C_2H_4), composé apolaire, a une constante de Henry de $5.96 \cdot 10^{-3} M \cdot atm^{-1}$ (298K) : sa solubilité dans l'eau est très faible. Un composé carbonylé comme le glyoxal ($C_2H_2O_2$) a une constante de Henry effective de $4.19 \cdot 10^5 M \cdot atm^{-1}$ (298K) soit de plusieurs ordres de grandeur supérieur à l'éthylène : sa solubilité dans l'eau est élevée. De manière générale les composés avec des K_H supérieures à $10^3 M \cdot atm^{-1}$ sont solubles dans l'eau et pourront être efficacement transférés en phase aqueuse, cette dissolution étant par ailleurs régie par la cinétique de transfert de masse.

Cette matière organique dissoute interagit de manière directe et indirecte avec la chimie en phase aqueuse (Faust, 1994; Ervens et al., 2003). La chimie organique dans le nuage peut ainsi modifier le bilan des espèces chimiques des phases gazeuse et aqueuse. Par exemple, l'oxydation des COV en phase aqueuse peut impacter significativement le bilan de l'ozone (Monod et al., 1999). L'oxydation des COV en phase aqueuse peut aussi

constituer une source additionnelle d'AOS après évaporation des gouttelettes de nuage (Blando and Turpin, 2000 ; Ervens et al., 2011 ; Ervens et al., 2015).

A2.2.4. Aborder aujourd'hui l'impact atmosphérique du carbone organique gazeux

L'étude de l'impact atmosphérique du carbone organique gazeux sur la production de polluants secondaires comme l'ozone et l'AOS nécessite de mettre en œuvre des modèles numériques de différentes complexités qui représentent les différents processus impliqués dans l'évolution de ses concentrations : sources anthropiques et naturelles, transformations chimiques, transport atmosphérique, dépôt humide et sec.

Si l'on se place du point de vue de l'AOS, l'un des défis fondamentaux des modèles actuels de qualité de l'air (modèles « chimie-transport ») est la représentation des émissions et de la chimie oxydante, complexe, du carbone organique gazeux, qui est abondamment émis dans les zones urbaines sous l'effet de la circulation et du secteur résidentiel. La plupart des mécanismes chimiques utilisés dans les modèles de qualité de l'air ont été développés pour représenter la formation de l'ozone et ne tiennent pas compte de la chimie oxydante multigénérationnelle et diversifiée des produits organiques. Au lieu de cela, ils sont basés sur des paramétrisations simplifiées utilisant quelques espèces de substitution pour représenter des centaines de milliers de composés organiques gazeux. Il s'agit non seulement d'agréger les espèces émises dans l'inventaire mais aussi de les regrouper dans le mécanisme chimique choisi (*lumping*). Par exemple, le mécanisme d'oxydation du dodécane inclut environ 120 000 espèces intermédiaires et environ un million de réactions d'oxydation, estimées à l'aide du générateur de chimie explicite GECKO-A (Aumont et al., 2005), et est généralement représenté par 6 à 8 espèces de substitution et une étape de réaction d'oxydation dans les modèles de chimie-transport. Ces espèces sont le plus souvent regroupées selon leur volatilité, mais leurs autres propriétés telles que la solubilité dans l'eau, le degré d'oxydation, les groupes fonctionnels en présence sont très grossièrement (ou pas) représentés. Dans l'approche classique, l'AOS d'origine anthropique est formé à partir de quelques classes de précurseurs organiques gazeux, principalement des composés aromatiques et des n-alcane à chaîne courte, disponibles dans les inventaires des émissions, en utilisant des rendements de formation empiriques, déterminés à partir d'études en chambre de simulation. L'utilisation des rendements en chambre entraîne une sous-estimation importante des charges en AOS dans la troposphère en raison des disparités entre les conditions ambiantes et de laboratoire (i.e. pertes au paroi, durée courte des expériences, concentrations très élevées en précurseurs) (Volkamer et al., 2006 ; Aiken et al., 2008 ; Zhang et al. 2014). Afin de réduire cet écart entre les concentrations d'AOS mesurées et modélisées, diverses modifications au cadre de modélisation traditionnel ont été proposées au cours de la dernière décennie. Par exemple, l'ajout de vapeurs plus lourdes et de plus faible volatilité (e.g. alcanes à longue chaîne carbonée typique du diesel), qui ne figurent pas dans les inventaires des émissions, a permis de former plus efficacement l'AOS que par la seule considération des précurseurs plus abondants mais aussi plus volatils utilisés dans les modèles précédents (Donahue et al., 2006 ; Robinson et al. 2007; Hodzic et al.,

2010). L'ajout de la chimie multigénérationnelle aux précurseurs d'AOS traditionnels s'ajoutant aux rendements dérivés de la chambre est également couramment utilisé pour augmenter la masse d'AOS bien que la majeure partie de ce vieillissement multigénérationnel soit déjà pris en compte dans les rendements (e.g. Lane et al. 2008; Jo et al., 2013). Bien que ces voies de formations soient susceptibles de se produire, les paramétrisations actuelles ne sont finalement pas basées sur la compréhension mécanistique des processus. La présence d'hydrométéores qui modifie par ailleurs ces transformations vient accroître la complexité précédemment décrite. Actuellement, l'étude de ses effets s'appuie surtout sur des modèles de processus, les paramétrisations dans les modèles 3D restant encore assez grossières. Ainsi, il est actuellement difficile de déterminer quelle est la contribution relative des COV à la masse de l'AOS et comment la formation d'AOS répondra-t-elle aux changements climatiques et aux politiques de qualité de l'air urbain.

Cet exemple illustre à la fois notre méconnaissance des émissions de carbone organique gazeux et de son devenir. En complément des modèles numériques, différentes métriques permettant d'appréhender *a priori* l'impact atmosphérique des COV au regard de la pollution secondaire ont été mises en place depuis les années 1990 avec le protocole de Genève de 1991 pour limiter les impacts des COV. D'abord établi pour estimer le potentiel de formation d'ozone, le potentiel de formation d'AOS a été récemment proposé.

Ces métriques s'appuient d'une part sur des mesures au laboratoire permettant d'appréhender la réactivité des composés individuellement au cours d'expérience en conditions contrôlées. Ces mesures permettent notamment de quantifier les constantes cinétiques de réaction des COV avec leurs principaux oxydants atmosphériques (HO^\bullet , NO_3^\bullet , ozone) ou les rendements de formation d'AOS (Y). Le rendement de formation Y traduit la capacité d'un précurseur à former de l'AOS. Défini par Pandis et al. (1992), Y correspond à la quantité de composé organique gazeux précurseur qui est convertie en AOS, soit :

$$Y = \frac{M_0}{\Delta \text{COV}} \quad \text{Équation 6}$$

où M_0 est la concentration massique totale d'aérosol organique produit ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et ΔCOV la concentration massique de composé organique gazeux précurseur ayant réagi. ΔCOV pouvant être exprimé par un rapport de masse notamment en ppm, ou en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, Y s'exprimera alors soit en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppm}^{-1}$, soit en un pourcentage.

La masse d'AOS formée par un précurseur est ainsi obtenue en multipliant Y par la quantité de précurseur ayant réagi. Une autre métrique communément utilisée est celle dite de la réactivité totale vis-à-vis de HO^\bullet (R_{OH}) qui consiste à estimer la somme des produits des concentrations mesurées en COV par leur constante cinétique avec HO^\bullet (k_{OH}). Ces deux métriques appliquées aux concentrations ambiantes mesurées se limitent au nombre de COV mesurés.

Mais l'effet des COV dans l'air est très dépendant du mélange réactionnel et des conditions météorologiques de sorte que ces mesures en laboratoire ne donnent qu'un

aperçu partiel de leur contribution à la production de polluants secondaires en conditions réelles. Pour répondre, en partie, à cette limite, des concepts de potentiel de formation d'ozone puis d'AOS ont été établis par la mise en œuvre de modèles de chimie-transport et de simulation numériques visant à évaluer la modification de la production secondaire découlant d'un changement dans les émissions d'un COV particulier. Pour l'ozone, différents indices ont été développés comme l'indice MIR (Maximum Incremental Reactivity) (Carter et al., 1995) et le potentiel de création de l'ozone photochimique (POCP) (Derwent et al. (1998 ; 2007) et Jenkin et al., (2017)). Les valeurs de POCP ont été obtenues en déployant le Master Chemical Mechanism (MCM), mécanisme chimique très détaillé, appliqué sur une trajectoire de masse d'air réaliste en environnement urbain. Ce modèle estime l'évolution de la production d'ozone en incrémentant l'émission en masse de chaque COV. Les POCP pour un COV individuel sont estimés en quantifiant l'effet d'une petite augmentation de ses émissions sur la concentration de l'ozone modélisé formé, par rapport à celui résultant de la même augmentation de l'émission d'éthylène (la valeur de POCP pour l'éthylène est donc 100). Ces métriques correspondent à des milieux riches en NOx. Plus récemment, le potentiel de formation, appelé SOAP (SOA formation Potential), a été établi par les mêmes équipes (Derwent et al., 2010) pour des scénarios idéalisés de trajectoire de masse d'air en Europe. Toutes les valeurs SOAP représentent la masse modélisée d'aérosol organique formé par masse de COV ayant réagi sur une base de masse égale émise par rapport au toluène. Le toluène a été choisi comme composé de référence en raison de ses émissions bien connues ; il est par ailleurs reconnu comme précurseur anthropique critique de l'AOS (Derwent et al., 2010).

A2.3. Quantification des sources et du devenir des COV

Compte tenu des nombreuses implications environnementales mais aussi sanitaires du carbone organique gazeux, on comprend donc qu'il est important de bien identifier et de bien quantifier les termes sources et puits affectant sa distribution. Les émissions des COV apparaissent naturellement comme le premier maillon. En effet, les incertitudes sur les émissions des composés se reflètent aussi sur celles de leur devenir. Finalement les problèmes décrits plus haut rendent compte des incertitudes sur les émissions, en général, et de celles des COV, en particulier, et montrent qu'il est indispensable de mettre en place des méthodes alternatives et complémentaires afin de progresser sur leur connaissance (composition et quantité) pour évaluer les inventaires des émissions et évaluer l'impact atmosphérique du carbone organique gazeux.

Les méthodes alternatives aux inventaires :

Si la comparaison des inventaires est une approche utile pour évaluer les données d'inventaire et la recherche de lacunes, d'erreurs ou de différences, elle est insuffisante car elle ne garantit pas la véracité des données d'émissions (Bouscaren, 1998 ; Granier et al., 2011). Les méthodes s'appuient généralement sur les observations in-situ ou satellitaires ; (Vautard et al., 2003) en résumant quelques-unes où la concentration par rapport à celle

d'un traceur inerte sont comparées à celles obtenues après transformation physico-chimique avec un modèle de chimie-transport (CTM). La modélisation inverse est l'une des autres approches qui s'est largement développée ces dix dernières années. Utilisée avec succès pour l'évaluation des inventaires des émissions d'espèces à longue durée de vie (Brioude et al., 2011), l'existence de mesures des concentrations ambiantes de COV en 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 (Koochkan et al., 2013). Les approches de type récepteur-orienté constituent enfin une alternative pertinente. Elles s'appuient sur les observations in-situ qui conservent, dans une certaine mesure et en particulier pour les espèces peu réactives, la signature des émissions après leur transport atmosphérique. Il s'agit donc de résoudre le bilan de masse suivant :

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^P g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad \text{Équation 7}$$

où x_{ij} la concentration de l'espèce j dans l'échantillon i , g_{ik} la contribution de la source k à l'échantillon i , f_{kj} la concentration de l'espèce j dans la source k , e_{ij} la partie résiduelle non expliquée par le modèle.

On cherchera à minimiser le terme e_{ij} . Si de nombreux modèles existent, le modèle PMF (Positive Matrix Factorization) est aujourd'hui le plus répandu parmi ceux qui ne requièrent pas de connaissance a priori des sources (Figure 6). Il bénéficie par ailleurs d'améliorations régulières dans ses possibilités, une interface conviviale et un accès libre de l'outil à l'ensemble de la communauté. Pour être interprétable physiquement, la non-négativité des facteurs est une contrainte intégrée aux calculs. De par son principe de résolution (minimisation par les moindres carrés point par point), les résultats du PMF sont quantitatifs (pour les espèces primaires peu réactives). En outre, ce modèle intègre les incertitudes de toutes les observations. Il valorise ainsi l'information de tous les échantillons en tenant compte du niveau de confiance accordé aux données de concentration.

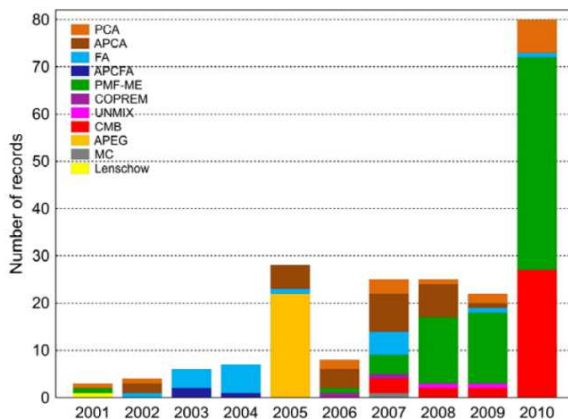


Figure 6 : Evolution de la répartition des modèles statistiques utilisés dans les études en Europe entre 2001 et 2010 (Karagulian, 2012).

Au cours des deux dernières décennies, la modélisation source-récepteur a ainsi fourni une évaluation indépendante de la qualité des inventaires des émissions dans diverses zones urbaines (Fujita et al., 1995 ; Niedojadlo et al., 2007 ; Lanz et al., 2008 ; Gaimoz et

al., 2011 ; Morino et al., 2011 ; Salameh et al., 2016). Depuis, les rapports de concentrations de divers COV par rapport à un traceur inerte d'une combustion incomplète (e.g. CO, acétylène) ont également été utilisés comme des contraintes de terrain pertinentes pour évaluer les inventaires des émissions régionales dans les villes des pays industrialisés (Warneke et al., 2007; Coll et al, 2010). De plus, ces données fournissent des indications sur la composition de l'atmosphère urbaine en COV, les niveaux d'exposition à la pollution atmosphérique et sur l'efficacité des mesures de réduction des émissions.

Ma contribution :

Mon travail de recherche participe d'une meilleure connaissance des sources et du devenir du carbone organique gazeux au moyen de l'observation in-situ qui permet d'en décrire la composition en zone source et de transport. Ce sont principalement les COV d'origine anthropique et biogénique, précurseurs de l'ozone troposphérique et de l'AOS, et les COV oxygénés (COVO) qui ont été la cible de mes travaux.

Pour les sources, mon objectif est de mieux évaluer leur importance, leur spéciation chimique et leur variabilité spatio-temporelle par une approche source-récepteur. Ma spécificité porte sur les zones urbaines, lieu de vie de plus de la moitié de la population mondiale et où, par conséquent, se concentrent les activités humaines et où les enjeux de qualité de l'air et sanitaires sont critiques. A terme, mes travaux fournissent des éléments diagnostiques à l'évaluation des inventaires des émissions.

La question du devenir s'articule autour de l'étude de l'évolution de la composition du carbone organique gazeux au cours de son transport et de l'estimation de son impact atmosphérique sur la pollution secondaire via l'ozone et l'AOS. Jusqu'à présent, j'ai traité cette question en atmosphère claire avec la volonté de l'aborder désormais en atmosphère nuageuse. Une spéciation exhaustive des COV, en particulier secondaires, étant illusoire, je combine différents outils contraints par mes observations : analyse statistique, métriques de réactivité, modèles expérimentaux et modèles numériques de boîte simulant l'évolution de la composition chimique grâce à des collaborations avec les modélisateurs de l'atmosphère.

Je privilégie les régions dites « hot spots » : mégapoles, régions méditerranéennes et subtropicales qui concentrent les émissions de COV et, où, par conséquent, les niveaux de concentrations sont significatifs, et des conditions favorables aux transformations chimiques et au transport de ces composés. Les régions méditerranéennes et subtropicales sont généralement peu explorées et ne disposent pas d'inventaires contrairement aux régions des moyennes latitudes.

La plupart des observations ont été collectées au cours de campagnes intensives grâce au déploiement de plateformes de mesures au sol et/ou aéroportées. Leur mise en œuvre a nécessité en amont des développements instrumentaux originaux ou de l'adaptation instrumentale pour la mesure des COV qui sont décrits ci-après.

A2.4. Mesures des COV et mises au point instrumentales

Le très grand nombre de COV implique qu'il n'existe pas de mesure universelle mais un ensemble de techniques complémentaires. Ces techniques se divisent en techniques dite off-line ou on-line.

Les techniques off-line consistent en un prélèvement des échantillons in situ sur différents supports (ie. tubes d'adsorbants, canisters ou Whole Air Sampling - WAS) suivi d'une analyse au laboratoire généralement par pré concentration/thermodésorption – GC – MS ou FID. Si elles n'offrent pas de mesure en temps quasi réel, elles sont généralement moins coûteuses, facilement déployables et permettent de mesurer un très large spectre de COV d'autant plus quand elles sont couplées à une analyse en spectrométrie de masse (MS). Elles mettent en jeu des étapes intermédiaires qu'il convient de bien maîtriser pour conserver l'intégrité de l'échantillon.

Les techniques on-line permettent une mesure en quasi temps réel mais sont plus coûteuses. Au cours de ma thèse, j'ai participé à l'optimisation d'un GC-FID on-line sur la métropole lilloise (Haut de France). Le dispositif de mesure couplait pré concentration-thermodésorption-GC-FID. La mesure on-line des COV au début des années 2000 était marginale ; seul le Royaume-Uni était doté d'un réseau dense de surveillance des hydrocarbures précurseurs de l'ozone (Derwent et al., 2014). Ces travaux ont permis la mesure automatique et horaire d'une quarantaine d'hydrocarbures en C2-C9 (alcane, alcènes, aromatiques) avec des limites de détection inférieures à 50 ppt et un taux de fonctionnement supérieur à 90%. Cet ensemble a permis d'accéder à une spéciation détaillée des hydrocarbures en zone urbaine sur une très large gamme de concentrations allant de 50 ppt à la centaine de ppb pour les maxima horaires observés (Borbon et al., 2003). C'est ce même système qui est actuellement déployé dans 4 Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) en France (Paris, Grenoble, Marseille et Strasbourg).

Au-delà des techniques chromatographiques séparatives, la technique de PTR-MS (Proton Transfer Mass Spectrometry), très largement développée depuis, permet la mesure directe et rapide (< 1 min) des principaux COV/COVO d'intérêt atmosphérique par ionisation douce (protonation par l'ion hydronium) (Yuan et al., 2017).

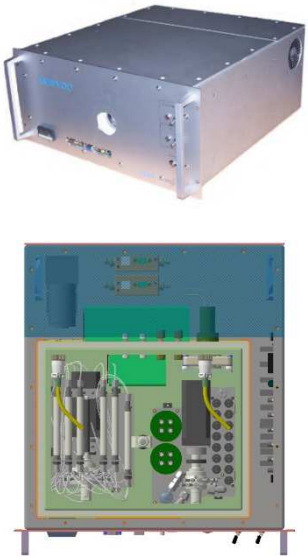
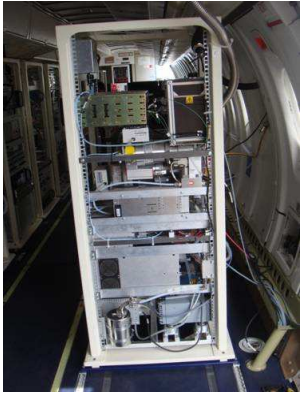

Pour répondre aux attentes et contraintes de la mesure aéroportée, j'ai pris en charge le développement du préleveur aéroporté AMOVOC (Airborne Measurements Of Volatile Organic Compounds) (Bechara et al., 2008) et l'avionisation d'un PTR-MS communautaire acquis par 4 laboratoires franciliens dont le LISA et le LSCE (Borbon et al., 2013) en 2009. Pour répondre à celle du devenir du carbone organique, j'ai engagé le développement du dispositif IMPIOVOC pour la mesure des COV oxydés. Ces efforts s'inscrivaient dans le cadre des trois programmes internationaux AMMA, MEGAPOLI et ChArMEx. Ils sont illustrés dans le Tableau 2.

- L'avionisation du **PTR MS** a été conduite avec le soutien du Département technique du LISA (chef de projet Noël Grand). L'instrument a été déployé avec succès pendant la

campagne estivale du projet MEGAPOLI en métropole parisienne puis au cours des campagnes ChArMEx de 2013 et 2014. L'intégration à bord de l'ATR42 et les performances sont décrites dans Borbon et al. (2013).

- **AMOVOC** est un préleveur automatique, compact (19 pouces sur 4U), portable, contrôlé en température et en débit d'aspiration d'air et disponible en triplicat. L'échantillonnage est basé sur le piégeage gaz-solide sur des tubes d'adsorbants raccordés à une vanne Valco multiposition. La résolution temporelle choisie était de 10 min. L'unité d'échantillonnage (c'est-à-dire les tubes connectés à la vanne Valco) est amovible et peut être manipulée sous conditions propres. L'analyse de tubes est réalisée au laboratoire via un système de TD-GC-MS. La méthode est sélective, sensible (limite de détection inférieure à 10 ppt) et une précision inférieure à 24%. Le développement du préleveur AMOVOC était au cœur de la thèse de Joelle Bechara (2006-2009) (Bechara et al., 2008). La duplication d'AMOVOC pour le déploiement simultané des COV sur les deux avions de recherche français (ATR-42 et Falcon-20) a permis d'aborder le problème du couplage chimie et dynamique pendant la campagne AMMA. AMOVOC a permis la mesure des hydrocarbures non méthaniques à partir des C4. Les résultats de la campagne sont présentés au chapitre C.

Tableau 2 : Principaux développements ou adaptation instrumentaux au cours des dix années passées

<p>Préleveur AMOVOC avionisé</p> <p>Bechara et al., 2008</p>	<p>PTR-MS avionisé</p> <p>Borbon et al., 2013</p>	<p>Préleveur IMPIOVOC couplé à une analyse en GCMS</p> <p>En cours</p>
		

- Le dispositif **IMPIOVOC** (IMPInger for OVOC) consiste en un prélèvement gaz-liquide sur barboteurs en verre, suivi d'une étape de dérivation des molécules et de l'analyse en GC-MS des composés dérivés. La nouveauté ici était d'utiliser deux autres agents dérivatisant. L'*o*-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl hydroxylamine (PFBHA) associée à la bis-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide (BSTFA). L'avantage d'utiliser la PFBHA, comparativement à la 2,4-DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine), 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. De nombreuses études basées sur l'utilisation de ces deux agents chimiques, plus particulièrement en chambre de simulation atmosphérique, avaient permis d'identifier les produits d'oxydation de COV primaires en phase gazeuse et particulaire (Yu et al., 1995; Jaoui et al., 2004). L'optimisation des conditions de prélèvement, action clé mais complexe de la mesure des COV oxygénés, a été au cœur de ce travail. Il s'agissait en particulier d'évaluer l'efficacité de piégeage de composés modèles, d'optimiser les conditions de prélèvements (température, débit de gaz et de liquide) et d'en évaluer les interférences (ozone). Nous avons rencontré des difficultés dans le développement de cet outil et son déploiement sur le terrain au cours de la campagne de ChArMEx au Cap Corse en juillet 2014 de différentes nature qui n'ont pas permis d'aboutir à une exploitation pleinement satisfaisante même si nos résultats étaient prometteurs. Cependant les connaissances acquises m'ont permis de les mettre au profit du nouveau projet de développement expérimental conduit au LaMP et qui sera développé dans le chapitre D *Perspectives*.

La suite de ce manuscrit se décline en trois parties.

Je présenterai dans un premier temps mes travaux relatifs à la question des sources du carbone organique gazeux avec comme zone d'étude cible les atmosphères urbaines de deux régions contrastées : les moyennes latitudes Nord et la Méditerranée de l'Est.

Je développerai dans un second temps mes travaux relatifs au devenir du carbone organique gazeux via l'étude des panaches continentaux et des panaches de convection profonde en région Méditerranée et subtropicale (Afrique de l'Ouest).

Enfin, je terminerai par mes perspectives de recherche.

Dans chacun des chapitres, je m'attacherai à décrire les enjeux des différentes questions abordées.

B/ Sources des COV en zone urbaine

B1. Les zones urbaines des moyennes latitudes Nord

Les études récentes montrent une diminution nette des émissions des COV d'origine anthropique dans les pays post-industrialisés, principalement liée à la mise en place des politiques de contrôle des émissions à l'échappement des véhicules automobiles comme par exemple l'introduction des pots catalytiques dans les années 1990 (Warneke et al., 2007 ; von Schneidmesser et al., 2010 ; Waked et al., 2016). Ainsi, les émissions par le trafic automobile ne constitueraient plus la source principale de COV à l'échelle urbaine comme le montrent les inventaires régionaux les plus récents (CARB, Los Angeles, 2008, <http://www.arb.ca.gov/ei/maps/basins/abscmap.htm> et AIRPARIF, Paris, 2009). Certains inventaires pointent même les émissions dues à l'usage de solvants comme la nouvelle source majeure des COV. La Figure 7 illustre l'évolution des concentrations mensuelles en toluène, un COV mono-aromatique majeur, à Londres, Paris et Strasbourg au cours des 15 dernières années et les contributions de ses principales sources estimées par les inventaires des émissions régionaux. Les observations sont celles issues des réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Comme attendu, une diminution très nette des concentrations est observée aux sites de proximité trafic sur l'ensemble des agglomérations, en particulier sur la première moitié de la période (2000-2008). Cette diminution ralentit à partir de 2008 et les concentrations au site trafic tendent vers celles observées en site urbain de fond. Si les mêmes tendances se dessinent indépendamment du lieu et des composés les inventaires quant à eux montrent des contributions différentes. Dans le cas du toluène, les émissions par le transport domineraient seulement à Paris et Londres même si la limite est tenue avec l'usage de solvants. A l'inverse, dans le cas des (m+p)-xylènes, les émissions liées à l'usage de solvant domineraient plus largement. Ces constats posent la question de la contribution des émissions par le trafic en zone urbaine.

Enfin, aucun consensus n'a semble-t-il encore été trouvé. Les études de type source-récepteur, nombreuses mais limitées aux seuls composés hydrocarbonés et quelques COV oxygénés majeurs (Niedojadlo et al., 2007; Lanz et al., 2008; Gaimoz et al., 2011 ; Baudic et al., 2016) suggèrent que le trafic routier dominerait encore la distribution urbaine des COV. En 2018, McDonald et al. (2018) établissent un bilan de masse détaillé et étendue à l'ensemble des COV constitutifs des émissions utilisant des produits dérivés de l'industrie pétrochimique en croisant données statistiques et mesures. Ses résultats montrent que l'usage des produits chimiques volatils dérivés (e.g. pesticides, revêtement, encres d'impression, adhésifs, agents de nettoyage, produits de soin) expliqueraient la moitié des émissions de COV des villes des pays industrialisés. Ces désaccords mettent aussi en lumière les incertitudes qui persistent encore sur les inventaires qui ne reflètent pas l'évolution des émissions. L'enjeu a été de mettre en œuvre une méthodologie ad hoc pour diagnostiquer les inventaires régionaux des COV existants à partir d'observations in situ afin, à terme, de mieux évaluer les impacts sur la qualité de l'air.

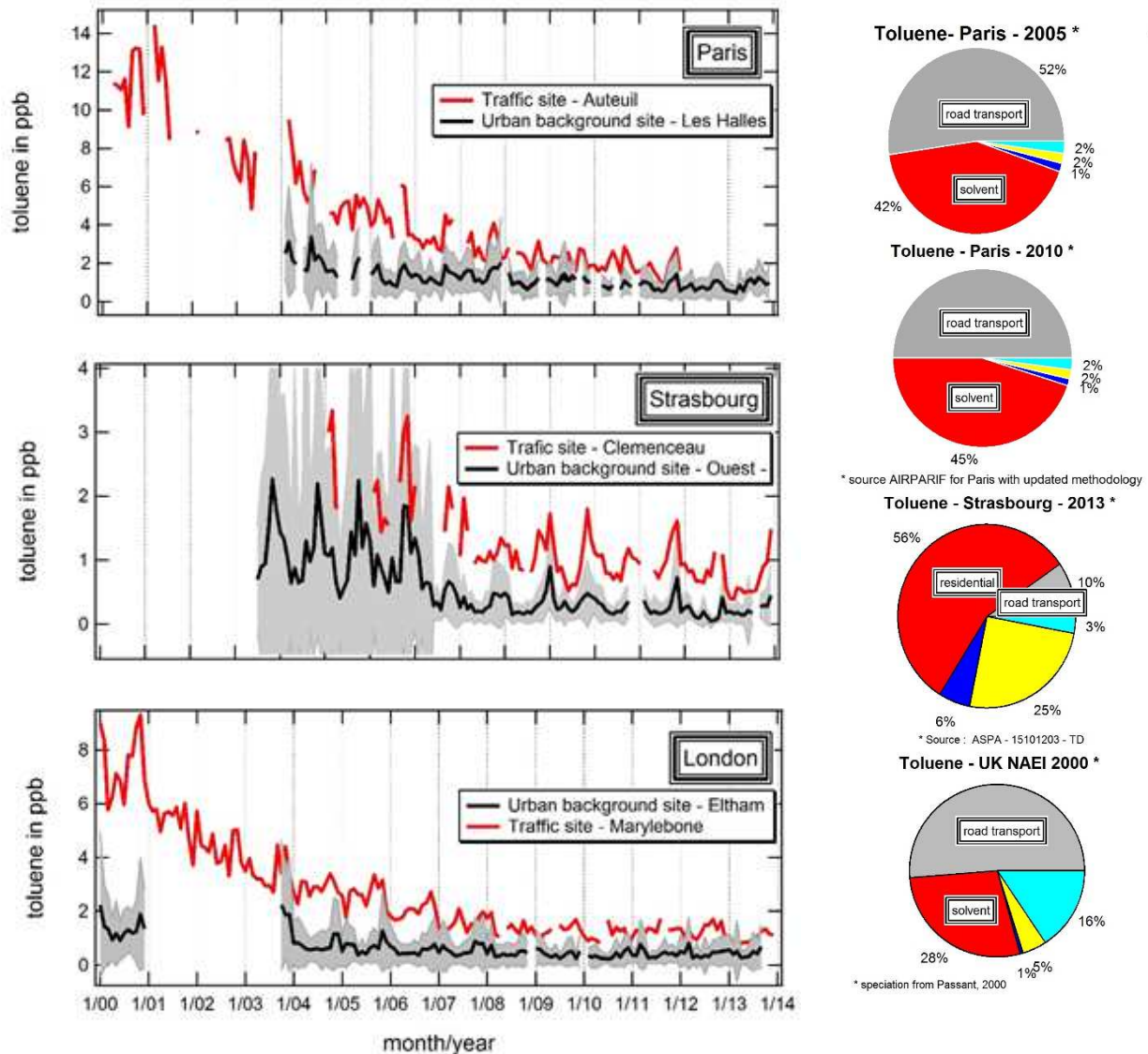


Figure 7 : Evolution des concentrations moyennes mensuelles du toluène dans des villes d'Europe en site trafic et urbain (à gauche). L'aire grisée correspond à l'écart-type des concentrations mensuelles. La contribution des principales catégories de sources est extraite des inventaires des émissions locales (à droite) (gris. transport routier; rouge. usage de solvant ou résidentiel pour Strasbourg; bleu foncé. extraction et distribution de combustible fossile; jaune. combustion non-industrielle and activités industrielles pour Strasbourg; bleu clair. autres activités) (Borbon et al., 2018)

B1.1. Les observations des COV

Ma stratégie de type sources-récepteur combine l'exploitation de mesures sur le long terme et/ou issues de campagnes de mesure intensives.

Les mesures sur le long terme sont celles issues de différents programmes nationaux de surveillance de la qualité de l'air européen et plus particulièrement le programme national de surveillance des hydrocarbures précurseurs d'ozone initié en 2001 par l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), en France, sous l'impulsion du département SAGE des Mines Douai. Mes travaux de thèse (1999-2002) réalisés au département SAGE avait permis d'optimiser les protocoles de mise en œuvre de la mesure

on-line de 31 COV précurseurs de l'ozone reconnus pour leur abondance et leur impact atmosphérique en sites trafic et urbain de la métropole lilloise (Haut de France). Les performances de ce système ont été décrites au chapitre A.

Les données issues des campagnes intensives à Paris et Los Angeles dans le cadre des projets MEGAPOLI et CalNex ont constitué le deuxième jeu de données. Les campagnes intensives des programmes internationaux CalNex et MEGAPOLI se sont déroulées pendant les mois de mai 2010 et juillet 2009, respectivement. Elles se sont appuyées sur des moyens instrumentés au sol et aéroportés. Pendant MEGAPOLI, le PTRMS communautaire avionisé a été embarqué pour la première fois à bord de l'ATR-42 par le LISA, sous ma responsabilité (cf. § A). La Figure 8 illustre les deux domaines d'étude et les roses de vent observées pendant les campagnes.

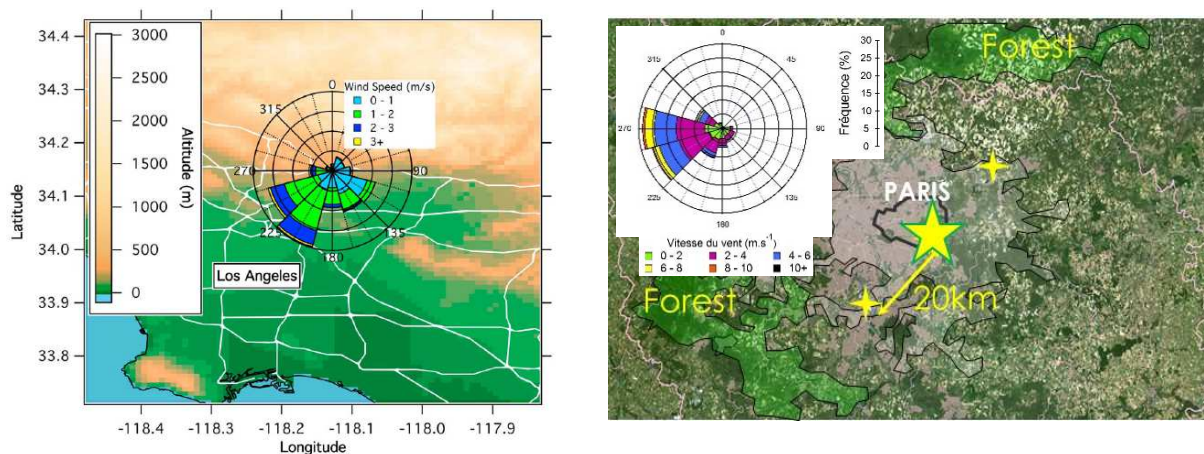


Figure 8 : Domaines d'étude des programmes CalNex (gauche) et MEGAPOLI (droite) (adapté de Veres et al., 2011 et At-Helal et al., 2014)

Le programme CalNex s'appuyait sur un supersite situé à Pasadena sous le panache de Los Angeles. Le programme MEGAPOLI s'appuyait sur deux supersites situés dans le centre de Paris et sur le site de l'Ecole Polytechnique à Palaiseau (plateforme du SIRT'A) au Sud-Ouest de Paris. Les dispositifs instrumentés dédiés à la mesure de la fraction organique gazeuse associaient des systèmes de mesure on-line (GC couplés à différents détecteurs FID ou MS et PTR-MS (Gilman et al., 2010 ; Gaimoz et al., 2011; Borbon et al., 2013) et des systèmes off-line (Ait-Helal et al., 2014).

Nous avons, de manière systématique, mis en place différents tests de contrôle de la qualité des données, étape indispensable garante de la fiabilité du traitement des données en aval. En effet, le risque inhérent à la collecte de données collectées sur le long terme est une dérive dans le temps de la qualité des données comme l'illustre la Figure 9.

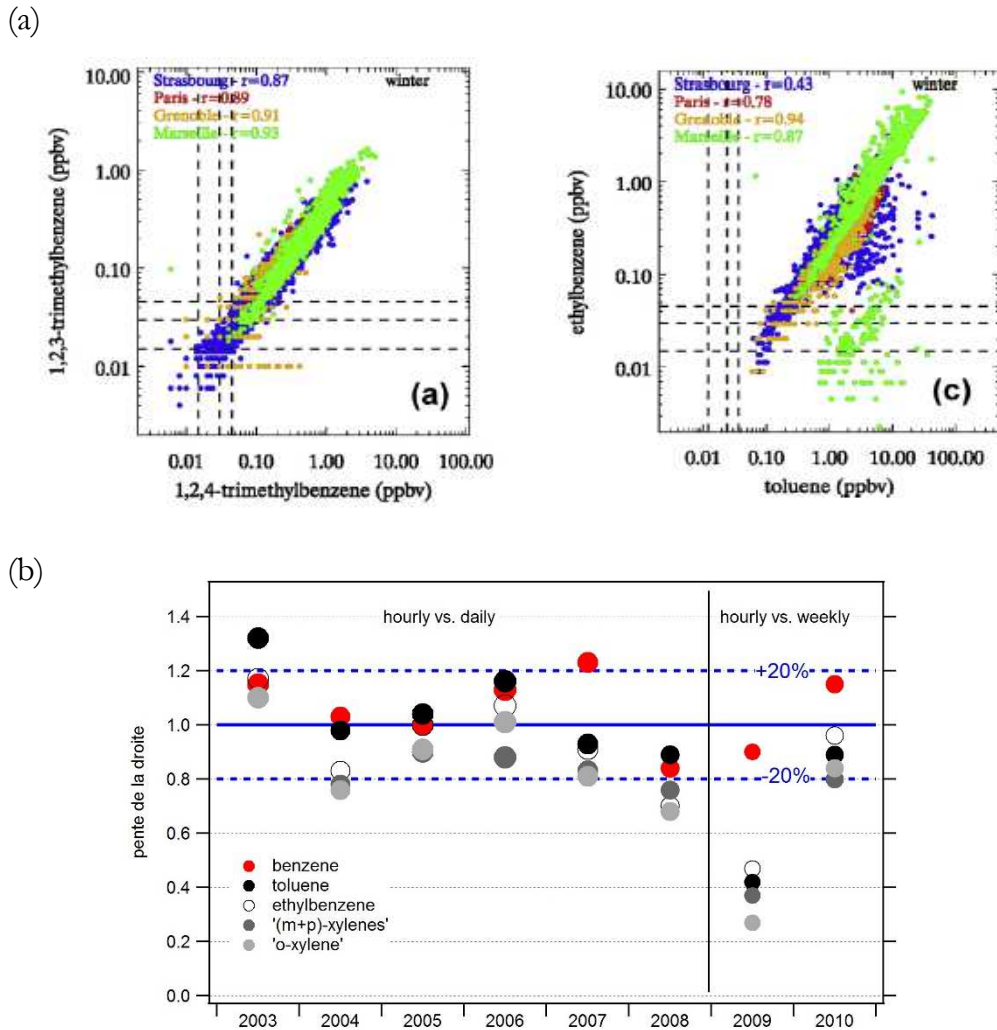


Figure 9 : Deux exemples de contrôle qualité des données d'observations (a) corrélation de paires de composés issues de différents sites (d'après (Boynard et al., 2014) (b) pente des droites de corrélations des concentrations en BTEX entre deux instruments de pas de mesure différents (heure vs journalier et heure vs semaine) (d'après Salameh et al., 2019)

Ces tests permettent par ailleurs de s'assurer de la comparabilité des données lorsque ces dernières sont issues de différents instruments, de technologies parfois différentes et sur des pas de temps de mesure différents. Durant les campagnes intensives, des exercices d'intercomparaison au sol ou en vol sont également conduits avec, souvent, une mise en commun des étalons.

La figure 9a montre que le lien entre paires de COV de même origine ou paires d'isomères avec un temps de vie équivalent est très cohérent d'une zone urbaine à l'autre au-delà d'une valeur seuil qui correspond généralement à la limite de quantification de l'instrument (trois fois la limite de détection). La bonne superposition des nuages de points (cas pour les triméthylbenzènes dans l'exemple) indique la bonne convergence le long d'une droite dont la pente est équivalente. L'éloignement de points ou groupe de points du cœur du nuage (cas du toluène) est souvent révélateur d'un problème d'identification ou de quantification ou de l'influence d'une source locale particulière (cas du toluène- figure 9c).

Dans le premier cas, les points seront invalidés. Dans le second cas, une analyse plus approfondie est nécessaire avec l'application d'un filtre météorologique (i.e. direction de vent) qui permettra d'évaluer l'origine de cette divergence et de statuer sur la conservation ou l'exclusion de ces points selon les objectifs assignés à l'étude. Ces tests ont été systématiquement mis en place dans le cadre des travaux de Boynard et al. (2014) pour les paires de composés suivantes. benzène/acétylène, n-butane/isobutène, cis-butène/trans-2-butène, cis-2-pentène/trans-2-pentène, (m+p)-xylènes/o-xylène, n-heptane/n-octane. Ils ont conduit à conserver 68%, 59%, 49% et 36% des données en COV sur les villes de Strasbourg, Paris, Grenoble and Marseille, respectivement. La figure 9b reporte les valeurs des pentes de corrélations entre les concentrations en BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes) issus de différents instruments du réseau AIRPARIF et fonctionnant à des pas de temps de mesure différents de l'heure à la semaine. Généralement les valeurs des pentes sont proches de l'unité à $\pm 20\%$. Au-delà de cette limite, les réponses des instruments sont considérées comme différentes et dans le cas des mesures hebdomadaires, elles sont souvent associées à des coefficients de détermination r^2 inférieurs à 0.5 (cas « hourly vs weekly » pour l'année 2009). Dans le cas de données hebdomadaires, cette comparaison montre que la variabilité horaire des concentrations n'est plus capturée par les mesures hebdomadaires et que ces jeux de données ne pourront être comparés et devront être traités séparément (Salameh et al., 2019).

B1.2. Le rapport à l'émission

Les profils de concentrations des COV sur des bases de temps judicieusement choisies (e.g. saisonnière ou diurne) reflètent dans une certaine mesure l'impact des émissions sur les concentrations observées et constituent généralement la première étape dans l'analyse des observations.

Approche par régression linéaire simple :

La corrélation entre paires de composés (cf. § B.2.2) est révélatrice de la relation entre ces deux composés qui dépend des termes sources et puits affectant leurs concentrations. La force de cette relation s'apprécie via deux indicateurs statistiques. La valeur de la pente de la droite et le coefficient de détermination r^2 . L'origine commune de deux composés avec des temps de vie équivalents se traduit généralement par une relation linéaire et des points qui convergent le long d'une droite de régression avec un r^2 tendant vers 1 (nuage de point uniforme). La valeur de la pente de la droite de régression est alors un descripteur quantitatif de la composition des deux composés à la source. Ce descripteur $\Delta\text{VOC}/\Delta\text{traceur}$ est appelé rapport à l'émission (*urban enhancement emission ratio* en anglais). Il est à noter que cette relation doit être indépendante du choix de la variable explicative (axe des abscisses) et la régression orthogonale sera généralement préférée. A l'opposé, deux composés avec une origine ou encore un temps de vie différents montreront un nuage de points multidirectionnel et/ou plus diffus avec l'absence de corrélation et une valeur de r^2 faible tendant vers zéro.

Les Figures 10 et 11 en proposent deux illustrations. Dans la Figure 10, les corrélations entre le benzène, les (m+p)-xylènes et l'acétaldéhyde par rapport à l'acétylène, ici traceur anthropique, sont représentés et colorés en fonction de l'âge photochimique de la masse d'air au site récepteur de Pasadena (Los Angeles) lors de la campagne du programme CalNex en mai 2010. L'âge photochimique est un indicateur du degré de vieillissement photochimique de la masse d'air depuis la source jusqu'au récepteur. Selon l'origine et la réactivité atmosphérique des composés, la distribution des points est plus ou moins affectée par l'âge photochimique de la masse d'air. Pour le benzène, composé primaire le moins réactif (Figure 10a), le nuage de point est uniforme. Pour les composés plus réactifs ((m+p)-xylènes) (Figure 10b) et avec une origine secondaire (acétaldéhyde) (Figure 10c), le nuage de points est plus diffus. Pour les premiers, le nuage de points s'étend vers la partie basse avec un âge photochimique croissant, conséquence d'une consommation plus rapide du composé le plus réactif. Pour le second, le nuage de points s'étend vers la partie haute avec un âge photochimique croissant, conséquence d'une production secondaire au cours du transport de la masse d'air au site récepteur.

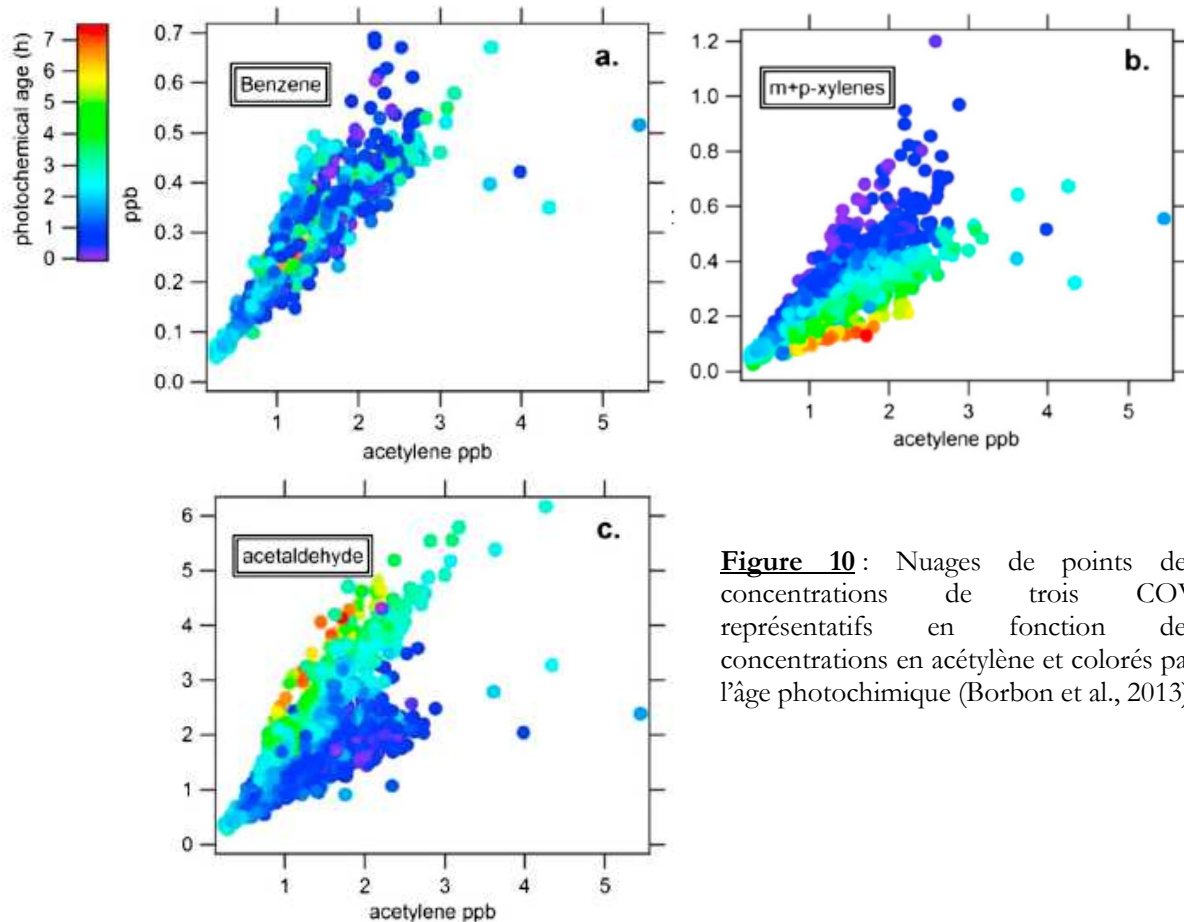


Figure 10: Nuages de points de concentrations de trois COV représentatifs en fonction des concentrations en acétylène et colorés par l'âge photochimique (Borbon et al., 2013).

Par conséquent la détermination du rapport à l'émission doit être conduite dans des conditions non affectées par la chimie. Un filtre temporel jour/nuit a été appliqué et les rapports à l'émission ont été déterminés sur les concentrations nocturnes des composés correspondant à un âge photochimique proche de zéro (Borbon et al., 2013). Cette

approche s'appuie sur les deux hypothèses suivantes : d'une part l'absence de modification de la composition des sources durant la nuit et d'autre part la prise en compte d'une seule photochimie, diurne et contrôlée par le radical HO[•]. Si cette deuxième hypothèse s'avère vraie pour les COV saturés, elle reste discutable pour les composés insaturés comme les alcènes qui présentent aussi une réactivité nocturne avec l'ozone et/ou les nitrates significatives. D'autres filtres spatio-temporels peuvent être appliqués en fonction des objectifs de l'étude à l'aide d'autres variables comme par exemple la direction du vent.

La dispersion du nuage de points permet également d'indexer l'absence ou la présence de mouvements saisonniers dans la distribution des COV à des modifications d'intensité ou de composition de leurs sources d'émission comme le montre la Figure 11 (Boynard et al., 2014). Pour l'éthylène vs acétylène, les nuages de points se superposent entre l'été et l'hiver marquant leur source de combustion commune. Pour l'isopentane et l'acétylène, les nuages de points d'été et d'hiver montrent deux directions distinctes marquant la présence de deux sources additionnelles : combustion hors-traffic de type domestique pour l'acétylène en hiver et source évaporative pour l'isopentane en été. Aussi le rapport à l'émission apparaît-il aussi comme une contrainte utile à la variabilité saisonnière des émissions.

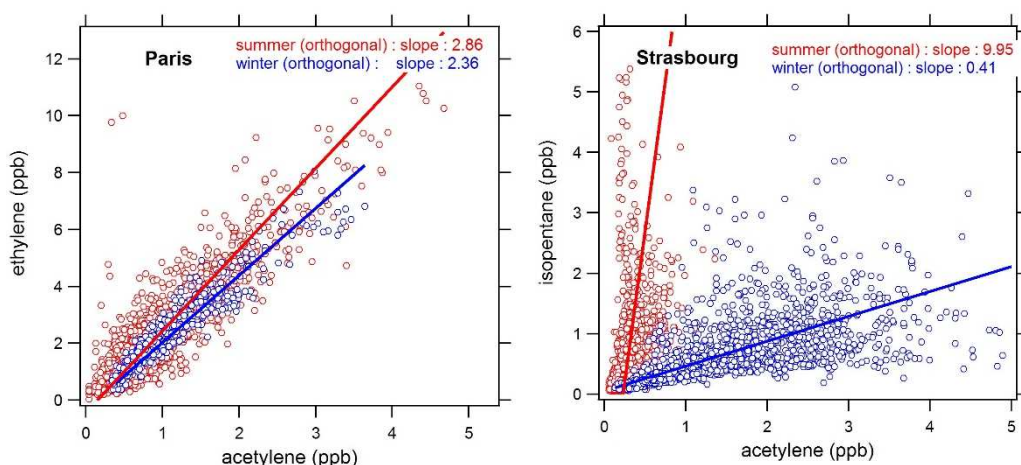


Figure 11 : Exemples de nuages de points en fonction des saisons (été 2009 et hiver 2010) à Paris et Strasbourg (adapté de Boynard et al., 2014)

Approche par l'âge photochimique :

La méthode de l'âge photochimique est le deuxième outil adapté de de Gouw et al., (2005) et Warneke et al. (2007). L'ensemble des équations décrites ici sont explicitées dans les deux articles cités et dans le supplément de Borbon et al. (2013). La Figure 12 qui montrait l'effet de l'âge photochimique sur la dispersion du nuage de points d'un COV vis-à-vis de l'acétylène implique que les rapports de concentrations des COV vis-à-vis d'un traceur comme l'acétylène changent avec l'âge photochimique comme l'illustre la Figure 12. Deux composés réactifs comme l'éthylène et le (m+p)-xylènes voient leur rapport diminuer

avec l'âge photochimique, cette diminution étant plus marquée pour le composé le plus réactif (éthylène). Un composé peu réactif comme le benzène voit son rapport constant sur l'échelle de temps considérée. A l'opposé, un COV secondaire comme l'acétaldéhyde verra son rapport de concentration avec l'acétylène augmenter avec un âge photochimique croissant (Borbon et al., 2013).

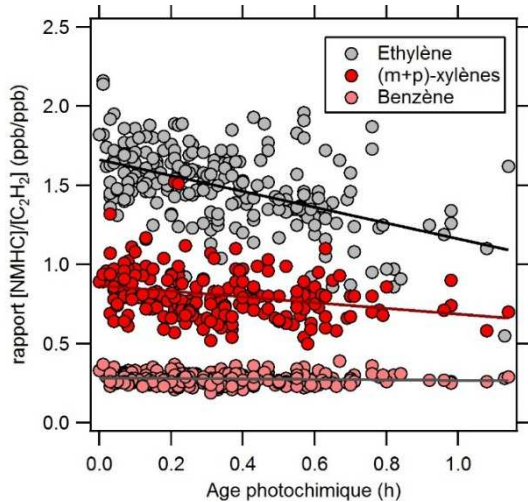


Figure 12 : Evolution des rapports à l'émission en fonction de l'âge photochimique à Beyrouth d'après Salameh et al. (Salameh et al., 2017a)

Par extrapolation, le rapport à l'émission (ER_{VOC}) n'est autre que le rapport de concentration pour un âge photochimique nul. Cette évolution, pour des COV primaires, peut être décrite selon l'équation suivante qui est résolue par une régression linéaire multiple :

$$\frac{[VOC]}{[C_2H_2]} = ER_{VOC} \times \exp[-(k_{VOC} - k_{C_2H_2})[OH]\Delta t] \quad \text{Équation 8}$$

où $[VOC]$ and $[C_2H_2]$ sont les concentrations en VOC et acétylène, ER_{VOC} est le rapport à l'émission du COV vis à vis de l'acétylène (que l'on cherche à déterminer), k_{VOC} et $k_{C_2H_2}$ les constantes de réaction avec HO^\bullet des composés dont la concentration est fixée à 5.10^6 molécules. cm^{-3} et Δt est l'âge photochimique.

Pour les COV oxygénés, un terme de production secondaire doit être ajouté (Borbon et al., 2013). Le terme $\Delta t[OH]$ est déduit de l'expression de décroissance exponentielle des concentrations depuis l'émission jusqu'au récepteur en fonction des puits en présence. Dans le cas où HO^\bullet est le puits principal.

$$\Delta t = \frac{1}{[OH](k_{124TMB} - k_{benzene})} \times \left[\ln\left(\frac{[124TMB]}{[benzene]}\right)_{t=0} - \ln\left(\frac{[124TMB]}{[benzene]}\right) \right] \quad \text{Équation 9}$$

où k_{124TMB} ($32.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et $k_{benzene}$ ($1.22 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) sont les constantes de réaction avec HO^\bullet du 1,2,4-triméthylbenzène et du benzène, respectivement $[124TMB]$ and $[benzene]$ sont les concentrations en ppb du benzène et du 1,2,4-triméthylbenzène, respectivement. $[OH]$, la concentration du radical hydroxyl.

Dans le cas de CalNex (Los Angeles), le calcul de Δt s'appuie sur le rapport du 1,2,4-triméthylbenzène (124TMB) et du benzène plutôt que celui plus communément utilisé du toluène vs. benzène, le temps de transport du panache du centre urbain au site de mesure étant trop rapide pour un changement détectable dans le rapport. Le rapport [124TMB] sur [benzène] à t_0 ($t=0$) n'est autre que le rapport à l'émission pour un âge photochimique faible. Il correspond à la valeur haute de la pente de la droite d'ajustement du nuage de point [124TMB] vs. [benzène]. Des tests de sensibilité des rapports à l'émission aux différents termes ont été conduits afin d'assurer la robustesse des résultats. Ils ont porté notamment sur l'influence de la variation du rapport à l'émission [124TMB] vs. [benzène] de ± 0.10 ppb. Une variation de 0.10 ppb affecte les rapports à l'émission dans une gamme de 1-11% pour les alcanes, C6-C8 aromatiques and C2-C3 alcènes and dans une gamme de 19-28% pour les butènes and triméthylbenzènes. Parmi les OVOCs, le rapport à l'émission de l'acétaldéhyde est le plus affecté à hauteur de $\pm 50\%$.

Conclusions sur les méthodes de détermination des rapports à l'émission

La méthode de régression linéaire et la méthode de l'âge photochimique donnent des résultats très cohérents à $\pm 20\%$. Cependant, une réévaluation récente des rapports à l'émission par de Gouw et al. (2018) a montré la limite de l'approche par régression linéaire la nuit pour les alcènes pour lesquels l'effet de la chimie nocturne par l'ozone et/ou le radical NO_3 ne peut être négligé. L'auteur adapte la méthode de l'âge photochimique en prenant en compte la chimie de l'ozone via l'ajustement par régression linéaire multiple du rapport cis-2-butène/benzène et un terme d'exposition à l'ozone ($\Delta t[\text{O}_3]$) pour les données de nuit. Les résultats sont comparés ici avec la méthode par régression linéaire simple décrite précédemment. Sur la Figure 13, nous confirmons les résultats de de Gouw (2018) en montrant une sous-estimation des rapports à l'émission jusqu'à un facteur 3 pour le trans-2-butène en particulier et 56% pour l'isoprène, le premier ayant la constante cinétique avec l'ozone la plus grande.

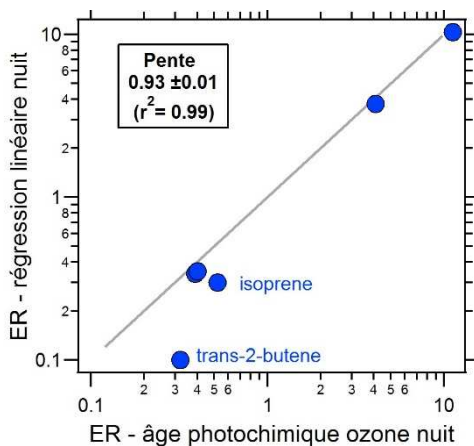


Figure 13 : Comparaison des rapports à l'émission vis-à-vis du CO à partir de la régression linéaire simple (nos travaux – Borbon et al., 2013) et de l'âge photochimique par l'ozone sur les données nocturnes (de Gouw et al., 2017). La ligne grise est la droite de pente 1.

Au-delà de la mise en évidence de la signature de sources, la détermination des rapports à l'émission à partir des méthodologies décrites précédemment a permis d'estimer les fractions issues du trafic de composés d'intérêt atmosphérique (cf. § B2.4) et de disposer de contraintes observationnelles permettant d'évaluer les inventaires des émissions et l'hétérogénéité spatiale de la composition des émissions des COV au sein même d'une même agglomération et à travers le monde (cf. §B2.5). Les principaux résultats sont exposés ci-après.

B1.3. Hétérogénéité de la composition des émissions

Les rapports à l'émission déterminés permettent d'évaluer l'hétérogénéité spatiale de la composition des émissions. La comparaison des rapports à l'émission déterminés pour Paris et Los Angeles mais aussi pour d'autres agglomérations nord-américaines et européennes, y compris celles ciblées par le programme de surveillance national des COV précurseurs de l'ozone (Strasbourg, Grenoble, Marseille, Paris) permet d'accéder à la variabilité spatiale de la composition des émissions urbaines du carbone organique gazeux pour les villes des moyennes latitudes de l'hémisphère Nord (Figure 14).

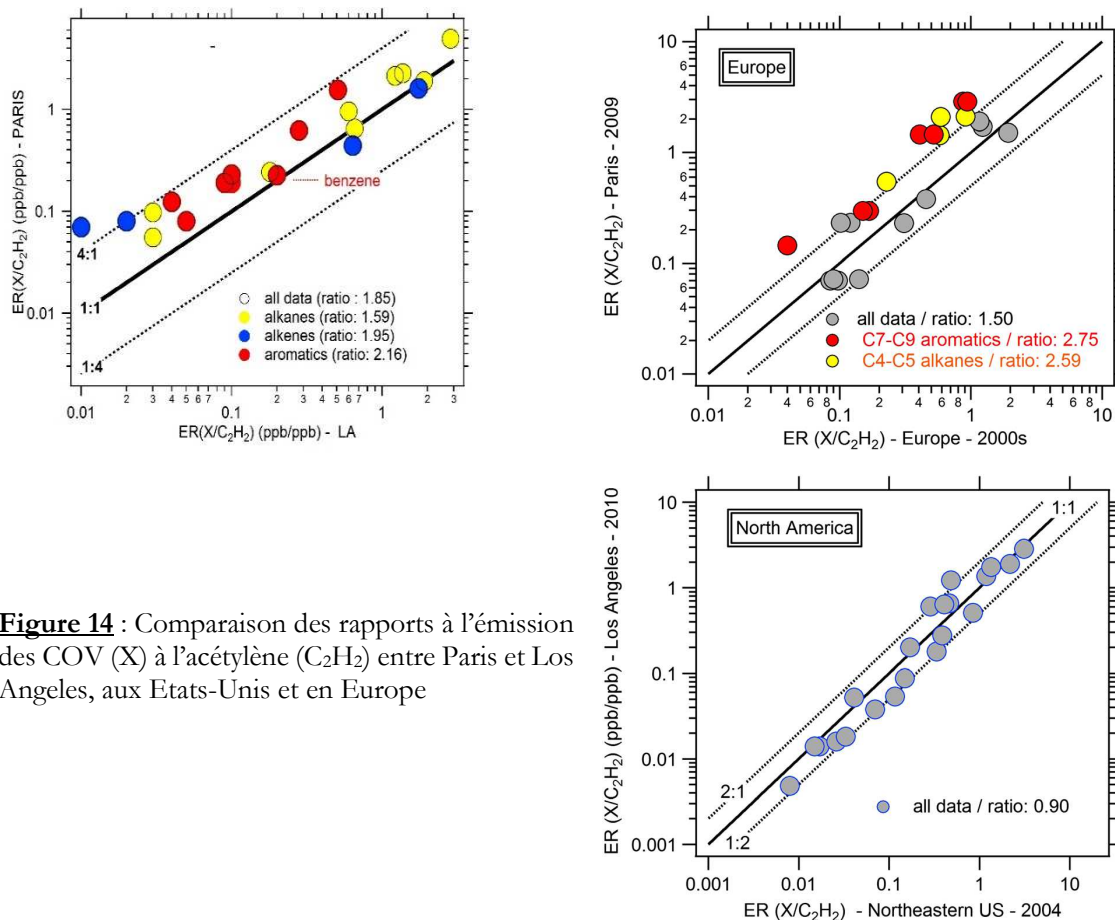


Figure 14 : Comparaison des rapports à l'émission des COV (X) à l'acétylène (C_2H_2) entre Paris et Los Angeles, aux Etats-Unis et en Europe

A l'exception des composés aromatiques Paris, les rapports à l'émission au sein de chaque classe de COV s'accordent généralement bien, d'un facteur 2, dans la limite de l'incertitude instrumentale, comme l'illustre la Figure 14 pour Paris et Los Angeles (cf. valeurs entre parenthèses reportées). Au sein de la classe des composés aromatiques, seul le benzène s'accorde bien entre Paris et Los Angeles. Au contraire, les rapports à l'émission pour les autres composés aromatiques (C7-C9) sont 2 à 3 fois supérieurs à Paris aussi bien à partir des données au sol (Figure 14) qu'aéroportées (PTRMS). Finalement ces travaux suggèrent que la composition des émissions urbaines pour les hydrocarbures, à l'exception des composés aromatiques en C7-C9, est très cohérente pour les zones urbaines des pays post-industrialisés de l'hémisphère Nord. Les émissions par le trafic automobile domineraient encore la distribution des hydrocarbures, en désaccord avec les inventaires des émissions régionaux. En revanche les caractéristiques régionales, comme la composition des essences, peuvent en affecter la composition, comme le suggère l'enrichissement de l'atmosphère parisien en composés aromatiques.

L'enrichissement de l'atmosphère parisienne en composés mono-aromatiques a fait l'objet d'une investigation plus approfondie dans le cadre du projet financé par le DIM Ile de France SIPAOS et du travail postdoctoral de Thérèse Salameh (2015-2016) (Salameh et al., 2019). Nous avons combiné différentes approches pour évaluer le rôle des sources liées au transport dans cet enrichissement notamment l'analyse statistique d'un ensemble de données BTEX de grande envergure comprenant des mesures pluriannuelles et multi sites (trafic, urbain, périurbain, tunnel) et une analyse couplant laboratoire et de modélisation de la composition en espace de tête de combustibles représentatifs distribués dans la région Ile de France (SP95, SP95 E10 et SP98). Le travail expérimental a été réalisé en collaboration avec Stéphane Sauvage et Nadine Locoge des Mines de Douai. Pour ce dernier, le dispositif expérimental a été conçu pour analyser la composition de 87 COV de C2 à C17 dans les phases liquide et vapeur. Le modèle est capable de prédire la composition de l'espace de tête à $\pm 15\%$ et avec un $R^2 > 0,9$.

D'abord, un fort gradient spatial positif de composition en BTEX aux stations de proximité de trafic est observé, avec un rapport TEX-benzène plus élevé dans le centre de Paris que dans les banlieues et périphéries jusqu'à un facteur de 2 (Figure 15). Ce gradient reflète les différences de composition du parc roulant à Paris avec une plus grande proportion de motorisations essence et, en particulier, des deux roues (15% en 2012). Ce gradient est également cohérent avec l'augmentation interannuelle des rapports TEX/benzène ainsi que le doublement de l'utilisation des motorisations deux-roues et la diminution du nombre de voitures particulières à Paris. Par ailleurs, le modèle d'évaporation de l'essence élaboré ne peut expliquer la variabilité spatiale observée.

L'ensemble de ces travaux corroborent les résultats d'études comme celles de (Parrish et al., 2009; von Schneidmesser et al., 2010) pour une plus large gamme de composés en montrant la grande cohérence de la composition des émissions urbaines des hydrocarbures non-méthaniques dans les mégapoles des moyennes latitudes de l'hémisphère Nord (Paris et Los Angeles). Mais si ces travaux suggèrent finalement une composition des émissions relativement homogène, encore principalement dominée par le

trafic automobile pour ces espèces, ils sont d'une part en contradiction avec les inventaires les plus récents et ils montrent d'autre part que la composition en COV peut être différente selon les caractéristiques régionales, même pour les zones urbaines des pays post-industrialisés (Borbon et al., 2013).

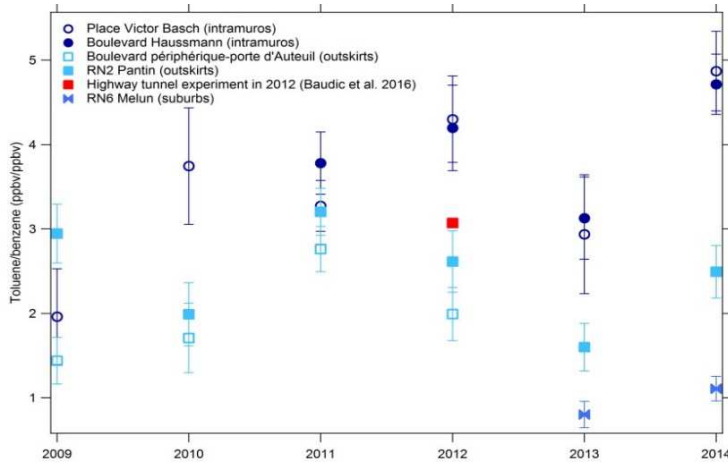


Figure 15 : Variabilité spatiale des rapports toluène-benzène moyens annuels dans la métropole parisienne intramuros, banlieue proche (outskirts) et éloignée (suburb) (Salameh et al., 2018).

B1.4. De l'importance de la source trafic

L'homogénéité des rapports à l'émission suggère la dominance de la source trafic pour les environnements urbains considérés. L'importance de la contribution de la source trafic peut être alors évaluée. Elle a consisté à estimer la concentration issue des émissions par le trafic $[VOC]_{\text{trafic}}$ par la relation suivante .

$$[VOC]_{\text{trafic}} = ([\text{traceur}]_{\text{trafic}} - [\text{traceur}]_{\text{bckgd}}) \times ER_{\text{trafic}} \tag{Equation 10}$$

où

$[\text{traceur}]_{\text{trafic}}$: COV représentatif des émissions par la trafic (gaz d'échappement). Il n'existe pas de traceur strict des émissions par le trafic et les traceurs de combustion insaturés tels que l'acétylène, l'éthylène, le propène et le 1,3-butadiène sont généralement utilisés. D'autres traceurs comme le benzène désormais limité dans les essences à 1% volume peuvent être aussi utilisés. L'utilisation de différents traceurs permet d'attribuer une incertitude à la contribution estimée.

$[\text{traceur}]_{\text{bckgd}}$: Concentration du fond régional. Nous avons développé une méthode par interpolation linéaire des minima de concentrations à 4 jours pour le traceur choisi. Les résultats sont très probants puisque les concentrations de fond calculées par cette méthode épousent l'enveloppe basse des concentrations qui correspond à celle des concentrations mesurées dans les stations rurales du réseau EMEP (stations de Peyrusse-Vieille et La Tardière). (Borbon et al., 2018)

ER_{trafic} : Rapport à l'émission par le trafic déterminé à partir des corrélations entre le COV ciblé et le traceur sur un site trafic. Ce rapport à l'émission peut être calculé sur une base mensuelle afin de prendre en compte les modifications saisonnières de la composition des émissions.

L'application de cette équation a porté sur les données d'observations continues pluriannuelles en COV qui permettent de prendre en compte la dynamique de variabilité saisonnière des émissions.

Dans le cadre de mes travaux de thèse, l'estimation de la contribution de la source trafic a d'abord concerné les principaux COV précurseurs d'ozone (Borbon et al., 2003)(Borbon et al., 2003). Ces premiers travaux ont permis de mettre en évidence la contribution significative de sources autres que le trafic aux concentrations urbaines et leur dynamique de variation saisonnière comme par exemple l'évaporation des essences (entre 20 et 50%). Plus récemment, je me suis de nouveau interrogée sur l'importance de la source trafic aux concentrations d'une famille de composés, les composés mono-aromatiques ((Borbon et al., 2018) dans un contexte réglementaire de mise en place de politique de réduction de leurs émissions au cours de la décennie passée. Les composés mono-aromatiques plus généralement regroupés sous le terme BTEX (Benzène-Toluène – Xylènes) sont des composés précurseurs clé de la chimie atmosphérique pour les raisons suivantes :

- Leur abondance atmosphérique : ils représentent 47% volume en moyenne de la somme des hydrocarbures non méthaniques en C2-C9 en zone urbaine ((Gros et al., 2011 ; Salameh et al., 2015; Dominutti et al., 2016)
- L'étendue de leur réactivité atmosphérique leur confère un rôle majeur dans la formation de l'ozone troposphérique et dans la formation de l'AOS. Ils présentent des indices MIR ((Carter, 2010)) proches de celui de l'éthane pour le moins réactif (benzène, < 1g O₃/g COV) et supérieur à celui de l'éthylène pour le plus réactif (m-xylène, 10g O₃/g COV). Malgré les incertitudes autour de leurs valeurs, les rendements de formation d'AOS déterminés en chambre de simulation atmosphérique sont équivalents à ceux de l' α -pinène, précurseur biogénique majeur de l'AOS à l'échelle globale : de 1181 (benzène) à 1578 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppm}^{-1}$ (xylènes), respectivement contre 1826 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppm}^{-1}$ pour l' α -pinène (Odum et al., 1997 ; Lee et al., 2006 ; Ng et al., 2007).

D'un point de vue sanitaire il est à noter que le benzène est reconnu pour être cancérigène. La limite de qualité de l'air en Europe pour la protection de la santé est de 5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}/\text{an}$ (1.57 ppb) et est encore dépassée dans des villes comme Paris.

Les fractions des concentrations en composés mono-aromatiques issues du trafic ont été estimées à l'aide de la relation décrite par l'équation 10 pour trois villes européennes (Londres, Paris, Strasbourg) disposant d'observations pérennes de COV dans le cadre de leurs programmes respectifs de surveillance de la qualité de l'air. Ces travaux croisent des données de site trafic et urbain. La Figure 16 en donne un exemple pour le toluène à Londres.

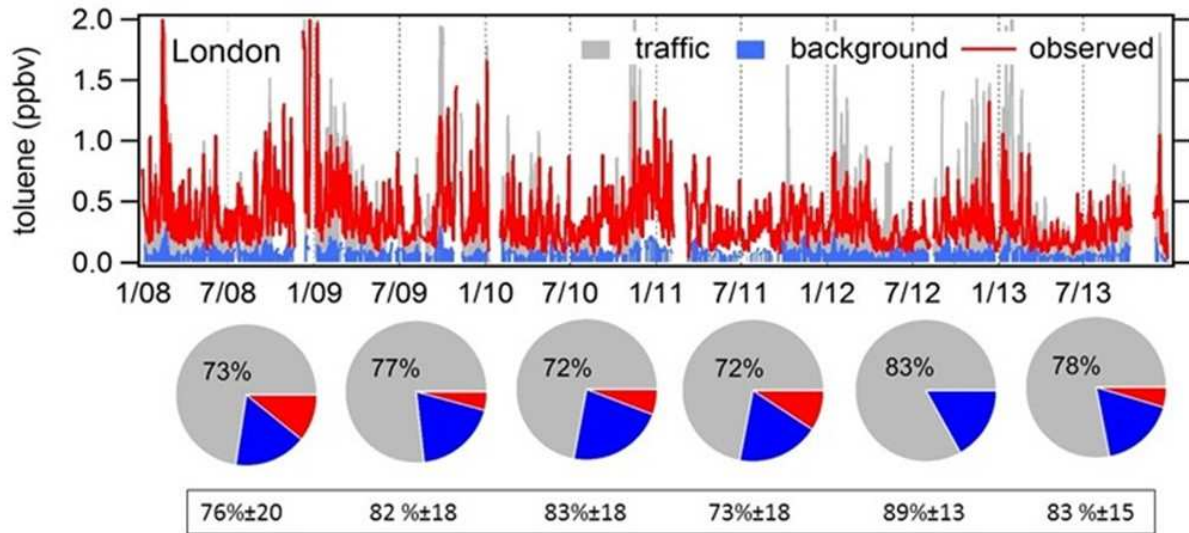


Figure 16 : Série temporelle des concentrations en toluène observées (rouge) et calculées pour le trafic (gris) et l'atmosphère de fond régional (bleu). Les camemberts reportent les contributions moyennes des trois termes en été ; les nombres encadrés sont la contribution moyenne annuelle (Borbon et al., 2018).

Quel que soit l'environnement urbain considéré, le toluène et les autres composés mono-aromatiques montrent une variabilité saisonnière systématique caractéristique avec des maxima de concentration en hiver et des minima de concentration en été. Cette variabilité est la conséquence de la dynamique saisonnière du mélange atmosphérique et de la modification de l'intensité des sources. Pour le toluène, l'estimation montre que les émissions par le trafic expliquent plus de 70% à ($\pm 13-24\%$) des concentrations. Cela se vérifie non seulement à Londres mais aussi à Paris et Strasbourg. Les différences entre l'été et l'hiver sont peu significatives comme la combustion domestique pour le traceur en question : le benzène. En retranchant le bruit de fond, la contribution des émissions par le trafic est supérieure à 90%.

Finalement, sur la base des observations pérennes et de la détermination des rapports à l'émission, combinant sites trafic et urbains, nos travaux mettent en évidence que le trafic est toujours la source dominante des composés mono-aromatiques en Europe (60%-96%) à $\pm 20\%$ même si cela reste moins clair pour les xylènes.

Ces données constituent des contraintes pour l'évaluation des inventaires régionaux des émissions qui, quant à eux, montrent plutôt une contribution à la baisse des émissions par le trafic.

B1.5. Evaluation des inventaires régionaux des émissions

- Données d'émission utilisées

L'évaluation des inventaires régionaux a porté sur ceux des deux mégapoles cibles des moyennes latitudes Nord, Los Angeles et Paris, qui disposent de cadastres d'émissions

des COV résolus temporellement et spatialement. Ces cadastres (NEI 2005, CARB 2008, AIRPARIF Passant, 2002 et IER 2005) sont décrits dans Borbon et al. (2013). Les rapports à l'émission COV/traceur (acétylène et CO) sont calculés à partir des quantités extraites des inventaires qui regroupent l'ensemble des secteurs d'activités anthropiques. D'une part, il convient de noter que les inventaires souvent construits à des fins de modélisation de la qualité de l'air regroupent les COV en fonction de leur réactivité (ou *lumping*) afin de les rendre compatibles avec les mécanismes chimiques réduits utilisés dans les modèles, ce qui limite le nombre d'espèces comparables. D'autre part, l'effet de la taille du domaine des émissions considéré a été évalué pour chaque ville en considérant un petit domaine centré sur le site de mesure ($\approx 10 \times 10$ km environ) et un plus grand domaine ($\approx 60 \times 60$ km). Nous avons montré que la taille du domaine choisi n'impactait pas le rapport à l'émission montrant une homogénéité dans la distribution des émissions.

- Comparaison des rapports à l'émission

Les rapports à l'émission des COV relatifs à un traceur sont utilisés comme contraintes pour évaluer les inventaires des émissions des mégapoles de Paris et Los Angeles. Les rapports à l'émission déterminés à partir des inventaires régionaux s'écartent très significativement de ceux observés d'un facteur 2 à 4, en particulier pour les alcanes et les COV oxygénés (Figure 17 – gauche). Un biais dans l'estimation des émissions en CO a été également mis en évidence pour les deux mégapoles. Les rapports à l'émission sont ensuite pondérés des métriques de réactivité HO[•] et SOAP (cf. chapitre A). Les différences entre mesures et inventaires en terme de réactivité totale vis-à-vis du radical HO[•] sont inférieures à 40% et les potentiels de formation d'AOS s'accordent à $\pm 30\%$ (Figure 17 – droite). Les contributions des 3 familles chimiques à la réactivité totale sont bien représentées. Dans l'échelle SOAP, la famille des composés mono-aromatiques montrent la plus grande propension à former de l'AOS précédant les IVOC (undécane et dodécane) et les monoterpènes (pinènes), non considérés ici. Finalement, si les observations sont en grand désaccord avec les inventaires, les conséquences sur la chimie troposphérique apparaissent modérées.

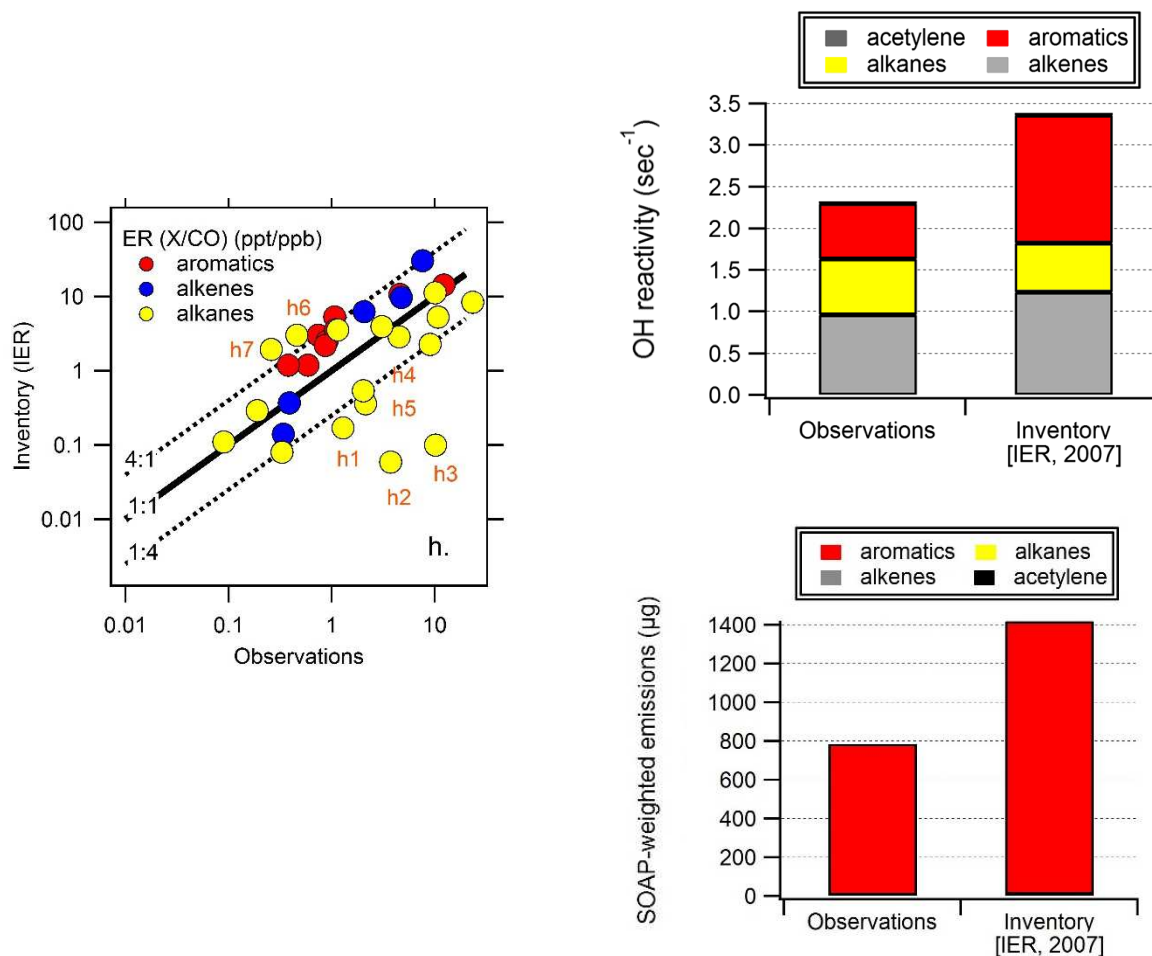


Figure 17 : Exemples de comparaison des rapports à l'émission des COV anthropiques vis-à-vis du CO à partir des inventaires et des observations à Paris.

- A gauche : Comparaison des rapports à l'émission exprimés entre l'inventaire IER et les observations en ppt.ppb. $[\text{CO}]^{-1}$. h1 : 2-méthylpentane, h2 : 2,3-diméthylpentane, h3. méthylcyclohexane, h4 : n-heptane, h5 : 3-méthylhexane, h6 : n-nonane, h7 : n-décane
- A droite : Comparaison des émissions pondérées par la réactivité HO^\bullet (k_{OH}) (haut) et le potentiel de formation d'AOS SOAP (bas) pour une augmentation en CO de 100 ppb [Borbon et al., 2013]. Selon l'échelle de potentiel de formation d'AOS, les composés aromatiques dominent très largement la formation d'AOS devant les autres composés organiques volatils mesurés.

B2. Les zone urbaines de la Méditerranée de l'Est

Le Bassin de la Méditerranée de l'Est (EMB) est soumis à de fortes pressions environnementales et anthropiques. Les projections pour la prochaine décennie prévoient une détérioration nette de la qualité de l'air et un réchauffement continu et progressif dans la région, plus marqués encore que dans d'autres régions du globe (Lelieveld et al., 2012 ; Pozzer et al., 2012). L'EMB est une zone de convergence des émissions anthropiques

venues d'Europe de l'Est et des zones urbaines côtières sur son pourtour, des apports de poussières désertiques depuis les déserts du Sahara et d'Arabie, des émissions d'hydrocarbures biogéniques de la végétation environnante et des émissions de sel de mer (Kanakidou et al., 2011). Deux grandes mégapoles, Istanbul (13.8 millions d'habitants) et Le Caire (16 millions d'habitants) se trouvent de part et d'autre du bassin. Les observations satellitaires en NO₂ par SCIAMACHY pointent également les zones urbaines le long de la côte du Moyen-Orient comme troisième « hot spot » d'émission dans l'EMB (Lelieveld et al., 2015) (Figure 18). Tous ces ensembles urbains connaissent des épisodes de pollution gazeuse et particulaire, avec des dépassements récurrents des seuils d'alerte de qualité de l'air (Im et al., 2011). Une analyse des tendances sur les trente prochaines années (Kanakidou et al., 2011) à partir des trajectoires des masses d'air dans l'EMB démontre par ailleurs l'impact régional de la pollution de l'air de ces zones sources environnantes sur l'ensemble du bassin.

Comme discuté précédemment, la baisse des concentrations des COV des zones urbaines des moyennes latitudes septentrionales traduit la baisse des émissions anthropiques (Konovalov et al., 2010) (Von Schneidmesser et al., 2011) (Warneke et al., 2012 ; Derwent et al., 2014 ; Waked et al., 2016) par leur contrôle efficace pour les NO_x, CO, COV et particules. Cette tendance se retrouve dans les inventaires globaux de référence de la Figure 19 pour l'Europe et les Etats-Unis : on constate une nette diminution des émissions atmosphériques (Figure 19a, b et c).

Dans les pays en voie de développement comme le Moyen-Orient (MEA), les émissions de polluants ont quant à elles fortement progressé. Entre 2000 et 2005, les émissions de NO_x et de CO ont été multipliées par 1,5 et 2,8 dans les pays du Moyen Orient, respectivement, en raison de l'augmentation de la consommation de carburant (Waked and Afif, 2012). Ces mêmes auteurs ont également constaté que le secteur du transport routier du Moyen -Orient est un contributeur aux émissions mondiales de CO et de NO_x aussi significatif que celui de l'Europe occidentale et de l'Amérique du Nord. Les projections des inventaires globaux de la Figure 19 suggèrent même que les émissions du Moyen Orient dépasseraient celles des continents européens et nord-américains dans la prochaine décennie.

Finalement, les pays de la Méditerranée de l'Est contribueraient de manière significative aux émissions anthropiques mondiales, pour le transport routier en particulier ; cette tendance devrait s'accroître dans les prochaines années compte tenu de l'augmentation attendue de leurs émissions. Par conséquent, le développement d'inventaires d'émissions dans l'EMB est crucial pour la compréhension et la gestion de la pollution atmosphérique à l'échelle locale et régionale et sur l'ensemble du bassin Est Méditerranéen. Si des inventaires de fine résolution sont en déjà en place dans l'EMB (Waked et al., 2011; Im et al., 2011 ; Markakis et al., 2012), les incertitudes associées sont méconnues et seraient encore plus importantes que dans les pays industrialisés de l'Europe de l'Ouest et Centrale. D'ailleurs, si les émissions des COV totaux sont renseignées, les émissions de COV individuels ne sont quant à elles pas accessibles bien que chaque COV aura un impact différent sur la formation d'ozone ou encore d'aérosol organique secondaire

selon ses propriétés physico-chimiques (toxicité, réactivité, polarité, volatilité). Très peu d'observations ou des observations incomplètes existent pour réaliser leur évaluation.

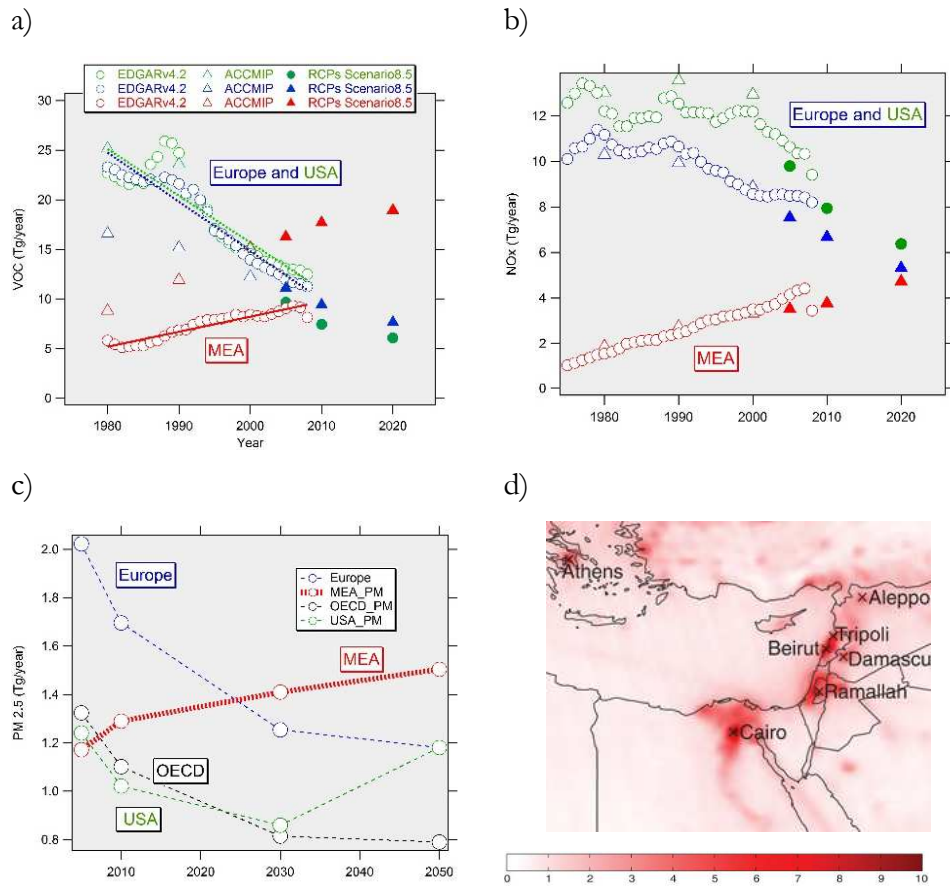


Figure 19 : Evolution pluriannuelle des émissions en COV (a), NO_x (b), PM_{2.5} (c) sur la période 2000-2050 dont le Moyen-Orient (MEA) à partir des inventaires globaux de référence de la base ECCAD. (d) Colonnes de NO₂ dérivées du satellite OMI en 10^{16} molécules.cm⁻² sur la région de l'EMB et moyennées sur 2005-2014 (Lelieveld et al., 2015).

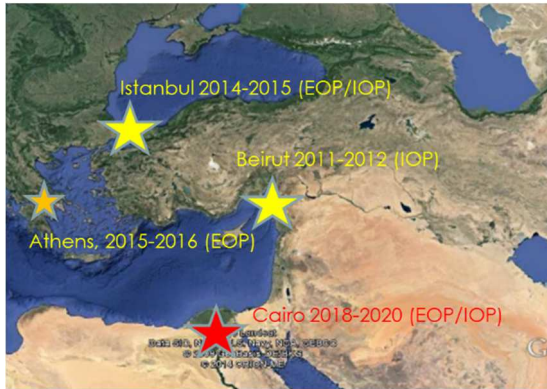
Sur la base de ces constats, nous avons lancé en 2010 l'initiative TRANSEMED (TRANSport Emissions and Mitigation in the East mediterranean) qui est une des composantes orientales du programme ChArMEx. L'objectif est de décrire la composition atmosphérique d'environnements urbains représentatifs du Moyen Orient et sa variabilité afin (i) d'identifier et quantifier les sources et (ii) d'évaluer les inventaires des émissions.

B2.1. Les observations dans l'Est de la méditerranée

La stratégie s'appuie sur la mise en œuvre de campagnes d'observations dédiées permettant de rendre compte à la fois de l'hétérogénéité spatiale de la composition des émissions mais aussi de leur variabilité temporelle (Figure 20). Trois zones urbaines d'intérêt ont été ciblées : Beyrouth, Liban (Moyen Orient), Istanbul, Turquie (Eurasie) et Le Caire,

Egypte (Nord Afrique). Plus récemment Athènes (Europe du Sud) a été intégré au domaine d'étude TRANSEMED.

Domaine d'étude



Les équipes en 2011 et 2014



Mesures intensives sur un site urbain



Mesures en champ proche

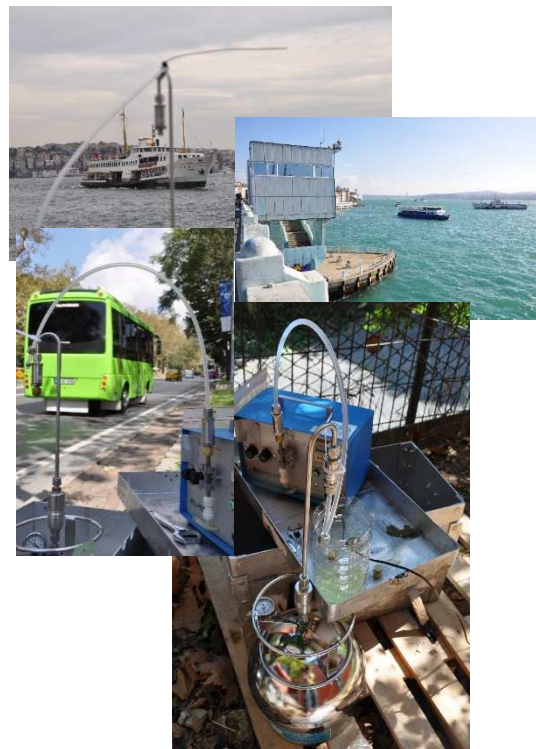


Figure 20 : Dispositif TRANSEMED dans la région Méditerranée de l'Est

Les observations combinent à la fois des mesures ambiantes sur un supersite, en continu et à haute résolution temporelle, et des mesures à l'émission en champ proche des sources. Les mesures ambiantes sont déployées sur un site récepteur urbain de fond. Elles associent : des paramètres décrivant la qualité de l'air ($\text{NO}/\text{NO}_2/\text{NO}_x$, ozone, CO), une

description détaillée de la composition des fractions organiques gazeuse et particulaire (a minima plus 60 COV mesurés par GCFID, PTRMS et tubes d'adsorbants, EC/OC), composition inorganique particulaire pour les métaux traces et les ions, paramètres météorologiques, fréquence de photolyse de NO₂. En parallèle, des dispositifs plus légers de type off-line (tubes d'adsorbants et canisters) sont déployés pour analyser la composition en COV des émissions en champ proche des sources. Les profils dérivés permettent de mieux contraindre l'interprétation, en particulier les sorties du modèle PMF. La multiplication, nécessaire, de dispositifs instrumentaux plus ou moins sophistiqués impliquent plus que jamais de s'assurer de la comparabilité des mesures.

B2.2. De l'importance des concentrations en COV

Les mesures de COV dans le cadre de TRANSEMED ont mis en évidence les niveaux très élevés de pollution en carbone organique gazeux, dès les premières mesures à Beyrouth en 2011 et 2012. Les concentrations totales des COV hydrocarbonés mesurés en fonction des familles chimiques sont reportées sur la Figure 21. Les niveaux des composés hydrocarbonés à Beyrouth sont 2 à 3 fois plus élevés que dans les mégapoles des moyennes latitudes Nord comme Los Angeles et Paris. Par ailleurs, les COVO majeurs mesurés représentent déjà près de la moitié de la charge en COV.

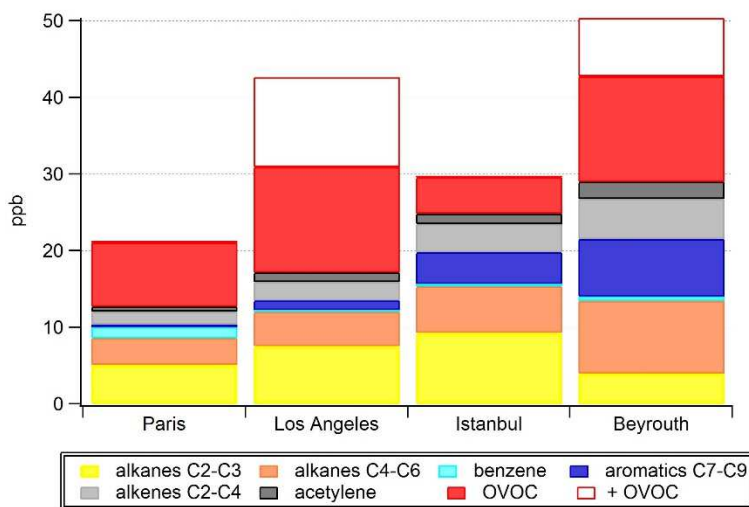


Figure 21 : Composition en COV et COVO à Paris, Los Angeles (crédit J. Gilman, NOAA - 2010), Istanbul et Beyrouth. "OVOC" (en rouge) est la somme des concentrations du méthanol, acétaldéhyde, acétone, methacroléine et methylvinylcétone. "+OVOC" est la concentration de COV additionnel (formaldéhyde à Beyrouth et benzaldéhyde, propanal, butanal, ethanol, isopropanol, méthyléthylcétone). (Borbon et al., en prep.)

B2.3. De l'importance de la source trafic

Le modèle PMF a été appliqué sur les données en COV recueillies à Beyrouth et Istanbul au cours des trois campagnes intensives IOP. Son application a fait l'objet des thèses de Thérèse Salameh (2011-2014) et Bayetoulaye Thera (en cours). Pour Beyrouth, les données de COV regroupaient 67 hydrocarbures de C2 to C9 (alcanes, alcènes, alcynes, aromatiques) mesurés en GC-FID on-line. Pour Istanbul, les données de COV ont combiné des hydrocarbures (alcanes, alcènes, aromatiques) et des COV oxygénés mesurés par GC-

FID on-line et PTRMS, respectivement. Les contributions des facteurs identifiés sont présentées dans la Figure 22.

A Beyrouth, les émissions par le trafic (échappement et évaporation) dominent les concentrations observées à hauteur de 51% en hiver (facteurs F2, F3 et F4) et de 76% en été (facteurs F2, F3 et F4) (Salameh et al., 2016). On note que la fraction évaporative des essences est toujours significative indépendamment de la saison (1/3 des contributions) A l'inverse, à Istanbul, les émissions par le trafic (échappement et évaporation) expliqueraient seulement 16% des émissions (Thera et al., 2018 – soumis à ACP).

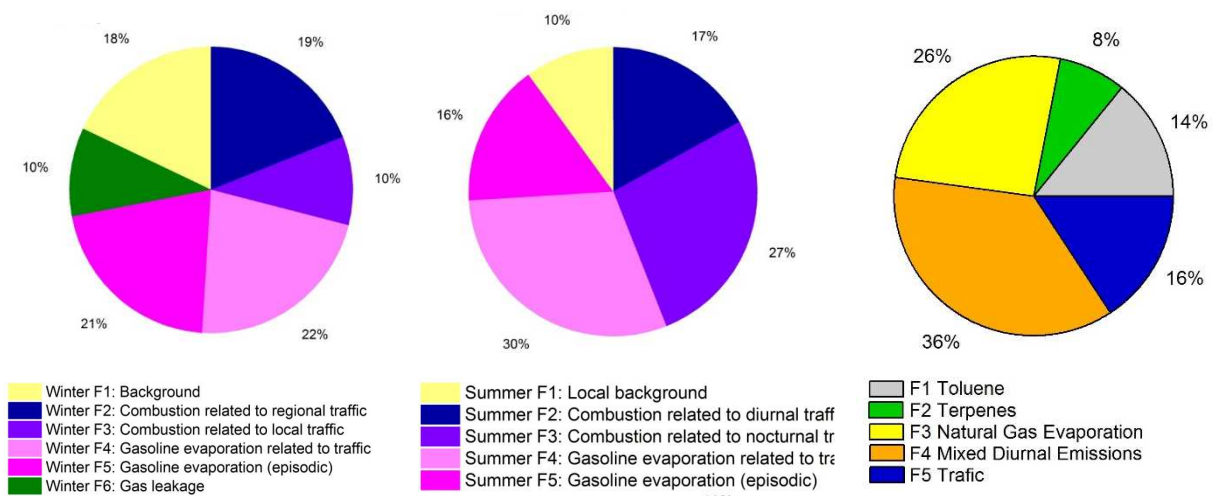


Figure 22 : Contributions relatives des facteurs-sources aux concentrations observées en COV pour les villes de Beyrouth et d'Istanbul (d'après Salameh et al., 2016 ; Thera et al., en préparation pour ACP).

Les données à Istanbul soulèvent la question délicate de l'attribution de sources aux facteurs extraits. Le facteur dominant *Mixed Diurnal Emissions* (36%) rassemble des composés à la fois primaire et secondaire, d'origine anthropique et biogénique, dont la variabilité est identique due à des causes covariant mais de nature différente. Des tests de sensibilité n'ont pas permis d'améliorer la déconvolution. L'effet des émissions par les bateaux n'est pas directement mis en évidence mais ne peut pas être exclue après examen de certaines variables externes : corrélation avec le dioxyde de soufre (SO₂), variation des rapports Ni/V (Nikel/Vanadium) entre 0.7 et 4.5, profil diurne du nombre de bateaux en circulation. De plus, des mesures off-line en différents lieux de la mégapole étendues à d'autres familles dont les IVOC révèlent une fraction enrichie en ces derniers à proximité des terminaux des bateaux. Cela montre aussi les limites du PMF qui reste très contraints par la nature des espèces introduites.

B2.4 Evaluation des inventaires globaux des émissions

○ Données d'émission utilisées

Les données d'émissions regroupent l'inventaire local NEI pour le Liban et Beyrouth, sa capitale, décrit dans Waked et al. (2012) et trois inventaires régionaux et globaux : EMEP (pour le secteur du transport routier ; $0.5^\circ \times 0.5^\circ$; domaine Euro-Méditerranée ; période : 1980-2020), ACCMIP, et son extension MACCITY après 2000, développé dans le cadre des exercices CMIP (global centré sur le Liban ; $0.5^\circ \times 0.5^\circ$; période : 1850-2010). Les mailles localisées sur le Liban ont été retenues. Ce dernier renseigne le plus grand nombre de COV spéciés avec du regroupement d'espèces (ou lumping). Salameh et al. (2017b) en propose une description détaillée. Ces données d'inventaires sont disponibles sur le portail ECCAD (<https://eccad-edu.aeris-data.fr/>).

○ Evaluation de la composition des émissions

Un exemple d'évaluation des inventaires des émissions est présenté dans la Figure 23. A la différence des comparaisons décrites dans la section B.2., il s'agit ici de calculer toutes les combinaisons possibles des rapports COV_i vs. COV_j à partir des observations et des données de l'inventaire.

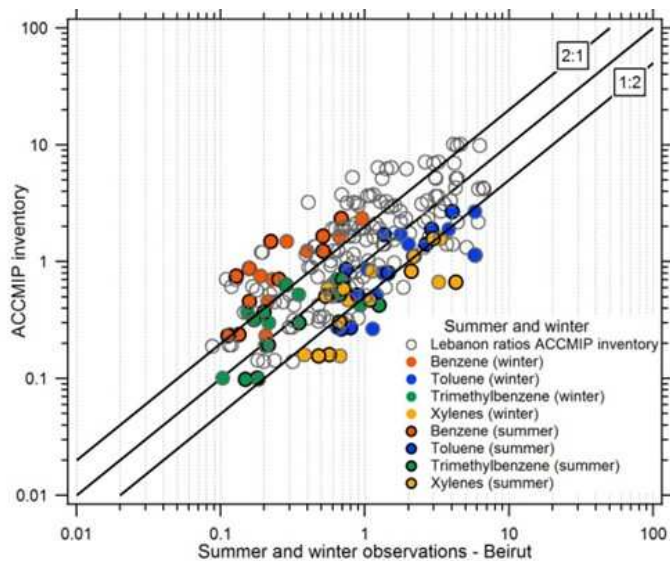


Figure 23 : Comparaison des rapports de concentrations COV_i vs COV_j de l'inventaire ACCMIP et des observations à Beyrouth. Un code couleur est attribué aux rapports impliquant certains COV_i particulier. (d'après Salameh et al., 2018)

Presque tous les COV reconnus comme des précurseurs de l'AOS et de l'ozone sont bien représentés dans l'inventaire dans un facteur de ± 2 à trois exceptions pour le benzène, les xylènes et dans une moindre mesure le toluène qui sont sur et sous-estimés par ACCMIP, respectivement. Ainsi cette comparaison suggère que la spéciation globale des sources anthropiques pour les principaux précurseurs hydrocarbonés dans ACCMIP est plutôt correctement représentée même si des améliorations doivent être apportées. D'autres comparaisons à d'autres inventaires confirment la sous-estimation par ACCMIP des aromatiques $>C_6$.

○ Comparaison des émissions absolues pour le transport routier

Le produit du rapport des contributions des 59 COV (exprimées en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) du facteur transport (combustion + évaporation des essences) à celle des concentrations en CO et les émissions de CO fournis par l'inventaire (en Gg) permettent de déduire les émissions de COV totaux ou individuels (Figure 24). Ces mêmes quantités peuvent être ensuite comparées à celles fournies par les inventaires (local et global-centré sur le domaine d'étude). La comparaison avec l'inventaire local montre des écarts raisonnables inférieurs à 30% pour les COV totaux ; en revanche cet écart est très important avec les inventaires globaux jusqu'à un facteur 8 de différence pour les COV totaux. Cette différence est une limite basse car seulement 59 COV sont considérés dans le PMF. Pour l'éthylène, le constat est identique : une sous-estimation par l'inventaire d'un facteur 6 à 10.

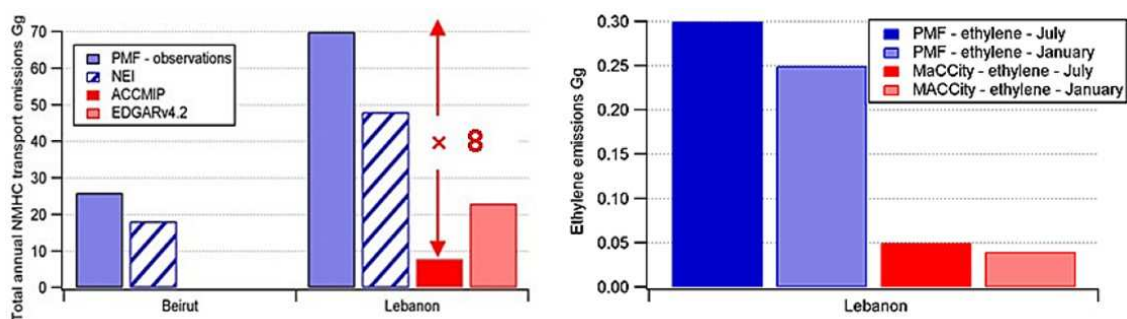


Figure 24 : Comparaison des émissions de COV totaux (gauche) et spéciés (éthylène – droite) à partir du modèle PMF et des inventaires d'émissions pour le secteur du transport routier.

B3. Conclusions sur les émissions urbaines des COV

D'un point de vue méthodologique, le croisement d'observations issues de campagnes intensives et de programmes de surveillance de la qualité de l'air et l'établissement des rapports à l'émission se sont avérés très efficaces, transposables, et constituent des contraintes observationnelles tout à fait pertinentes pour hiérarchiser et évaluer les émissions urbaines des COV (composition, variabilité spatiale et temporelle, quantité). Ces rapports à l'émission sont par ailleurs utilisés par les modèles pour déduire les émissions de COV non renseignées à partir de la connaissance des émissions en CO.

Deux régions aux enjeux contrastées ont été étudiées : les moyennes latitudes Nord et la Méditerranée de l'Est.

La variabilité spatiale de la composition des émissions semble modérée pour les moyennes latitudes Nord mais des spécificités régionales apparaissent avec notamment la révélation d'un enrichissement de l'atmosphère parisienne en composés mono-aromatiques (hors benzène).

La variabilité temporelle de la composition des émissions est démontrée et les rapports à l'émission sur une base saisonnière permettent de contraindre efficacement cette variabilité.

Les observations continuent de révéler des écarts, d'un facteur 4, avec les inventaires même si l'impact sur la chimie atmosphérique semble plus modéré (alcènes et aromatiques). Les inventaires posent encore problème y compris pour les précurseurs de l'AOS (BTEX). La question des émissions reste un enjeu pour les moyennes latitudes en particulier pour le secteur tertiaire dont les émissions sont plus difficiles à appréhender car plus diffuses.

Pour la région de la Méditerranée de l'Est, la pollution en carbone organique gazeux est apparue comme critique avec des niveaux très élevés. Les inventaires des émissions locaux n'existent généralement pas et, à défaut, les inventaires globaux ont été utilisés et évalués sur le domaine. De très larges sous-estimations ont été mises en évidence montrant la nécessité d'établir des inventaires régionaux qui prennent en compte les spécificités locales. Ce même travail continue sur d'autres environnements contrastés et peu explorés comme c'est le cas avec l'Afrique de l'Ouest (Keita et al., 2018) (cf chapitre D *Perspectives*).

C/ Devenir du carbone organique gazeux

C1. Préambule

Une fois émis dans l'atmosphère, le carbone organique gazeux subit des réactions d'oxydation conduisant à la formation et au transport d'une multitude d'espèces secondaires, encore réactives. Ces réactions d'oxydation conduisent à la formation de l'ozone troposphérique et à celle de l'AOS. Ce deuxième axe a eu comme objectif (1) d'identifier et de quantifier les sources secondaires des COV avec un focus sur le formaldéhyde (§ C.2.1 et C.2.2), (2) d'en évaluer la composition et l'évolution dans les panaches de pollution (3) d'en évaluer les impacts sur le bilan des photooxydants et de l'AOS dans ces mêmes panaches. Mon approche a couplé l'observation in-situ de la composition du carbone organique gazeux issue de campagnes intensives à des modèles numériques. Au-delà de l'observation des COV (cf. chapitre B), l'observation a été étendue aux composés de volatilité intermédiaire (IVOC) et aux composés oxygénés (COVO) mono et multifonctionnels attendus pour constituer une part importante du carbone organique secondaire et de sa réactivité. La question du devenir du carbone organique gazeux est abordée principalement dans sa dimension monophasique avec une diversité de conditions environnementales rencontrées : zones sources et de transport.

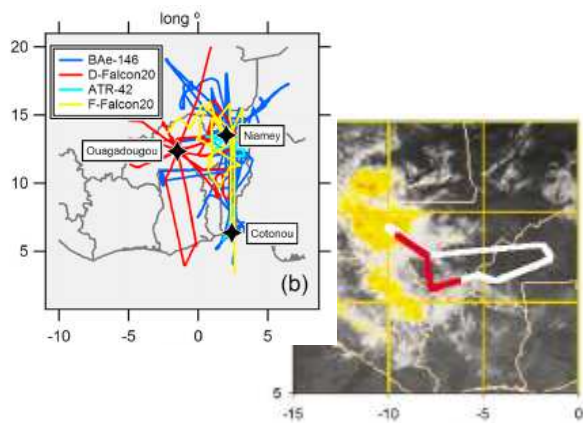
Les expériences de terrain ont ciblé les panaches des systèmes nuageux convectifs (Afrique de l'Ouest) et, plus récemment, les panaches urbains (Paris et Los Angeles) et continentaux (bassin Méditerranéen) (Tableau 3). La région méditerranéenne et la troposphère tropicale, de l'Afrique de l'Ouest en particulier, jouent un rôle critique sur la composition atmosphérique pour trois raisons majeures : (1) l'existence d'importantes sources de précurseurs (2) une photochimie active favorisée par un fort ensoleillement, (3) une activité convective intense en période de mousson pour l'Afrique de l'Ouest. Notamment, le développement de systèmes nuageux convectifs permet le transport rapide à l'échelle de l'heure de composés réactifs depuis la couche de surface vers la troposphère libre. Ce dernier exemple illustre le couplage étroit entre chimie et dynamique au cours du transport atmosphérique. Aussi, mon approche dans ce deuxième axe s'est appuyée non seulement sur l'exploitation des observations de surface comme décrites dans le chapitre B mais aussi sur les observations aéroportées qui permettent d'appréhender la composition et l'évolution du panache dans les trois dimensions. C'est dans ce cadre que j'ai mené le développement du préleveur aéroporté AMOVOC (Bechara et al., 2008) et l'avionisation du PTRMS commercial Ionicon (Borbon et al., 2013) (cf. chapitre A).

Deux enjeux méthodologiques se sont posés pour caractériser le devenir du carbone organique. J'en livre ici quelques éléments qui ont occupé mes efforts de recherche dans le cadre du programme CARBOSOR (CARBON within continental pollution plumes : SOURCES and Reactivity (2010-2014) que j'ai initié et coordonné (2010-2014). Le rapport peut être trouvé à l'adresse suivante : <http://temis.documentation.developpement-durable.gouv.fr/docs/Temis/0082/Temis-0082494/22466.pdf>. Si ces efforts n'ont pas abouti aux résultats escomptés ils en montrent néanmoins la complexité.

Tableau 3 : Quelques illustrations des campagnes AMMA et ChArMEx

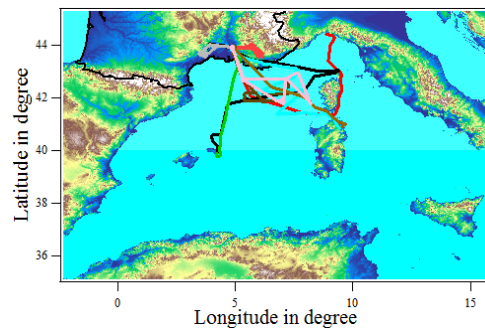
AMMA – été 2006

Afrique de l'Ouest



ChArMEx/SAFMED – été 2013

Ouest Méditerranée



Le premier enjeu a été le choix des espèces secondaires à mesurer indicatrices du devenir de la matière organique étant donné qu'une spéciation exhaustive du carbone organique secondaire est impossible compte tenu du très grand nombre d'espèces mises en jeu. Je me suis appuyée pour cela sur des modèles de boîte de suivi lagrangien de panache pour une utilisation exploratoire permettant d'identifier les composés à rechercher sur le terrain et, a posteriori, pour l'interprétation des données et l'estimation des impacts atmosphériques. Nous avons pour cela étudié l'évolution de la distribution du carbone organique au sein des panaches de différents scénarios représentatifs de différentes conditions environnementales au cours du transport longue distance, avec si possible des cas déjà validés. Il est à noter que ce travail s'inscrivait dans un développement déjà engagé au LISA au commencement du projet (collaboration avec Marie Camredon et Bernard Aumont). Ces scénarios concernent les panaches urbain de Mexico et de Paris et continentaux pour une zone rurale type en France. 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). Une description est fournie dans le rapport de fin de contrat. Une fois les simulations validées pour 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, nous avons utilisé ce scénario pour étudier l'évolution de la distribution des composés organiques gazeux et particulaires dans le panache de Paris. L'oxydation génère un mélange organique complexe, dû à la grande diversité d'espèces organiques secondaires formées au cours de l'oxydation gazeuse. La Figure 25 illustre cette complexité et présente un exemple de 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.

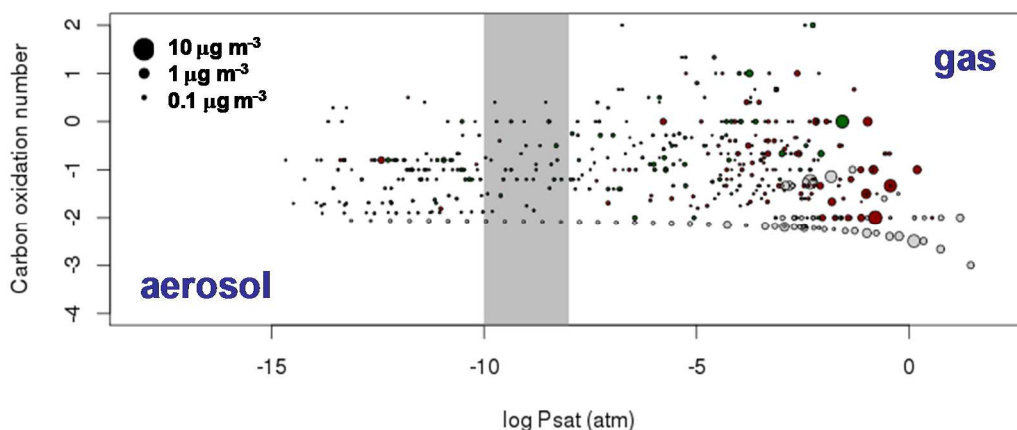


Figure 25 : Volatilité et degré d'oxydation des principaux contributeurs au bilan de masse des composés organiques dans le scénario « panache parisien » en situation estivale à midi. La concentration massique est proportionnelle au volume d'une bulle. Les bulles grises représentent les hydrocarbures, 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 (Borbon et al., rapport de fin de contrat, sept. 2014).

Plusieurs centaines d'espèces contribuent individuellement au bilan massique, à des faibles concentrations, et se répartissent entre les phases particulaire et gazeuse. Une large fraction des composés organiques simulés sont oxygénés, et comportent une fonction azotée. Face à la complexité du mélange organique simulé la suggestion d'espèces candidates à mesurer afin de tracer l'évolution photochimique du panache s'est avérée particulièrement délicate.

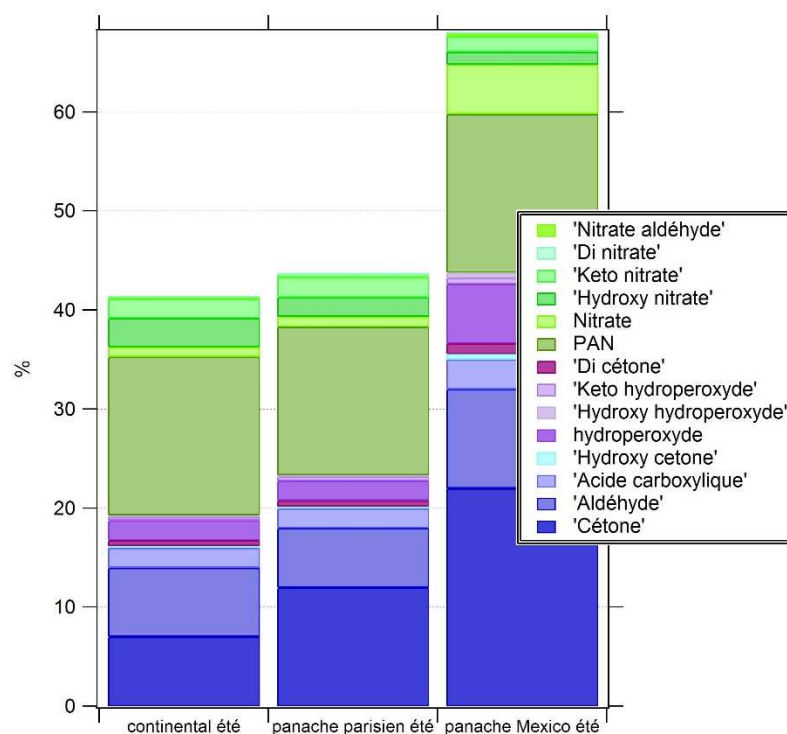


Figure 26 :

Principales fonctions mono et bi fonctionnelles participant au bilan de masse des COVO dans les panaches simulés

Nous avons donc préféré rechercher les familles chimiques majoritaires dans les différents scénarios simulés afin de suggérer des familles d'espèces à identifier sur le terrain. Comme on pouvait l'attendre, quel que soit le scénario environnemental considéré, les fonctions cétone, aldéhyde, hydroxylées et peroxyacétylnitrate dominant. Les espèces carbonées mono fonctionnalisées de faible poids moléculaire (acétone, butanone, PAN, acétaldéhyde) sont majoritaires (Figure 26).

Afin de tenir compte de la diversité des COV réactifs, il était également important de déterminer expérimentalement une spéciation des COV focalisée sur la fraction organique secondaire. C'était l'objet du développement du dispositif IMPIOVOC décrit au chapitre A. Si ce projet se proposait de caractériser cette fraction de manière aussi complète que possible, il sera une nouvelle fois impossible de mesurer tous les COV. Pour contourner ce deuxième écueil, la méthode expérimentale proposée par Sinha et al. (2008) était prometteuse car elle permet de mesurer le puits « total » de HO[•]. Elle permet donc d'appréhender de manière indirecte la présence et l'abondance du carbone organique réactif

en renseignant ses effets. Cette méthode a été développée et mise en œuvre par le LSCE (Zannoni et al., 2017) pour la première fois sur le terrain dans le cadre de la campagne ChArMEx au Cap Corse. La comparaison de la réactivité mesurée à la réactivité calculée a montré notamment qu'une part de la réactivité ne pouvait être expliquée par les espèces mesurées montrant le champ des recherches reste encore très ouvert sur ce thème.

Pour clôturer ce préambule, l'estimation de l'impact des composés organiques gazeux a alors été abordé soit par modélisation numérique dans le panache contraint par les observations et associé à des tests de sensibilité afin d'évaluer les paramètres sensibles (production d'ozone, réactivité totale vis-à-vis de OH, masse de l'aérosol organique) comme décrite ci-dessus soit par l'utilisation de différentes métriques extraites de la littérature et décrivant le potentiel des composés à générer un impact atmosphérique comme la réactivité vis à vis du radical OH ou les rendements de formation d'AOS.

C2. Composition et évolution des COV dans les panaches

C2.1. En atmosphère claire : sources continentales du formaldéhyde

Au-delà de son impact sanitaire, le formaldéhyde (CH_2O), le plus abondant des composés carbonylés dans l'atmosphère, est un produit d'oxydation intermédiaire des COV par le radical hydroxyl HO^\bullet . Il est un indicateur pertinent d'évaluation de la capacité oxydante atmosphérique. Les modèles actuels ont tendance à sous-estimer le niveau de CH_2O dans la troposphère ((Kormann et al., 2003; Kaiser et al., 2015) laissant encore entrevoir des incertitudes dans les termes source et puits participant à son bilan.

La Méditerranée de l'Ouest est une région d'intérêt compte tenu de la diversité des émissions des précurseurs en présence, à la fois biogénique et anthropique, et d'un ensoleillement intense favorable à la photochimie. Nous avons établi à partir des observations aéroportées in-situ de la campagne SAFMED/ChArMEx (été 2014) un bilan des sources primaires et secondaires du formaldéhyde pour le domaine de la Méditerranée de l'Ouest (Tableau 3). L'importance de sa composante biogénique a notamment été estimée pour l'ensemble des vols dans la couche limite atmosphérique. Les concentrations en CH_2O mesurées au cours des vols peuvent s'exprimer comme la résultante de ses contributions primaire et secondaire, anthropique et biogénique, après transport atmosphérique. Les contributions primaires résultent des processus d'émissions directes et de perte (oxydation photochimique et photolyse de CH_2O) au cours du transport, depuis l'émission jusqu'au point de mesure sur le domaine d'étude. L'estimation des contributions primaires anthropiques et biogéniques s'appuie notamment sur l'expression de la décroissance exponentielle photochimique du rapport à l'émission de CH_2O vis-à-vis d'un traceur anthropique et biogénique, respectivement le toluène (masse protonée m/z 92) et les monoterpènes (masse protonée m/z 137) mesurés à bord de l'avion par l'instrument

PTR-MS, les constantes de réactivité k_i des composés vis-à-vis des principaux oxydants atmosphériques (HO^\bullet et ozone) au cours du transport et la photolyse de CH_2O au cours du transport ($J_{\text{CH}_2\text{O}}$). La Figure 27 reporte les différentes fractions primaire et secondaire du formaldéhyde pour chaque vol effectué. De manière inattendue, les fractions biogéniques primaire et secondaire du formaldéhyde sont minoritaires devant sa fraction anthropique y compris pour les vols au-dessus des zones boisées de Puéchabon (Nord-Ouest de Montpellier) et de l'Observatoire de Haute Provence (vols 20, 21, 15 et 23).

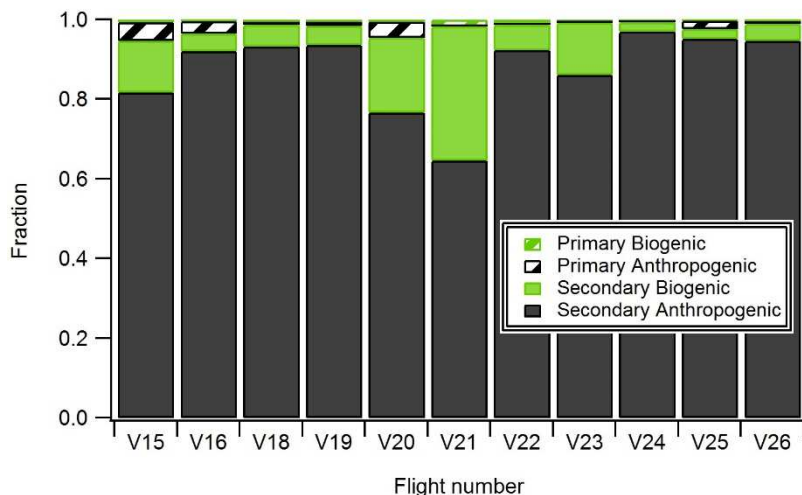


Figure 27 : Fraction des termes sources primaire et secondaire du formaldéhyde au cours des vols SAFMED en Méditerranée de l'Ouest (Waked et al., en préparation).

Ces résultats suggèrent l'impact de la production de formaldéhyde au cours de son transport depuis les zones anthropisées comme celle de Marseille Fos Berre.

C2.2. En atmosphère nuageuse : cas des panaches convectifs

La convection atmosphérique consiste en des mouvements organisés dans une couche d'air entraînant des transferts verticaux non seulement de chaleur et de quantité de mouvement mais aussi d'espèces gazeuses et particulaires. La convection profonde tropicale joue un rôle déterminant sur la composition atmosphérique globale de la haute troposphère (UT) par le transport rapide de radicaux HO_x et de précurseurs de l'ozone. Caractérisée par de forts mouvements ascendants, elle est en effet l'un des rares processus atmosphériques assurant un transport vertical efficace et rapide des masses d'air chargées en polluants réactifs depuis la surface vers la haute troposphère. A partir d'un ensemble de 26 modèles globaux de chimie atmosphérique, Stevenson et al. (2006) montrent que la plus grande variabilité de l'ozone simulé est dans les tropiques et identifient la représentation par les modèles de la convection nuageuse profonde comme l'une des principales incertitudes. Par ailleurs, des études de sensibilité au transport convectif de l'ozone et de ses précurseurs gazeux avaient montré les disparités quant au signe et à l'intensité de la production d'ozone (Lawrence et al., 2003 ; Doherty et al., 2005; Lelieveld et Crutzen, 1994) par les modèles globaux. Ces quelques exemples choisis illustrent le couplage complexe

entre la chimie, de nature multiphasique, la microphysique et la dynamique et l'intérêt d'une approche alternative expérimentale afin de contraindre, par l'observation, l'effet de la convection nuageuse profonde sur la chimie de la haute troposphère. Cette question a été au cœur du programme AMMA (Analyses Multidisciplinaires de la Mousson Africaine).

C2.2.1 Observations pendant AMMA : redistribution des COV par la convection

L'objectif du programme AMMA était d'améliorer les connaissances et la compréhension de la mousson, de sa variabilité et de ses impacts sur les conditions de vie en l'Afrique de l'Ouest (Redelsperger 2002 ; Redelsperger et al., 2006). Ce travail s'appuie sur les données aéroportées collectées pendant la campagne intensive d'AMMA de la période d'observation spéciale de l'été 2006 (SOP2-a2), en saison de mousson qui est la période propice au développement des systèmes convectifs de méso-échelle ou MCS. Un système convectif de méso-échelle est un ensemble de nuages qui se répartissent en ligne ou en zones, pour former des entités qui peuvent occuper plusieurs dizaines voire centaines de kilomètres. Ces systèmes météorologiques sont souvent associés avec des orages intenses accompagnés de vents violents atteignant 90 km.h^{-1} . La durée de vie des nuages convectifs dépend de leur degré d'organisation et peut aller de l'heure, pour une cellule isolée, à plusieurs jours pour des cellules organisées en ligne de grain (typique en Afrique de l'Ouest). Ces systèmes sont caractérisés par une grande vitesse de propagation allant jusqu'à 10 à 15 m.s^{-1} . Le développement de systèmes convectifs dépend du profil vertical de température, de la température de surface et de l'humidité disponible. Les nuages convectifs peuvent être des cumulus, lors de convection de moyenne intensité, ou des cumulonimbus quand la convection est plus importante. Les cumulonimbus arrivent jusqu'à la haute troposphère et peuvent atteindre 17 km d'altitude.

Notre approche s'est principalement appuyée sur le déploiement simultané du nouveau préleveur AMOVOC à bord des deux avions de recherche français, l'ATR-42 et le Falcon 20. La mesure des hydrocarbures à bord des deux avions a permis d'échantillonner les masses d'air en aval et en amont du système convectif nuageux, avant et après passage de ce dernier. L'objectif était de caractériser l'impact de la convection nuageuse profonde sur la redistribution des composés gazeux réactifs

Les profils verticaux de l'ozone, des précurseurs gazeux comme les COV et d'autres paramètres physiques tels que l'humidité relative ont été établis pour la première fois dans la région (Bechara et al., 2010). La Figure 28 montre les profils verticaux des concentrations en certains COV sur l'ensemble du domaine. Pour les composés primaires, y compris ceux au temps de vie court comme l'isoprène (\approx heure), des teneurs significatives, du même ordre que celles de la couche de surface (en dessous de 2 km), ont été observées au-dessus de 10 km , premier indice de l'influence de la convection nuageuse profonde (profils dit en « C »). Si la distribution du CO montre le même profil, celui du formaldéhyde s'en écarte avec, au-dessus de 8 km , un profil de concentration constant. Ceci est le résultat d'un

enrichissement de la haute troposphère au profit de CO par le transport convectif, le formaldéhyde étant quant à lui piégé au cours de son transport vertical.

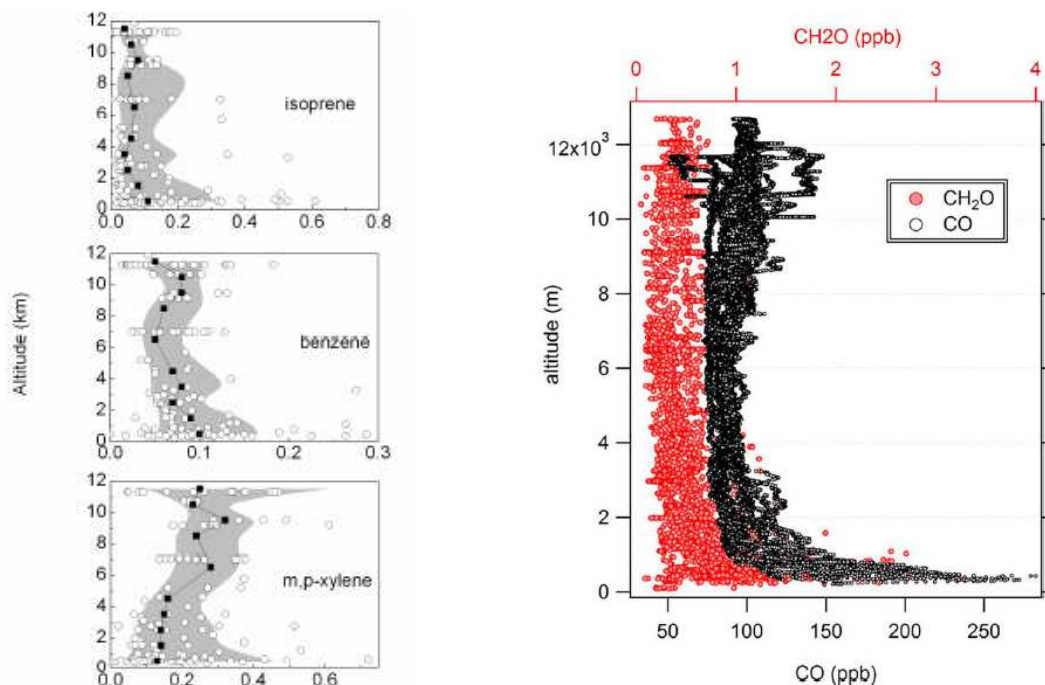


Figure 28 : Profils verticaux des concentrations en COV mesurés à bord des deux avions de recherche français (gauche – en ppb) et en formaldéhyde (CH₂O) et monoxyde de carbone (CO) à partir des 4 avions de recherche européens (droite) pendant AMMA (Bechara et al., 2010 ; Borbon et al., 2012).

Une approche multi-traceurs (chimiques et humidité relative) a permis d'isoler les cas de convection et de caractériser la convection en terme de temps de transport, de fraction des basses couches exportées dans la haute troposphère et de réactivité totale vis-à-vis de HO[•]. La fraction des basses couches exportées dans la haute traduit l'efficacité de transport des composés gazeux, résultante des concentrations mesurées dans la couche limite, la haute troposphère convective et de fond (i.e. non influencée par la convection selon (Bertram et al., 2007). Accéder à l'efficacité de transport permet d'estimer la perturbation induite sur la chimie de la haute troposphère. Elle a été estimée à 40% ±15% selon l'hypothèse d'inertie chimique des composés aux échelles de temps estimées du transport vertical (30 minutes). Elle montre l'impact significatif de ce dernier par les MCS et son impact potentiel sur la réactivité de la haute troposphère.

C2.2.2 Observations pendant AMMA : efficacité de piégeage du formaldéhyde

Pour les espèces solubles comme le formaldéhyde, c'est l'efficacité de piégeage qui a été déterminée. Les simulations comparées de la redistribution du formaldéhyde par

l'enclume d'un orage continental avaient révélé des différences jusqu'à un facteur 10 par les modèles résolvant les nuages (Barth et al., 2007). Les observations ont été celles collectées à bord de 4 avions de recherche européens (ATR42, F-Falcon20, D-Falcon20 Allemagne et BAe-146 Royaume-Uni). Une base de données 3-D en formaldéhyde, unique pour l'Afrique de l'Ouest, a été constituée après avoir vérifié l'inter-comparabilité des observations. Nous avons ensuite mis en place un nouveau modèle expérimental pour quantifier l'efficacité de piégeage (SE ou *Scavenging Efficiency*) du formaldéhyde par les systèmes convectifs méso-échelle, en introduisant un terme d'entraînement des couches intermédiaires entre 2 et 8 km qui constituent un réservoir potentiel d'entraînement d'espèces réactives vers la haute troposphère (α), jusque-là non pris en compte par les méthodes d'estimation de l'efficacité de piégeage du formaldéhyde.

$$SE = 1 - \frac{Y_{CONV} - (1 - \beta - \alpha)Y_{UT}}{\beta Y_{BL} + \alpha Y_{FT}}. \quad \text{Équation 11}$$

avec Y_{CONV} , Y_{UT} et Y_{BL} les concentrations en formaldéhyde dans le panache convectif de la haute troposphère, dans la haute troposphère de fond et dans la couche limite, respectivement, α et β les parts respectives des couches limite et intermédiaire injectées dans la haute troposphère par la convection, respectivement.

L'Équation 11 a été contrainte par les observations en COV et en CO collectées à bord des deux avions après avoir défini un set de conditions ad hoc. Différentes hypothèses sont sous-jacentes dont l'une relative à la contribution de la fraction secondaire du formaldéhyde au cours de son transport vertical. Nous avons montré que la production secondaire de formaldéhyde pendant le transport convectif au-dessus des zones influencées par les émissions biogéniques pouvait être significative alors que sa perte photochimique est négligeable (<6%). Ce terme de production secondaire est le principal contributeur à l'erreur commise sur l'estimation de SE dans la mesure où il affecte le terme Y_{CONV} . L'incertitude a été estimée à $\pm 30\%$. Nous avons montré que l'efficacité de piégeage du formaldéhyde est variable (4 à 39%) et sa variation est cohérente avec les caractéristiques physiques des systèmes convectifs étudiés déduites des observations radar. Notre approche constituait une amélioration de l'estimation de l'efficacité de piégeage du formaldéhyde mais avec des limites en particulier sur l'homogénéité des concentrations entre 2 et 8 km et la variabilité des valeurs α et β pas ou peu de prise en compte entre différents MCS. Depuis, un modèle plus complexe prenant en compte cette variabilité (*altitude dependent entrainment model*) a été proposé par Fried et al. (2016).

C3. Impact atmosphérique des COV

L'objectif de cette section est de quantifier. (1) la production de photooxydants (ozone et HOx) dans les panaches convectifs de la haute troposphère tropicale et sa

sensibilité aux précurseurs gazeux transportés par la convection (3) la contribution des IVOC à la formation de l'AOS urbain

C3.1. Impact sur le bilan des photooxydants : cas des panaches convectifs

Comme décrit dans la section précédente, la contribution des basses couches au réservoir d'espèces réactives de la haute troposphère a été mise en évidence. Cette contribution est quantifiée en utilisant une première métrique de réactivité vis-à-vis du radical HO• (R_{OH}) d'une part et un modèle de boîte 0D d'autre part mis en œuvre en collaboration par Bernard Aumont au LISA.

La métrique R_{OH} est calculée à partir des concentrations mesurées dans les basses couches (LT), la haute troposphère de fond non impactée par la convection (NC UT) et la troposphère convective (C UT). Les valeurs de R_{OH} sont comparées dans la Figure 29. Les résultats montrent une valeur de réactivité moyenne dans la troposphère convective ($0.95 \pm 0.66 \text{ s}^{-1}$) aussi significative que dans les basses couches ($0.82 \pm 0.53 \text{ s}^{-1}$) et 40% plus élevée que dans la haute troposphère de fond $0.53 \pm 0.21 \text{ s}^{-1}$. Les valeurs de réactivité calculées sont de l'ordre de grandeur de celles calculées dans l'atmosphère de fond du bassin ouest méditerranéen de l'ordre de $4 \pm 5 \text{ s}^{-1}$ (Zannoni et al., 2017).

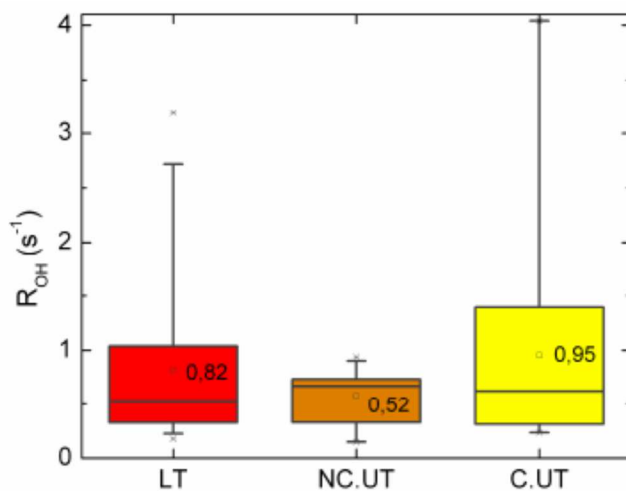


Figure 29 : Réactivité totale des COV mesurés dans les basses couches (LT), la haute troposphère de fond non impactée par la convection (NC UT) et la troposphère convective (C UT) pendant AMMA.

L'évolution de la composition chimique du le panache d'écoulement convectif dans la haute troposphère est simulée par un 0-D modèle de boîte photochimique qui intègre le Master Chemical Mechanism - version 3 (MCM v3.1) (Saunders et al., 2003; Jenkins et al., 2003). Le modèle développé ici se compose d'une boîte représentant le panache convectif. Le modèle calcule la production et les pertes en fonction du temps de l' O_3 , CO, NO_x (NO et NO_2), NO_y , HO_x et COV (y compris le formaldéhyde). La dilution du panache est traitée comme un processus de premier ordre à taux constant. L'estimation du taux de dilution est estimé à partir de l'observation d'un traceur inerte (ici CO). Le taux de dilution est de $120\% \text{ jour}^{-1}$, c'est à dire un temps de dilution de 20 h. Après 20 h, la composition du panache convectif est équivalente à celle de l'atmosphère de fond. C'est un taux cohérent avec

l'échelle de temps de dilution estimée par McCormack et al. (2000) pour des cas de convection marine au-dessus de l'Océan Pacifique mais très supérieure au 5% jour⁻¹ estimé par (Bertram et al., 2007) pour des cas de convection continentale aux moyennes latitudes.

Dans notre étude, un cas de convection moyen a été considéré. La durée de la simulation est fixée à 3 jours. Le modèle est initialisé avec les observations aéroportées moyennes et les conditions physico-chimiques de la haute troposphère d'Afrique de l'Ouest pendant la SOP2-a2 à 13°N et à 12 km d'altitude, qui est l'altitude moyenne des vols de sortie des MCS. Les paramètres météorologiques sont les moyennes de celles observées au cours des vols du Falcon-20 pendant la SOP2-a2. Température et humidité relative sont fixées à 223 K et 70%, respectivement. Les constantes de photolyse sont calculées avec le module externe TUV (Madronich et Flocke, 1998). Huit scénarii ont été considérés. Dans chaque scénario, les rapports de mélange initiaux des espèces exclues sont mis à zéro dans la haute troposphère convective (Tableau 4).

Tableau 4 : Différents scénarii mis en place pour les simulations 0D. Dans chaque scénario, les rapports de mélange initiaux des espèces exclues sont mis à zéro dans l'UT convective.

Scenario	Description	Objectif
<i>Base run</i>	Toutes les espèces	Simulation de référence
<i>Only CH₂O</i>	Injection directe de formaldéhyde sauf VOC	Effet du transport convectif direct de formaldéhyde
<i>Only CH₂O precursors</i>	Injection directe des COV sauf formaldéhyde	Importance de la formation de formaldéhyde secondaire dans le panache
<i>No precursors</i>	Pas d'injection directe de formaldéhyde et de précurseurs (isoprène, isoprène et méthane et COV oxygénés)	Test de l'importance relative du formaldéhyde injecté directement et de ses précurseurs dans la production de formaldéhyde et de photooxydants dans le panache convectif
<i>Low and high NOx</i>	200 ppb et 800 ppb	Rôle des NOx injectés sur le rôle de production de formaldéhyde et de photooxydants dans le panache
<i>Low and high VOC</i>	$\beta = 0.2$ ou $\beta = 0.8$	Rôle des NOx injectés sur le rôle de production de formaldéhyde et de photooxydants dans le panache

La comparaison des différents scénarii pour le formaldéhyde montre que 60% de ce dernier est d'origine anthropique secondaire et que, finalement, le formaldéhyde directement transporté par la convection n'impacte pas la production d'ozone et d'HOx dans la haute troposphère convective. Ces résultats spécifiques sont à consulter dans l'article Borbon et al., 2012.

La Figure 30 reporte l'évolution des concentrations d'ozone simulées. Les concentrations d'ozone varient avec les niveaux initiaux de NO_x (Figure 30a) qui caractérise un régime limité en NO_x. Plus les niveaux de NO_x sont élevés et plus la production d'ozone est rapide, surtout pendant les 20 premières heures de la simulation. Après une journée, l'ozone atteint son état photo-stationnaire. Inversement, la production d'ozone n'est pas sensible aux charges initiales de COV (Figure 30b). Finalement, la chimie du panache convectif en terme de production d'ozone n'est efficace que pendant les 20 premières heures après la convection compte tenu du taux de dilution élevé.

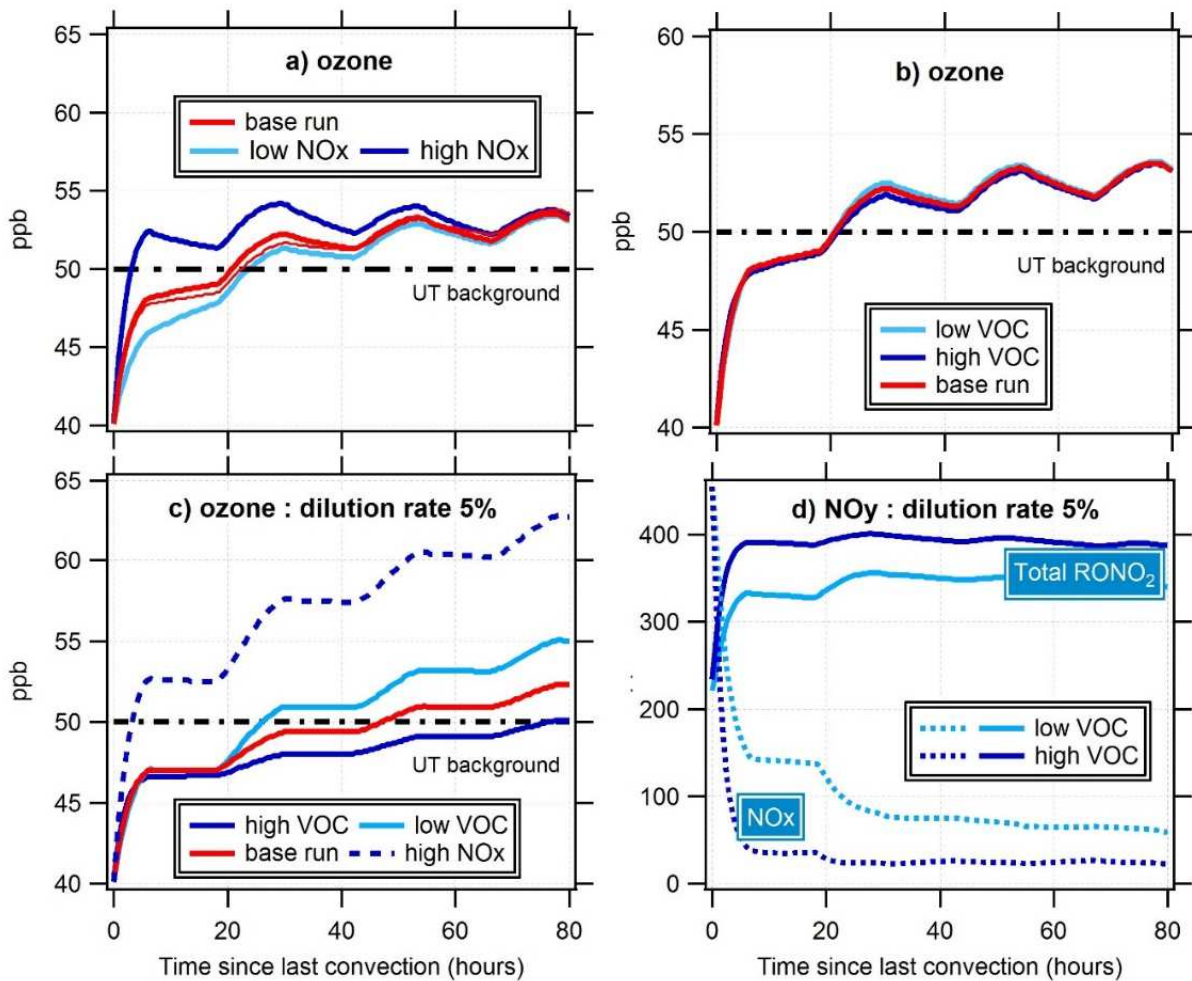


Figure 30 : Evolution temporelle de l'ozone et des NO_y simulés dans le panache convectif de l'Afrique de l'Ouest selon différents scénarii (a) NO_x, (b) COV, (c) taux de dilution and (d) COV à faible taux de dilution (5%).

L'effet d'un taux de dilution inférieur sur la production d'ozone est représenté aux figures 30c et 30d. À faible taux de dilution (5%), la production d'ozone est maintenue tout au long des 3 jours et varie considérablement avec les niveaux de NO_x tel qu'observé sur la figure 30c. Bien que la production d'ozone soit limitée en NO_x, les charges de COV modulent également sa production après une journée (Figure 30c). De manière surprenante, l'ozone à bas COV est supérieur à l'ozone à haut COV à la fin de la simulation (+ 11%).

Dans le scénario à bas-COV, le taux de production d'ozone est trois fois plus élevé que dans le scénario à haut-COV. L'évolution temporelle des concentrations en NO_y pour les scénarios à bas COV et haut COV est reportée sur la figure 30d. La simulation montre que l'augmentation des charges en COV initiales conduit à une production plus élevée de nitrates organiques et de composés analogues au PAN. Cette production augmentée de ces réservoirs d'azote réduit la quantité de NO_x disponible. La production d'ozone étant limitée en NO_x dans l'UT, l'augmentation de la quantité de COV injectée conduit finalement à une diminution du taux de production d'ozone.

Il ressort de ces simulations que le taux de dilution contrôle l'importance de la production d'ozone sous le vent du nuage convectif. À un taux de dilution élevé (à partir de 75%.jour⁻¹), la production d'ozone sous le vent est inefficace. Cependant, à taux de dilution plus faible, la production d'ozone est alors sensible à la charge en précurseurs gazeux. Alors que la production d'ozone est limitée en NO_x, il est également essentiel d'estimer avec précision les quantités de précurseurs comme les COV injectés dans la haute troposphère et en particulier l'isoprène réactif, qui devrait être abondamment dans les régions tropicales. En effet, l'étude d'Emmerson et Evans (2009) avait montré que l'impact de l'isoprène sur la production d'ozone peut varier considérablement en fonction du traitement des nitrates d'isoprène dans le modèle chimique, selon que ces derniers agissent comme puit ou réservoir pour les NO_x.

C3.2. Rôle des COV/IVOC sur la formation d'AOS

Si les composés organiques mono-aromatiques et les composés d'origine biogénique (isoprène, terpènes) ont été traditionnellement considérés comme les principaux précurseurs d'AOS, les composés organiques de plus faible volatilité sont aujourd'hui pointés comme des précurseurs qu'il devient nécessaire de considérer. Pour une concentration ambiante de l'aérosol organique C(OA) égale à C*, et une phase organique unique parfaitement mélangée, la théorie de répartition prédit un partage égal d'un composé entre phase gazeuse et particulaire. Ainsi pour des conditions ambiantes (C(OA) entre un et quelques dizaines de µg.m⁻³, les IVOC se trouvent majoritairement en phase gazeuse. En revanche, les SVOC, avec des valeurs de C* comprises entre 10⁻² et 10² µgm⁻³ se trouvent bien mélangés entre phase gazeuse et phase particulaire. Les expériences en chambre de simulation ont notamment montré que les rendements de formation de l'AOS des alcanes de 12 à 16 atomes de carbone étaient jusqu'à 7 supérieurs à ceux des composés mono-aromatiques traditionnellement considérés. Cependant ces travaux ne considèrent généralement qu'un composé individuel (Lim and Ziemann, 2009a ; Lim and Ziemann, 2009b ; Presto et al., 2010) dans des conditions souvent peu représentatives des conditions ambiantes (concentration en aérosol organique et en NO_x notamment) ou encore une source unique (Robinson et al., 2007 ; de Gouw et al., 2011 ; Li et al., 2013). Se pose donc la question de l'impact de ces espèces et de leur importance relative par rapport aux autres précurseurs comme les composés mono-aromatiques en zone urbaine où les sources sont multiples et présentes en mélange.

Dans le cadre du programme MEGAPOLI et de la thèse de Warda Aït-Helal (2009-2013), nous nous sommes intéressés au rôle des IVOC dans la formation de l'PAOS à partir de leur mesure dans la mégapole parisienne. Le Tableau 5 reporte les moyennes des valeurs de concentrations relevées au site périurbain du SIRTÀ pendant la campagne MEGAPOLI de juillet 2010. Les mesures renseignaient pour la première fois les concentrations en IVOC (C12-C16) dans une mégapole européenne.

Tableau 5 : Concentrations moyennes saisonnières et écarts-types de quelques COV/IVOC représentatifs mesurés au site périurbain du SIRTÀ. Les IVOC sont indiqués en rouge.

Composé	Été (ppt)		Hiver (ppt)	
	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
i-butane	250	140	460	282
n-butane	377	393	963	588
i-pentane	334	354	416	213
n-pentane	193	138	nd	-
Nonane	14	13	18	13
Décane	24	22	24	19
Undécane	19	16	16	11
Dodécane	22	21	7	4
Tridécane	13	12	2	1
Tetradécane	27	23	2	2
Pentadécane	23	18	4	2
Hexadécane	22	19	nd	-
Toluène	207	179	321	216
Benzène	NM	-	316	155
Éthylbenzène	37	31	60	39
m,p-xylènes	80	76	150	109
o-xylène	40	31	53	39
α-pinène	48	45	20	52
β-pinène	10	6	nd	-
Formaldéhyde	1 607	1 031	5 984	1 892
Acétaldéhyde	621	283	1 199	528
Acétone	1 344	480	1 705	677
Propanal	85	42	247	125
Méthylvinylcétone (MVK)	290	273	54	108

NM. Non mesuré; nd. non détecté

Les IVOC ont des concentrations plus faibles que les hydrocarbures anthropiques, entre 10 et 30 ppt. Contrairement aux hydrocarbures volatils anthropiques (aromatiques, alcanes légers (C₄-C₆)), les IVOC montre une variabilité saisonnière marquée par de plus fortes concentrations en été (13-27 ppt) qu'en hiver (<5 ppt). Des mesures saisonnières en milieux urbain et périurbain d'IVOC en phase particulaire ont fait état d'une variabilité inversée à celle observée au SIRTÀ dans la phase gazeuse, à savoir des teneurs en IVOC plus importantes l'hiver (Kadowaki et al., 1994 ; Guo et al., 2009). Si la théorie prévoit en effet une diminution de leurs pressions de vapeur saturante en hiver et, par conséquent, de leur volatilité, le calcul des coefficients de partition en été et hiver ne révèle pas de

différences significatives (Pankow et al., 1994). Des modifications dans leurs sources semblent plus probables.

Pour estimer la contribution des COV anthropiques et en IVOC à la formation d'AOS, nous avons adopté la méthode développée par de Gouw (2005) qui consiste à comparer les quantités d'AOS observées à celles estimées, par rapport à un traceur passif, le CO. Cela revient à déterminer les termes $(\Delta\text{AOS}/\Delta\text{CO})_{\text{observé}}$ et $(\Delta\text{AOS}/\Delta\text{CO})_{\text{estimé}}$. Il s'agit de quantifier dans un premier temps les sources primaires et secondaires de la Matière Organique Particulaire (MOP) mesurée, formalisé sur la Figure 31. Cela passe par (1) la détermination du rapport à l'émission de l'aérosol organique primaire relatif au CO ($\Delta\text{AOP}/\Delta\text{CO}$) (2) la détermination du rapport de matière organique particulaire totale relative au CO sur l'ensemble de la campagne ($\Delta\text{MOP}/\Delta\text{CO}$). Ces deux rapports formalisés par des droites correspondent aux limites minimales et maximales du degré de vieillissement photochimique de la masse d'air via le proxy O_3/CO . La différence entre les deux termes n'est autre que l'AOS secondaire formé $(\Delta\text{AOS}/\Delta\text{CO})_{\text{observé}}$ avec une valeur de $80,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppmv}_{\text{CO}}^{-1}$.

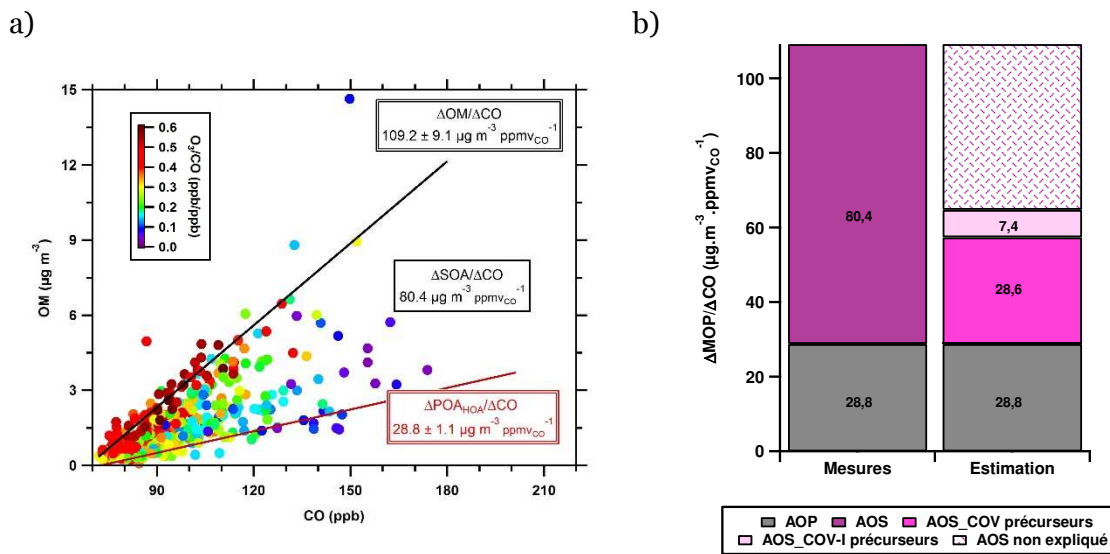


Figure 31 : a : Distribution des concentrations de la Matière Organique Particulaire (MOP) en fonction des concentrations en CO durant la campagne MEGAPOLI été. b. Distribution de la MOP selon les sources primaire (AOP) et secondaire (AOS). b : Comparaison entre l'AOS observé et l'AOS estimé à partir des COV (AOS_COV précurseurs) et des COV-I (AOS_COV-I précurseurs) au SIRTa durant la campagne MEGAPOLI été.

En parallèle, le terme $(\Delta\text{AOS}/\Delta\text{CO})_{\text{estimé}}$ est déterminé à partir des rapports à l'émission COV/CO déduits de mesures en champ proche et pondérés par leur rendement de formation d'AOS (Y) (cf. chapitre A). Les rapports à l'émission et les rendements de formation d'AOS sont reportés sur la Figure 32. Les composés abondamment émis comme les aromatiques ont des rendements Y faibles, et inversement. A noter le rôle important des composés aromatiques présentant des niveaux significatifs avec des potentiels de

formations importants. Les IVOC contribuent significativement à la formation secondaire d'AOS en dépit de rapports à l'émission faible (Figure 32).

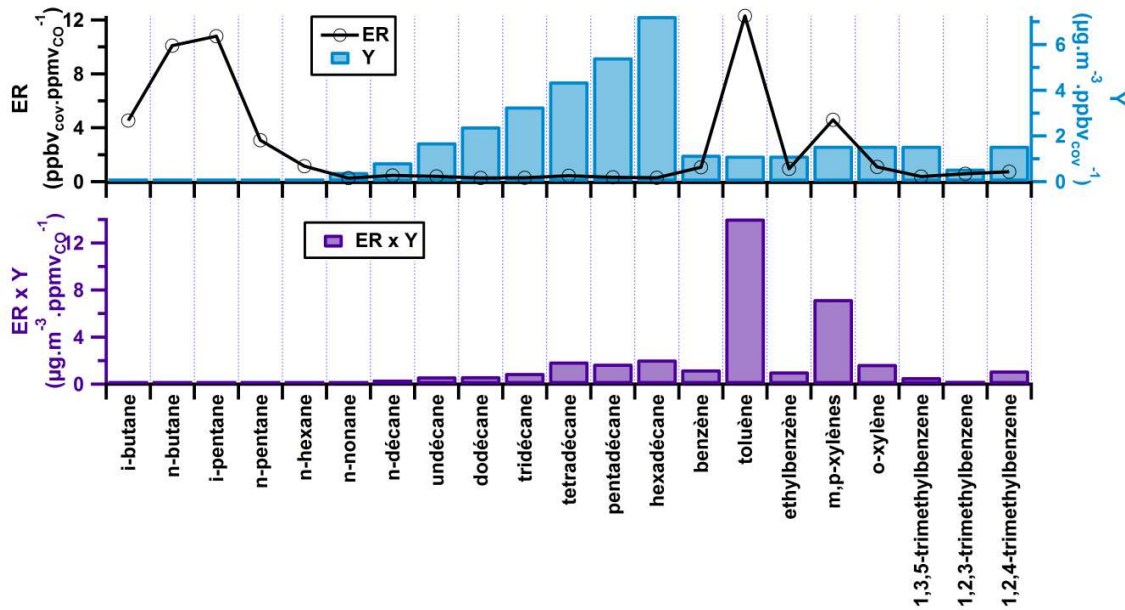


Figure 32 : Rapports à l'émission et rendement de formation d'AOS (haut) des espèces gazeuses mesurées au SIRTA et leur produit (bas).

Les deux rapports d'AOS alors déterminés sont ensuite comparés ($\Delta\text{AOS}/\Delta\text{CO}$)_{observé}. D'après les estimations (Figure 31), 35,6% (28,6 μg_{AOS}-μg_{CO}⁻¹) de l'AOS formé au SIRTA est le résultat de l'oxydation des COV anthropiques (composés aromatiques, alcanes C₄-C₆ et C₉-C₁₁). Les IVOC sont à eux seuls responsables de 9,2% de la production d'AOS. Du dodécane à l'hexadécane, ce sont cinq espèces qui seraient responsables de près du dixième (9,2%) de la production d'AOS en zone périurbaine de l'agglomération parisienne.

Cette approche s'appuie sur un certain nombre d'hypothèses (pas de prise en compte des COV biogéniques, représentativité des Y_{SOA} et notamment leur dépendance aux concentrations en NO_x et CO_A, représentativité des rapports à l'émission pour les IVOC, chimie homogène seule). Des résultats équivalents ont été trouvés par Freney et al. (2014) dans le panache parisien à partir des observations aéroportées. Nos résultats sont par ailleurs cohérents avec les résultats des simulations par le modèle de chimie-transport CHIMERE (Zhang et al., 2013). Si nos résultats montrent l'importance des IVOC, elle reste une sous-estimation de la part des IVOC. Cependant ces travaux ne considèrent qu'une partie de la masse des IVOC, par ailleurs constituée d'une fraction organique significative mais non résolue par les techniques chromatographiques traditionnelles d'analyse (Schauer et al., 2002). Une étude plus récente (Zhao et al., 2014), qui a réussi à quantifier la totalité de la masse organique de volatilité intermédiaire par un traitement du signal chromatographique ad-hoc, a ainsi montré que cette fraction pouvait expliquer jusqu'à 30%

de l'AOS formé dans le panache de Los Angeles, soit 5 fois plus que les composés mono-aromatiques. Enfin, notre étude exclut les précurseurs biogéniques. Or Zhang et al. 2012 ont mis en évidence l'importance de l'AOS d'origine biogénique qui est transporté depuis le Sud de la France et l'Espagne par les masses d'air "océaniques polluées". Ils ont estimé que 60% de l'AOS lors de ces épisodes étaient d'origine biogénique.

C.4. Conclusion sur le devenir du carbone organique gazeux

A partir des observations issues de différentes plateformes au sol et aéroportée, le devenir et l'impact du carbone organique ont été abordés en couplant différentes approches à la fois expérimentales (développement de modèle expérimentaux, utilisation de métriques de réactivité) et numériques (modèle de boîte a priori et a posteriori). Les zones sources (mégapole parisienne) et de transport (bassin méditerranéen et Afrique de l'Ouest) ont été explorées. Pour le carbone organique secondaire, une étude exploratoire a montré la complexité du mélange des COV secondaires produits dans les panaches qui met en jeu une multitude d'espèces fonctionnalisées et qu'identifier des espèces candidates pour tracer l'évolution chimique du panache pouvait s'avérer délicate.

Pour la mégapole parisienne, nos études ont permis de décrire la composition en IVOC et quantifié leur contribution à la formation de l'AOS. Malgré leurs émissions plus faibles en comparaison aux COV, leur rôle sur la formation de l'AOS a été confirmé et relayé depuis par de nombreuses études, principalement en Amérique du Nord (voir les travaux de Zhao et al.). Des études similaires étendues à l'ensemble des IVOC doivent être conduites en Europe où, notamment, la diésélisation du parc automobile roulant laisse penser que l'importance de ces composés devrait être encore plus significative. Ces mesures plus systématiques devraient permettre à la fois d'identifier et de quantifier leurs sources et de mieux contraindre leur prise en compte dans les modèles de qualité de l'air.

Pour le bassin méditerranéen, nous avons établi un bilan des sources primaires et secondaires contribuant aux teneurs en formaldéhyde sur le bassin ouest. Ces travaux suggèrent que les sources anthropiques dominent la formation du formaldéhyde secondaire.

Pour l'Afrique de l'Ouest, nous avons d'une part montré et caractérisé l'efficacité de transport de la convection nuageuse profonde pour les COV réactifs avec un éclairage particulier sur le formaldéhyde (temps de transport, efficacité de piégeage). Pour ce dernier, 60% de son origine dans la haute troposphère tropicale est d'origine anthropique secondaire ; le formaldéhyde directement transporté par la convection n'impacte pas la production d'ozone et d'HOx dans la haute troposphère convective. Nous avons d'autre part montré que la production d'ozone n'était pas seulement sensible à la charge en précurseurs gazeux transportés par la convection (COV et NOx) mais au taux de dilution. Enfin, nous avons pointé le rôle critique que les nitrates organiques (et nitrates organiques d'isoprène en particulier) pouvaient jouer dans la haute troposphère et de la nécessité de

progresser sur le traitement de leur devenir dans les modèles pour bien appréhender le rôle de la convection profonde des régions tropicales sur la chimie de la haute troposphère.

D/ Perspectives

D1. Préambule

Depuis ma mobilité au LaMP en septembre 2015, je suis membre de l'équipe PCB (Processus Chimiques et Biologiques dans l'atmosphère nuageuse), animée par Laurent Deguillaume (Physicien CNAP). J'apporte mes compétences en métrologie des composés gazeux traces, en particulier des COV oxygénés, et, plus généralement, sur les sources et la réactivité du carbone organique gazeux. Si je souhaite continuer de porter mes travaux sur les sources du carbone organique gazeux, je m'intéresse désormais à son devenir multiphasique, dans l'atmosphère nuageuse, à partir de son observation in situ.

Aborder les sources et le devenir multiphasique du carbone organique implique d'une part d'accéder à la spéciation d'un plus large spectre que celui des composés hydrocarbonés seuls. Nos travaux précédents révèlent notamment la dominance de la fraction oxygénée dans la composition du carbone organique gazeux que ce soit en atmosphère urbaine (Paris) ou de fond (Cap Corse) (Figure 33). La similitude des profils entre l'été et l'hiver à Paris impliquent aussi pour ces composés une origine primaire. Les travaux très récents de Karl et al. (Karl et al., 2018) qui démontrent des flux urbains d'un large pool de COV oxygénés bien plus importants que ceux suggérés par les inventaires corroborent nos observations. Enfin ces composés, polaires et donc solubles, peuvent aisément incorporés dans la phase aqueuse du nuage (van Pinxteren et al., 2005).

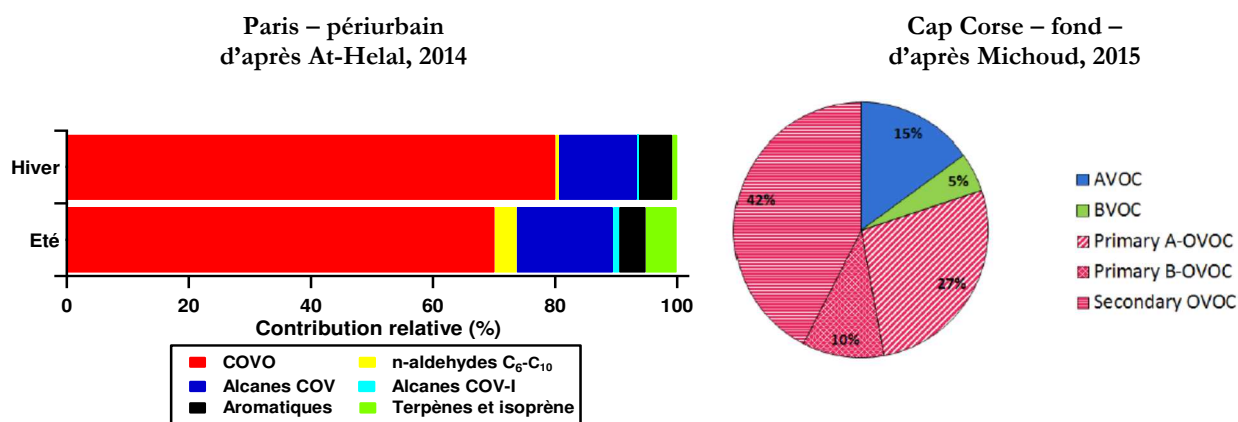


Figure 33 : Composition du carbone organique gazeux à partir des observations périurbaines et de fond des programmes MEGAPOLI et ChArMEX, respectivement.

Le devenir du carbone organique est d'autre part souvent analysé en atmosphère claire. Pourtant les nuages, mais aussi les brouillards qui se développent fréquemment, couvrent à eux seuls 70% de la surface terrestre. Ils peuvent modifier le bilan en composés gazeux traces et en aérosols au sens large via différents processus physico-chimiques qui incluent : le piégeage des composés solubles dans la phase liquide par transfert de masse, (2) l'activation de certains aérosols en gouttelettes, la fraction solubles de ceux-ci se

dissolvant dans la gouttelette, (3) les transformations par voies chimique et biologique de ces composés, (4) la redistribution de ces composés entre les différentes phases lorsque le nuage s'évapore, (5) le dépôt humide qui représente un puits net pour les gaz et les aérosols (Ervens, 2015). Leur oxydation conduit à des composés moins volatils dont potentiellement des oligomères qui sont des composants de l'AOS. De plus, 90% des nuages se dissipent en conduisant à l'évaporation des espèces les plus volatiles et à la condensation des espèces les moins volatiles. Mais les résultats de terrain sont contrastés. Si certaines études concluent à la formation importante d'AOS via les processus en phase aqueuse (aqSOA d'après Ervens et al., 2011), d'autres ne voient pas de changement notable entre les quantités d'AO résiduel et interstitiel (Shrivastava et al., 2011). Finalement, ces résultats reflètent la méconnaissance des processus et, de fait, l'incapacité des modèles, en particulier 3D, à les représenter. Ceci a amené très récemment la communauté internationale travaillant sur ce sujet à réfléchir collectivement à la mise en œuvre d'exercices d'intercomparaison des modèles et de campagnes dédiées pour combler ces lacunes (Lance et al., 2017). Si des campagnes dédiées (e.g. HCCT au Mont Schmucke) et des mesures systématiques par les stations pérennes comme celle de l'observatoire au sommet du puy de Dôme ont permis une caractérisation détaillée de la composition chimique du nuage, il reste encore à progresser sur cette caractérisation notamment pour les COVO. Ces processus sont attendus pour affecter les interactions aérosol-nuages en modifiant notamment les propriétés CCN des aérosols. C'est une des grandes incertitudes de l'estimation du forçage radiatif selon le dernier rapport du GIEC (IPPC, 2013). Dans ce contexte, je souhaite davantage m'investir sur cette thématique en y apportant la composante observationnelle.

Aborder les sources et le devenir de la matière organique implique enfin des développements méthodologiques non seulement expérimentaux mais aussi numériques. Ces développements sont décrits en section D4. Si mes travaux impliqueront le déploiement de nouvelles mesures sur le terrain, je continuerai d'apporter une attention particulière à la ré-analyse et à l'analyse croisée de bases de données existantes pour répondre à mes problématiques scientifiques. A ce titre, je citerai deux exemples de travaux de ré-analyse récents.

- Les travaux de postdoctorat de Thérèse Salameh (2015-2016) sur l'élucidation des raisons de l'enrichissement en composés mono-aromatiques de la mégapole parisienne (Salameh et al., 2019). En collaboration étroite avec AIRPARIF, Thérèse a combiné des observations long-terme multi-sites, multi-espèces et multi-saisons des COV dont les composés mono-aromatiques et établi un modèle de prédiction de la composition de la fraction évaporative de l'essence afin d'évaluer le rôle des émissions des motorisations 2-roues sur cet enrichissement (cf. chapitre B).
- Les travaux de doctorat, en cours, de Bayetoulaye Thera (2017-2020) sur les sources et le devenir du carbone organique gazeux en région source et de transport. Bayetoulaye travaille notamment sur l'analyse comparée de la réactivité et de son évolution des panaches urbains explorés au cours de campagnes aéroportées des programmes MEGAPOLI, ChArMEx et DACCIIWA par la mise en place de différentes métriques chimiques.

D2. Sources du carbone organique gazeux

Mes travaux sur les sources de COV s'inscriront dans la continuité des activités que j'ai engagées et présentées au chapitre B.

Il s'agira d'abord d'étendre à d'autres régions urbanisées ou à d'autres sources d'intérêt. Compte tenu des enjeux autour des émissions des pays émergents ou en développement (cf. chapitre B pour la Méditerranée de l'Est), je continuerai de privilégier ces régions. L'initiative TRANSEMED se poursuivra d'une part avec la mégapole du Caire comme prochaine cible à l'horizon 2019-2020 (projet POLCAIR). Une thèse que je co-encadre avec Mossad El Metwally de l'Université de Port Saïd en Egypte a commencé en février 2018 dans ce cadre (Mohamed Boraïy). Elle porte sur l'étude de la composition, de la variabilité et des sources de la pollution dans la mégapole du Caire à des fins d'estimation de leur impact sanitaire. D'autre part, mon attention se tournera vers les émissions anthropiques des COV des régions subtropicales pour lesquelles une sous-estimation par les inventaires globaux est attendue comme l'ont révélé nos travaux récents dans le cadre du programme international DACCIWA en Afrique de l'Ouest (Dominutti et al., 2018). Dans ce cadre, je souhaite en parallèle renforcer les liens avec la communauté des développeurs des inventaires et favoriser la quantification des émissions des COV, sans se limiter à leur seule évaluation. L'ensemble de ce travail sur l'évaluation des inventaires d'émission à partir d'observations nous amène à nous intégrer davantage dans la communauté GEIA (Global Emissions Initiative) qui a pour but de faire le lien entre les sciences environnementales et les politiques en regroupant les expertises, les données et les outils pour communiquer les meilleures informations possibles sur les émissions

Ces observations devront permettre d'étendre aussi le spectre des composés mesurés à des espèces dont l'importance n'est plus à démontrer : COV oxygénés et IVOC/SVOC. Pour les premiers, le nouvel ensemble PTR-TOF-MS (Spectromètre de Masse à Transfert de Proton à Temps de Vol) et les développements réalisés avec AEROVOCC (cf. D4.1 et D4.2) seront profitables à cela. Pour la fraction de faible volatilité, j'envisage d'abord une ré-analyse des chromatogrammes des échantillons de COV collectés pendant la campagne MEGAPOLI à Paris en collaboration avec Stéphane Sauvage des Mines de Douai. Le principe de quantification des concentrations des IVOC et la détermination de leur distribution en volatilité se basera sur Zhao et al. (2014). L'analyse des cartouches d'absorbants en GC-MS délivre un chromatogramme qui n'est autre qu'une trace, en fonction du temps, de la réponse du détecteur (exprimé en courant ionique totale ou TIC) à la présence des IVOC. Si un grand nombre de pics individuels sont détectés et spéciés, le TIC apparaît également sous forme d'un large épaulement de composés co-élués, qui ne peuvent être séparés et quantifiés individuellement, et souvent regroupés sous le terme UCM (Unresolved Complex Mixture) comme illustré sur la Figure 34. Il s'agira donc (1) de regrouper les IVOC par classe de volatilité à partir du temps de rétention des n-alcanes, pris comme référence, leur temps de rétention étant proportionnel à leur concentration de saturation C^* , elle-même proportionnelle au nombre

de carbones, pour un même protocole d'analyse (2) de quantifier la masse d'IVOC totale (spéciés + UCM) par classe de volatilité.

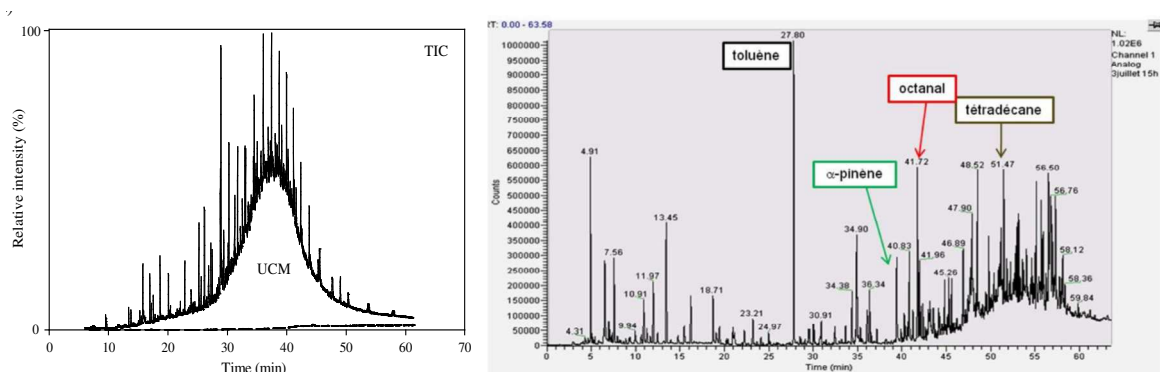


Figure 34: Exemples de chromatogramme a) théorique représentant les pics chromatographiques et la fraction UCM (bosse) b) ambiant issu de l'analyse d'un échantillon collecté durant MEGAPOLI (été 2010) suggérant la présence de différents COV et IVOC et de la fraction UCM après 40 min d'analyse (Ait-Helal, 2014)

J'envisage par ailleurs une ouverture vers les composés terpénoïdes (isoprène et monoterpènes) et leur interaction avec l'environnement urbain (cf. D2.2).

Enfin, les travaux récents de Mac Donald et al. (2018) ont montré l'importance des secteurs d'activités du tertiaire comme principaux contributeurs aux émissions de COV. Parmi ces activités, le chauffage domestique est au premier plan. Des études récentes ont montré qu'une fraction significative (1-37%) des COV émis par la combustion de feux de biomasse était de nature semi volatile/volatile intermédiaire (Shrivastava et al., 2017). Selon les inventaires, la combustion résidentiel est la principale source d'OA à l'échelle de l'Europe (van der Gon et al., 2015). Au niveau local, des mesures dans le centre ville de Clermont Ferrand, ont montré que 30% des PM_{2.5} s'expliquaient par les émissions de feux de biomasse (communication personnelles A. Colomb, E. Freney). L'IUT de Génie Thermique de Montluçon dispose d'un ensemble de chaudière domestiques (fioul, gaz, bois) qui sont celles des ménages en France. Ce dispositif pourra être utilisé afin de caractériser les émissions du carbone organique à la fois gazeux et particulaires. Des premiers échanges ont déjà eu lieu avec Christophe Verhaege, enseignant-chercheur à l'IUT de Montluçon. Il est à noter que les profils qui seront déterminées fourniront des signatures de sources qui seront des paramètres précieux en appui à l'interprétation d'approches de type PMF décrites au chapitre B.

Je précise dans les deux parties suivantes deux de ces éléments prospectifs.

D2.1. Extension aux régions subtropicales

Au cours de l'année 2016, dans le cadre du programme DACCIWA, des échantillons de COV ont été collectés sur tubes d'adsorbants en champ proche des principales sources d'émission anthropiques en présence et représentative de l'Afrique de l'Ouest : échappement des véhicules, feux domestiques, fabrication de charbon, brûlage des déchets. Les mesures réalisées ont permis d'établir pour ces catégories de source les facteurs à l'émission des COV mais aussi d'autres polluants selon la méthode décrite dans (Keita et al., 2018). Les facteurs à l'émission de 56 COV ont été utilisés pour dériver un rapport à l'émission $\Delta\text{COV}/\Delta\text{CO}$ incluant des terpènes, des IVOC (C11–C16 n-alcanes), des cétones and des composés carbonylés pour l'ensemble des catégories de sources. Les espèces ont été regroupées en suivant la classification de l'initiative GEIA (Huang et al., 2017). Ces rapports à l'émissions sont ensuite pondérés des métriques de réactivité (Figure 35).

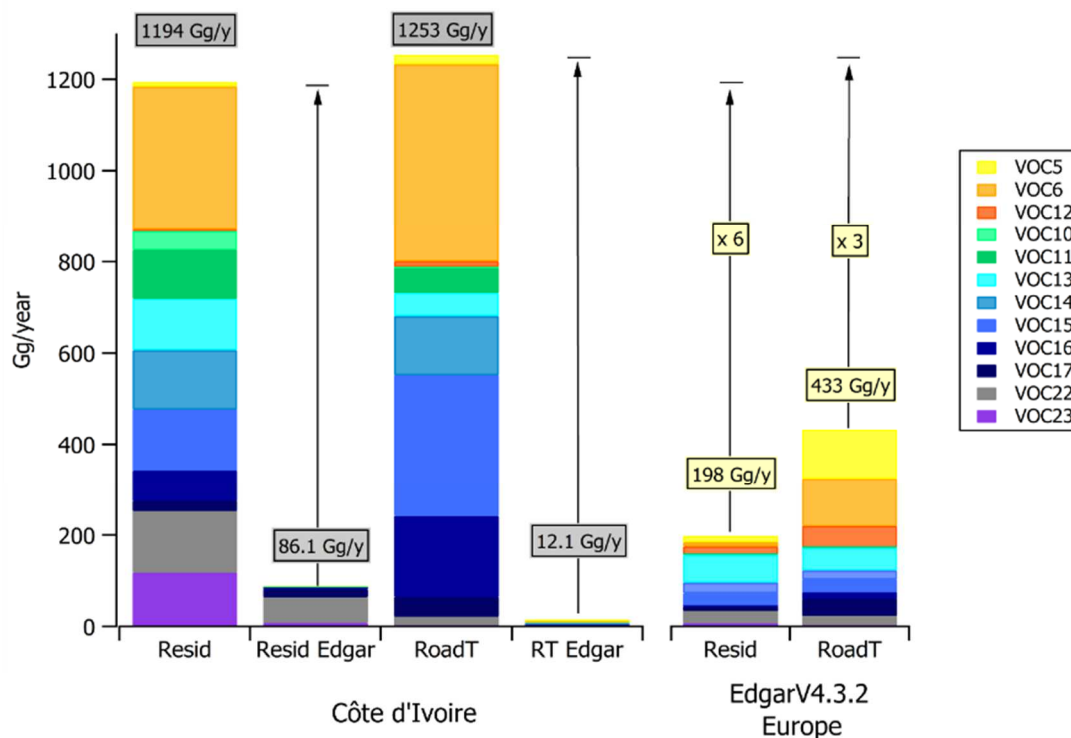


Figure 35 : Emissions et composition des COV pour les secteurs des transports et résidentiel à partir des observations (Keita et al., 2018) et comparées à l'inventaire Edgar v4.3.2 (Huang et al.; 2017) pour le même domaine et l'Europe. Année de référence : 2012. Crédit : P. Dominutti (ACPD, décembre 2018).

On constate d'une part la très large sous-estimation par les inventaires globaux de référence des émissions des COV des secteurs transport et résidentiel à hauteur de deux ordres de grandeur. Avec notre nouvelle estimation, les émissions pour la Côte d'Ivoire seule sont d'autre part très supérieures à celle de l'Europe d'un facteur 3 à 6 selon le secteur. Ce constat démontre l'inadéquation des inventaires globaux au domaine d'étude et la

nécessité de prendre en compte les émissions par la construction d'inventaires régionaux spécifiques. Il montre aussi la part tout aussi importante entre le secteur résidentiel et celui des transports. Enfin ces mesures ont permis d'accéder à la spéciation des IVOC (C12-C16 – VOC6). Si cette spéciation reste partielle, elle montre l'importance de ces espèces en proportion relative (30% des émissions) jusque-là non prise en compte dans les inventaires.

Sur cette base je souhaite poursuivre cet effort déjà engagé en déployant la stratégie déjà mise en place pendant DACCIWA à d'autres environnements urbains. Les collaborations récemment établies offrent des perspectives intéressantes :

- Le Brésil, avec la mégapole de São Paulo en particulier, présente un contexte unique au monde avec la consommation massive de bioéthanol et l'explosion du nombre de véhicule hybrides. De nombreux travaux ont analysé les effets de ce bio-carburant, sur les concentrations des composés carbonylés et d'autres COV dans l'atmosphère de São Paulo (Nogueira et al., 2014, 2017 ; Dominutti et al 2016).
- Le Vietnam, et la ville d'Hanoi en particulier, est classé comme un des pays émergents les plus pollués du monde (Environmental Performance Index, Yale University, 2018). Les principales sources de pollution au Vietnam comprennent les feux de biomasse pour les usages domestiques (cuisine et chauffage), combustion des déchets, procédés industriels et transport routier dont les véhicules 2-roues. Un programme « A Two City study of Air Quality in Vietnam piloté par l'Université de York (Dr D. Oram) prévoit le déploiement de campagnes de terrain intensives pendant 4 semaines pour caractériser les sources d'émission en mars 2019.

D2.2. Les composés terpénoïdes en zone urbaine

Les composés terpénoïdes (isoprène et monoterpènes) sont très réactifs (temps de résidence atmosphérique de l'ordre de l'heure ou inférieur) et reconnus pour être des précurseurs de polluants secondaires comme l'ozone troposphérique et l'AOS. Des études plus récentes (Kirkby et al., 2016 ; Rose et al., 2018) en chambre de simulation et ambiantes montrent par ailleurs le rôle des produits d'oxydations très faiblement volatils des monoterpènes ou HOM (Highly Oxidized Molecules) dans les processus de nucléation. Depuis le travail séminal de Chameides et al. (1988) à Atlanta, il est maintenant reconnu que ces composés ont aussi un impact sur la pollution photochimique et la production régionale d'ozone en zone urbaine. Des travaux plus récents autour de l'origine de l'AOS mettent en avant l'interaction complexe entre les émissions anthropiques et biogéniques qui favorise la formation de l'AOS (Sartelet et al., 2012). A partir de la caractérisation moléculaire de la composition de l'OA Zhang et al. (2018) estime que l'oxydation des monoterpènes explique 50% de la masse d'AOS dans la région anthropisée du Sud Est des Etats-Unis et que cette dernière augmente avec les NOx.

Par ailleurs, nos travaux précurseurs en 2001 (Borbon et al., 2001) avaient mis en évidence et quantifié l'origine anthropique de l'isoprène en zone urbaine. Cette dernière qui montrait une variabilité saisonnière marquée expliquait la totalité des concentrations en

isoprène en hiver et jusqu'à 30% de ses concentrations en été. Depuis, de nombreuses études en zones urbaines ont confirmé l'origine anthropique de l'isoprène et plus largement des autres composés terpénoïdes comme les monoterpènes. Pour ces derniers, une première mise en évidence a été reportée par (Hellén et al., 2012) à Helsinki, en région boréale. Nos observations collectées au cours des différentes campagnes passées confirmeraient ce constat.

Ainsi l'ubiquité des composés terpénoïdes en zone urbaine soulève deux grandes questions : celle de l'importance de leur fraction anthropique et celle de leur interaction avec les autres émissions anthropiques à l'origine de la formation de nouvelles particules ou d'AOS. Je souhaite dans le futur pouvoir aborder ces deux questions qui pourront selon les opportunités qui se présenteront être traitées conjointement ou de manière dissociée. Pour la deuxième, l'ensemble des observations collectées par la communauté française des COV dans différentes régions contrastées constitue une base de données pertinente pour y répondre depuis l'échelle locale, régionale voire globale. C'est l'objectif du projet DATAbASE en collaboration avec le LA, le LA, le LSCE et les AASQA AIRPARIF et ATMO SUD.

D3. Evolution et devenir des COV

Traiter le devenir et l'évolution du carbone organique est souvent indissociable de celle de ses sources. Comme indiqué plus haut, je poursuivrai les travaux engagés dans le cadre de la thèse de Bayetoulaye Thera (2017-2020) en région source et de transport. Il s'agira notamment de mettre en place des indicateurs diagnostiques de la réactivité en phase gazeuse des panaches continentaux (moyennes latitudes, Méditerranée et tropiques) afin de conduire une étude comparative de leur réactivité au regard de ses différents déterminants. Délibérément, je n'aborderai ici que le devenir multiphasique qui constitue une réelle inflexion dans ma recherche. Les observations conduites à l'observatoire du puy de Dôme (existantes et futures) participeront de cette prospective. J'aborde ici la science réalisée en étroite collaboration avec Laurent Deguillaume, Aurélie Colomb et Evelyn Freney chercheurs au LaMP dans le cadre de la thèse de Miao Wang (2016-2019). Les développements méthodologiques associés sont abordés ensuite (cf. § D4).

D3.1. Partition multiphasique

La caractérisation des échanges gaz-eau est complexe. Les mesures en phase aqueuse et gazeuse sont souvent découplées et le caractère événementiel du nuage rend difficile leur mise en œuvre sur le terrain. Par conséquent, la réactivité est souvent très étudiée en laboratoire, en conditions contrôlées. Enfin les transferts de phase dans les modèles comme CLEPS au LaMP ou encore CAPRAM considèrent des paramétrisations (Henry par exemple) (Herrmann et al., 2015). Etudes de laboratoire et modèles doivent être

confrontées à la réalité terrain. L'objectif est de décrire simultanément la composition des composés organiques dans les phases gazeuses et aqueuses au cours d'évènements nuageux observés au puy de Dôme. Avec Laurent Deguillaume, nous souhaitons confronter ces partitions théoriques à la réalité du terrain : les partitions seront comparées à celles estimées par le modèle CLEPS en suivant Rose et al. (2018). Cela nécessitera le développement de la chimie en phase aqueuse de certains composés non encore considérés dans CLEPS.

Le travail de thèse de Miao Wang en cours a déjà permis d'aborder la partition des COV entre l'air et l'eau du nuage par une approche intégrée et s'appuyant notamment sur l'analyse par SBSE (Solid Bar Sorbtive Extraction) des COV contenus dans l'eau du nuage (cf. § D4.1). La Figure 36 présente le facteur de répartition « q » expérimental de quelques composés q entre les phases aqueuses et gazeuse. Cette grandeur définit le rapport des concentrations des composés dans les phases aqueuse et gazeuse à l'équilibre de Henry. Elle montre une sursaturation très importante ($q > 1$) jusqu'à 3 ordres de grandeur de COV hydrophobes anthropiques et biogéniques, plutôt attendus pour être peu présents dans la phase aqueuse du nuage. Ces composés constitueraient un réservoir de réactivité non pris en compte actuellement par le modèle.

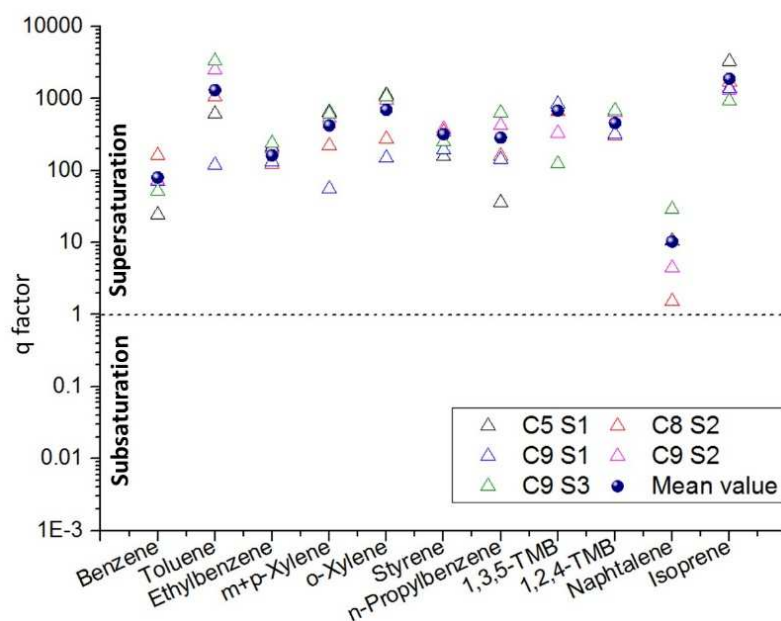


Figure 36 : Partition des composés hydrocarbonés entre air et eau du nuage. Crédit : M. Wang en préparation pour Atmos. Meas. Tech. (2019).

L'acquisition du nouvel ensemble PTR-TOF-MS, décrit en §D.4, permettra dans un futur proche une mesure rapide de la composition organique des phases gazeuses et condensées (particules et gouttelettes). Avec ce nouvel ensemble analytique, je souhaite conduire l'analyse de la composition organique de la phase aqueuse du nuage par espace de tête en fonction de différentes gammes de température, qui dans un premier temps sera consacrée aux molécules volatiles (C1-C4) qui sont celles actuellement intégrées au mécanisme chimique du modèle CLEPS.

D3.2. Rôle des processus en phase aqueuse sur la chimie atmosphérique

Dans le cadre des mesures à long terme conduites à l'observatoire du puy de Dôme, je souhaite d'une part exploiter les bases de données existante afin d'évaluer l'effet de la présence de nuages sur la composition chimique atmosphérique. Les composés inorganiques comme l'ozone seront inclus. Cette approche climatologique pourra être complétée par des mesures régulières rapides avec l'ensemble PTR-TOF-MS, ce qui permettra d'aborder le rôle des nuages sur la distribution multiphasique de la matière organique. Si des études ont par le passé montré que les nuages pouvaient avoir un impact sur l'ozone en phase gazeuse à travers la dissolution efficace du radical HOx (Lelieveld and Crutzen, 1991 ; Monod and Carlier, 1999), l'importance de cet effet demeure controversée et incertaine (Liang and Jacob, 1997). Une déplétion d'ozone de l'ordre de 30% a déjà été observée à l'altitude des cirrus tropicaux activé par la présence de particules de glace (Roumeau et al., 2000). La Figure 37 livre une illustration d'une série temporelle d'ozone depuis 2013 où une statistique de la présence de nuages a été réalisée à partir d'un traitement des images webcam à la station du puy de Dôme (collaboration JL Baray, LaMP). Il apparaît que les concentrations en ozone sont plus faibles en présence de nuage, en particulier en période estivale. Une analyse de l'ensemble des déterminants géophysiques devra être réalisée afin d'isoler les effets directs des effets indirects (e.g. rôle de nuages sur les vitesses de photolyse). Cette analyse pourra être couplée avec le modèle CLEPS.

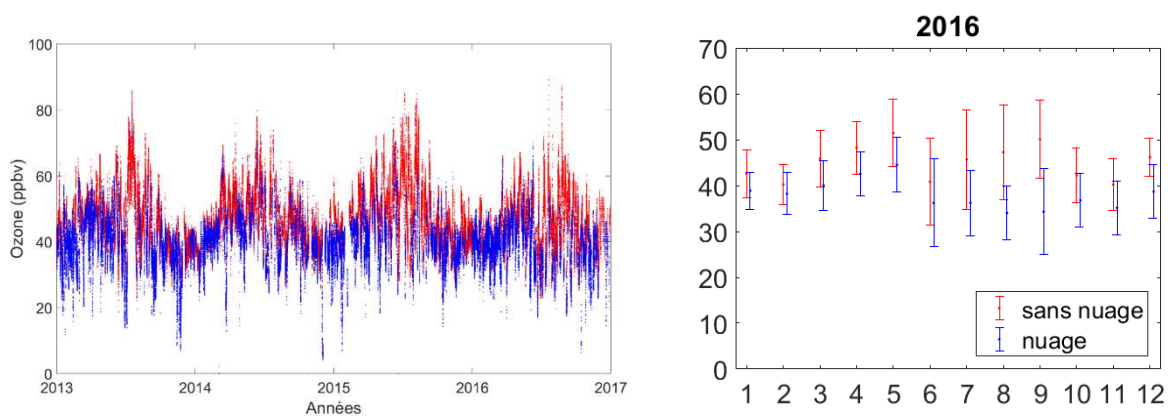


Figure 37 : Concentrations en ozone mesurées au sommet du puy de Dôme en atmosphère nuageuse (bleu) et en atmosphère claire (rouge) . séries temporelles entre 2013 et 2017 (gauche) et moyennes mensuelles pour l'année 2016 (droite).

Dans le cadre de l'ANR BIOMAIDO (BIO physico chemistry of aerosol at the MAIDO) (2018-2022 - coord. Maud Leriche, LA, Toulouse), nous souhaitons d'autre part traiter la question du rôle des processus de chimie en phase aqueuse sur la formation de l'AOS avec comme cible les régions tropicales humides et l'île de La Réunion comme domaine d'étude. Une campagne de terrain sera conduite en mars 2019. Il s'agira de

quantifier comment les caractéristiques de l'aérosol et de la composition de la phase gazeuse sont modifiées par les processus en phase aqueuse le long de la trajectoire de masses d'air en présence ou en l'absence de nuages.

D4. Nouveaux développements et modèle

D4.1. Court terme : développement instrumental de la mesure des COVO

Pour l'étude du devenir multiphasique des composés organiques, le développement d'un dispositif de mesure des COV/COVO a pour objectif de caractériser leur distribution multiphasique en atmosphère nuageuse (travaux de thèse de Miao Wang). Il s'articule autour de deux axes :

- La conception d'un dispositif de prélèvement AEROVOCC in-situ simultané des phases gazeuse et aqueuse pour les principaux COV/COVO
- Le développement des protocoles d'analyse de la composition en COV/COVO au laboratoire.

Pour le prélèvement, le support retenu sont les tubes d'adsorbants Tenax, très largement utilisés pour la mesure des COV, fiables et aisément déployables sur le terrain. Ces derniers sont ensuite analysés au laboratoire en chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse (chaîne GC-MS du LaMP/OPGC). Afin de préserver l'intégrité des tubes et d'en permettre un déploiement aisé et automatisé sur le terrain, nous avons conçu le nouveau préleveur AEROVOCC. Ce dernier doit permettre la mesure simultanée des principales familles de COV à la fois traceurs primaires et secondaires des émissions anthropiques et biogéniques. Pour ce faire, trois tubes seront simultanément déployés in situ et permettront le prélèvement complémentaire des hydrocarbures primaires et des COV oxygénés (carbonylés, acides et hydroxylés). Le but est d'intégrer trois systèmes indépendants capables de prélever sur les cartouches, à débit constant et automatiquement. L'ensemble sera autonome électriquement. Le préleveur est ainsi constitué de deux modules : un module de prélèvement constitué des tubes et placé sous cloche afin d'éviter toute entrée d'eau (nuage et/ou pluie) dans le système qui peut nuire au piégeage et à l'étape de pré-concentration à froid des échantillons en GC-MS, un module de contrôle placé dans une valise étanche (type Pélicase) et principalement constitué des trois pompes de prélèvements permettant de contrôler à débit constant les prélèvements.

Pour l'analyse des COVO, nous avons fait le choix d'une dérivatisation en amont ciblant les fonctions carbonylés, hydroxylés et carboxyliques et, pour l'extraction des composés de la phase aqueuse, la technique d'extraction par SBSE (Sorbative Bar Solid Extraction) très largement éprouvée pour les matrices liquides environnementales hors nuage (Kawaguchi et al 2004; Nakamura et al. 2004). Le support peut être ensuite analysé par thermo-désorption via la chaîne GC-MS. L'optimisation de l'extraction a été le principal

enjeu ici. Elle a porté sur différents paramètres affectant l'efficacité d'extraction qui doit être la plus grande possible (100%) : volume de la phase stationnaire du barreau d'extraction (ou twister), volume de matrice liquide, temps d'extraction, ajout et quantité qsp d'un sel (NaCl), mode de thermo-désorption.

D4.2. Moyen terme : nouvel ensemble de spectrométrie de masse

En parallèle de ce développement, l'équipe PCB à laquelle j'appartiens, sera dotée au printemps 2019 d'un nouvel ensemble de spectrométrie de masse couplant un PTR-TOF-MS à différents modules pour la mesure de la composition organiques des phases gazeuse, particulaire et nuageuse. J'aurai la responsabilité scientifique de cet ensemble qui sera installé à la station du puy de Dôme et, ponctuellement, déployé au cours de campagnes de terrain. J'ambitionne de mettre en œuvre des expériences qui permettront de décrire la distribution de la matière organique dans les trois phases atmosphériques. Pour ce faire, les systèmes devront être associés aux différentes veines de prélèvement déployées au puy de Dôme de type WAI (Whole Air Inlet) ou IAI (Interstitial Air Inlet) comme décrit dans Asmi et al. (2012). Ce dispositif pourra également être intégré à la Plateforme de Mesure Aéroportée du LaMP afin de permettre d'étendre nos capacités d'explorations aux atmosphères nuageuses avec un couplage à la veine CVI (Counter Virtual Impactor).

D4.2. Moyen terme : adaptation du modèle CLEPS du LaMP

Le modèle de chimie CLEPS (Cloud Explicit Physico-Chemical Scheme) du LaMP simule explicitement la chimie atmosphérique multiphasique (gaz et eau nuageuse) pour des molécules volatiles (jusqu'à C4). Il s'agit d'un modèle de boîte décrivant la réactivité des composés inorganiques et organiques à la fois en phase gaz et en phase aqueuse. Pour la phase gaz, le mécanisme actuellement utilisé est une version réduite de MCM version 3.3.1 (Jenkin et al., 2003) qui décrit principalement l'oxydation de l'isoprène et de ses produits secondaires. Le mécanisme compte actuellement 3864 réactions. Ce mécanisme est actuellement couplé au mécanisme en phase aqueuse développé au LaMP sur la base d'un protocole chimique décrit dans Mouchel-Vallon et al. (2017).

Le premier objectif sera de développer le mécanisme en phase gaz de CLEPS en considérant la réactivité de tous les composés organiques disponibles dans la bibliothèque de MCM à la fois d'origine anthropique et biogénique en collaboration avec Laurent Deguillaume. Le mécanisme global contient 17000 réactions élémentaires et considère 6700 espèces chimiques primaires, secondaires et les espèces radicalaires. Le mécanisme sera émulé au format KPP et implémenté dans le modèle de chimie atmosphérique CLEPS. Des simulations chimiques académiques seront effectuées (cas marin, rural et pollué) pour valider ce travail et évaluer le mécanisme en phase gaz pour différents régimes chimiques.

Cette adaptation permettra d'aborder les différentes problématiques en phase homogène comme hétérogène décrites plus haut. Le modèle viendra en soutien aux

campagnes de terrain afin de simuler différents scénarios déduits des observations des différents projets, notamment pour la composition en COV, photooxydants et les conditions météorologiques. Je souhaite par ailleurs via la nouvelle configuration du modèle CLEPS conduire des tests de sensibilité des impacts atmosphériques aux émissions abordées dans la partie précédente (composition et nature). Enfin, sur la base du protocole de Mouchel-Vallon (2017), il conviendra de développer le mécanisme en phase aqueuse en considérant les composés anthropiques (e.g. BTEX, alcanes, alcènes) et biogéniques les plus solubles susceptibles d'impacter la chimie en phase aqueuse. Nous disposerons d'un outil versatile permettra de travailler en conditions sèches ou nuageuse.

D4.3. Long terme : Mini2GC

La connaissance des sources et du devenir des COV reste aujourd'hui limitée faute d'observations à des échelles spatio-temporelles adaptées qui permettent de prendre en compte l'hétérogénéité spatiale et temporelle des émissions. Lauréat en 2013 de l'appel d'offre du Défi du CNRS « Instrumentation aux limites » le projet Mini2GC (Miniaturized Gas Chromatographs for the measurements of Gaseous Compounds) (coord. A. Borbon et F. Ravetta) a pour objectif de développer des chromatographes en phase gazeuse (GC) de terrain, légers, autonomes et versatiles en terme d'applications, pour un déploiement vers (i) des réseaux de plateformes de mesure au sol pour des observations à long terme dans divers environnements terrestres (urbain, méditerranéen, Afrique) (ii) des plateformes de mesure mobiles pour documenter la colonne atmosphérique (avion, drones, ballons basses couches). Mini2GC s'appuie sur la technologie de la chromatographie en phase gazeuse mise en œuvre avec succès dans le cadre de l'exploration spatiale des atmosphères extraterrestres, dont MSL sur le robot Curiosity³. Son développement est une collaboration entre le LATMOS et le LISA. Je continue de suivre cette action avec François Ravetta au LATMOS et Cécile Gaimoz et Patrice Coll au LISA qui présentent des atouts évidents pour répondre aux problématiques abordées plus haut ainsi

³ <http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr/cid70736/genevieve-fioraso-salue-les-decouvertes-faites-par-curiosity-sur-mars.html>

E/ Références bibliographiques

- Abdallah, C., Sartelet, K. and Afif, C.. Influence of boundary conditions and anthropogenic emission inventories on simulated O₃ and PM_{2.5} concentrations over Lebanon, *Atmos. Pollut. Res.*, 7(6), 971–979, doi.10.1016/j.apr.2016.06.001, 2016.
- Aiken, A. C., DeCarlo, P. F., Kroll, J. H., Worsnop, D. R., Huffman, J. A., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Mohr, C., Kimmel, J. R., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P. J., Canagaratna, M. R., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A., Baltensperger, U. and Jimenez, J. L.. O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 42(12), 4478–4485, doi.10.1021/es703009q, 2008.
- Ait-Helal, W., Borbon, A., Sauvage, S., De Gouw, J. A., Colomb, A., Gros, V., Freutel, F., Crippa, M., Afif, C., Baltensperger, U., Beekmann, M., Doussin, J.-F., Durand-Jolibois, R., Fronval, I., Grand, N., Leonardis, T., Lopez, M., Michoud, V., Miet, K., Perrier, S., Prévôt, A. S. H., Schneider, J., Siour, G., Zapf, P. and Locoge, N.. Volatile and intermediate volatility organic compounds in suburban Paris. Variability, origin and importance for SOA formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(19), doi.10.5194/acp-14-10439-2014, 2014.
- Akagi, S. K., Yokelson, R. J., Wiedinmyer, C., Alvarado, M. J., Reid, J. S., Karl, T., Crouse, J. D., and Wennberg, P. O.: Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 4039-4072, <https://doi.org/10.5194/acp-11-4039-2011>, 2011.
- Andreae, M. et Crutzen, P., Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry, *Science* 16 May 1997:Vol. 276, Issue 5315, pp. 1052-1058, DOI: 10.1126/science.276.5315.1052.
- Asmi, E., Freney, E., Hervo, M., Picard, D., Rose, C., Colomb, A., and Sellegri, K.: Aerosol cloud activation in summer and winter at puy-de-Dôme high altitude site in France, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 11589-11607, <https://doi.org/10.5194/acp-12-11589-2012>, 2012.
- Atkinson, R. and Arey, J.. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, *Chem. Rev.*, 103(3), 4605–4638, doi.10.1021/cr0206420, 2003.
- Aumont, B., Szopa, S. and Madronich, S.. Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation. development of an explicit model based on a self generating approach, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5(1), 703–754, doi.10.5194/acpd-5-703-2005, 2005.
- Barth, M. C., Kim, S. W., Wang, C., Pickering, K. E., Ott, L. E., Stenchikov, G., Leriche, M., Cautenet, S., Pinty, J. P., Barthe, C., Mari, C., Helsdon, J. H., Farley, R. D., Fridlind, A. M., Ackerman, A. S., Spiridonov, V. and Telenta, B.. Cloud-scale model intercomparison of chemical constituent transport in deep convection, *Atmos. Chem. Phys.*, 7(18), 4709–4731, doi.10.5194/acp-7-4709-2007, 2007.
- Baudic, A., Gros, V., Sauvage, S., Locoge, N., Sanchez, O., Sarda-Estève, R., Kalogridis, C., Petit, J. E., Bonnaire, N., Baisnée, D., Favez, O., Albinet, A., Sciare, J. and Bonsang, B.. Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France), *Atmos. Chem. Phys.*, 16(18), 11961–11989, doi.10.5194/acp-16-11961-2016, 2016.
- Bechara, J., Borbon, A., Jambert, C., and Perros, P. E.: New off-line aircraft instrumentation for non-methane hydrocarbon measurements, *Anal. Bioanal. Chem.*, 392, 865–876, 2008.
- Bechara, J., Borbon, A., Jambert, C., Colomb, A. and Perros, P. E.. Evidence of the impact of deep convection on reactive Volatile Organic Compounds in the upper tropical troposphere during the AMMA experiment in West Africa, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(21), doi.10.5194/acp-10-10321-2010, 2010.
- Bertram, T. H., Perring, A. E., Wooldridge, P. J., Crouse, J. D., Kwan, A. J., Wennberg, P. O., Scheuer, E., Dibb, J., Avery, M., Sachse, G., Vay, S. A., Crawford, J. H., McNaughton, C. S., Clarke, A., Pickering, K. E., Fuelberg, H., Huey, G., Blake, D. R., Singh, H. B., Hall, S. R., Shetter, R. E., Fried, A., Heikes, B. G. and Cohen, R. C.. Direct measurements of the convective recycling of the upper troposphere, *Science (80-.)*, 315(5813), 816–820, doi.10.1126/science.1134548, 2007.
- Blando, J. D. and Turpin, B. J.: Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility, *Atmos. Environ.*, 34, 1623–1632, 2000.

- Borbon, A., Fontaine, H., Veillerot, M., Locoge, N., Galloo, J. C. and Guillermo, R.. An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location, *Atmos. Environ.*, 35(22), 3749–3760, doi.10.1016/S1352-2310(01)00170-4, 2001.
- Borbon, A., Fontaine, H., Locoge, N., Veillerot, M. and Galloo, J. C.. Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air. Part II. Source apportionment, *Atmos. Environ.*, 37(29), 4065–4076, doi.10.1016/S1352-2310(03)00526-0, 2003.
- Borbon, A., Gilman, J. B., Kuster, W. C., Grand, N., Chevaillier, S., Colomb, A., Dolgorouky, C., Gros, V., Lopez, M., Sarda-Estevé, R., Holloway, J., Stutz, J., Petetin, H., McKeen, S., Beekmann, M., Warneke, C., Parrish, D. D. and De Gouw, J. A.. Emission ratios of anthropogenic volatile organic compounds in northern mid-latitude megacities. Observations versus emission inventories in Los Angeles and Paris, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118(4), 2041–2057, doi.10.1002/jgrd.50059, 2013.
- Borbon, A., Boynard, A., Salameh, T., Baudic, A., Gros, V., Gauduin, J., Perrussel, O. and Pallares, C.. Is Traffic Still an Important Emitter of Monoaromatic Organic Compounds in European Urban Areas?, *Environ. Sci. Technol.*, 52(2), 513–521, doi.10.1021/acs.est.7b01408, 2018.
- Bouscaren R. et Leygonie M., Le programme européen CORINAIR. Pollution atmosphérique, 124, pp. 445-455, 1989.
- Boynard, A., Borbon, A., Leonardi, T., Barletta, B., Meinardi, S., Blake, D. R. and Locoge, N.. Spatial and seasonal variability of measured anthropogenic non-methane hydrocarbons in urban atmospheres. Implication on emission ratios, *Atmos. Environ.*, 82, 258–267, doi.10.1016/j.atmosenv.2013.09.039, 2014.
- Brioude, J., et al., Top-down estimate of anthropogenic emission inventories and their interannual variability in Houston using a mesoscale inverse modeling technique, *J. Geophys. Res.*, 116, D20305, doi:10.1029/2011JD016215, 2011.
- Brüggemann, M., Hayeck, N. and George, C.. Interfacial photochemistry at the ocean surface is a global source of organic vapors and aerosols, *Nat. Commun.*, 9(1), 1–8, doi.10.1038/s41467-018-04528-7, 2018.
- Burkholder, B., S. P. Sander, J. Abbatt, J. R. Barker, R. E. Huie, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, V. L. Orkin, D. M., Wilmouth, and P. H. Wine "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 18," JPL Publication 15-10, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>, 2015.
- Burrows, S. M., Hoose, C., Pöschl, U., & Lawrence, M. G., Ice nuclei in marine air: Biogenic particles or dust? *Atmos. Chem. Phys.*, 13 (1), 245–267. <https://doi.org/10.5194/acp-13-245-2013>, 2013.
- Calogirou, A., Larsen, B. R. and Kotzias, D.. Gas-phase terpene oxidation products. a review, , 33, 1999.
- Carter, W., Pierce, J., Luo, D. Macyna, I., *Atmos. Environ.*, Vol. 29, No. 18, pp., 2499-2511, 1995.
- Chameides, W.L., Lindsay, R. W., Richardson, J., Kiang, C. S., The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog. Atlanta as a case study. *Science*, 241, 1473–1475, 1988.
- Coll, I., C. Rousseau, B. Barletta, S. Meinardi, and D. R. Blake, Evaluation of an urban NMHC emission inventory by measurements and impact on CTM results, *Atmos. Environ.*, 44(31), 3843–3855, 2010.
- Deguillaume, L.; Beekmann, M.; Derognat, C. Uncertainty evaluation of ozone production and its sensitivity to emission changes, over the Ile-de-France region during summer periods. *J. Geophys. Res.* 113, 1–13, 2008.
- Delmas R., Mégie G. et Peuch V.H., *Physique et chimie de l'atmosphère*, Ed. Belin, 634 pages, 2005.
- Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Saunders, S. M. and Pilling, M. J.. Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism, *Atmos. Environ.*, 32(14–15), 2429–2441, doi.10.1016/S1352-2310(98)00053-3, 1998.
- Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Passant, N. R. and Pilling, M. J.. Reactivity-based strategies for photochemical ozone control in Europe, *Environ. Sci. Policy*, 10(5), 445–453, doi.10.1016/j.envsci.2007.01.005, 2007.
- Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Pilling, M. J., Carter, W. P. L. and Kaduwela, A.. Reactivity scales as comparative tools for chemical mechanisms., *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 60(8), 914–924, doi.10.3155/1047-3289.60.8.914, 2010a.
- Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Utembe, S. R., Shallcross, D. E., Murrells, T. P. and Passant, N. R.. Secondary organic aerosol formation from a

- large number of reactive man-made organic compounds, *Sci. Total Environ.*, doi:10.1016/j.scitotenv.2010.04.013, 2010b.
- Derwent, R. G., Dorn, J. I. R., Dollard, G. J., Dumitrescu, P., Mitchell, R. F., Murrells, T. P., Telling, S. P. and Field, R. A.. Twenty years of continuous high time resolution volatile organic compound monitoring in the United Kingdom from 1993 to 2012, *Atmos. Environ.*, 99, 239–247, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.10.001, 2014.
- Doherty, R. M., D. S. Stevenson, W. J. Collins, and M. J. Sanderson, Influence of convective transport on tropospheric ozone and its precursors in a chemistry-climate model, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 3205–3218, doi:10.5194/acp-5-3205-2005, 2005.
- Dominutti, P. A., Nogueira, T., Borbon, A., Andrade, M. D. F. and Fornaro, A.. One-year of NMHCs hourly observations in São Paulo megacity. meteorological and traffic emissions effects in a large ethanol burning context, *Atmos. Environ.*, 142, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.08.008, 2016.
- Dominutti, P., Keita, S., Bahino, J., Colomb, A., Lioussé, C., Yoboué, V., Galy-Lacaux, C., Bouvier, L., Sauvage, S., and Borbon, A.. Anthropogenic VOC in Abidjan, southern West Africa. from source quantification to atmospheric impacts, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, https://doi.org/10.5194/acp-2018-1263, in review, 2018.
- Donahue, N. M., Robinson, A. L., Stanier, C. O. and Pandis, S. N.. Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics, *Environ. Sci. Technol.*, 40(8), 2635–2643, doi:10.1021/es052297c, 2006.
- Emmerson, K. M., and M. J. Evans, Comparison of tropospheric gas-phase chemistry schemes for use within global models, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1831–1845, doi:10.5194/acp-9-1831-2009, 2009.
- Epstein, S. A., Riipinen, I. and Donahue, N. M.. A Semiempirical Correlation between Enthalpy of Vaporization and Saturation Concentration for Organic Aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 44(2), 743–748, doi:10.1021/es902497z, 2010.
- Ervens, B., George, C., Williams, J. E., Buxton, G. V., Salmon, G. A., Bydder, M., Wilkinson, F., Dentener, F., Wolke, R., and Herrmann, H.: CAPRAM 2.4 (MODAC mechanism): an extended and condensed tropospheric aqueous phase mechanism and its application, *J. Geophys. Res.*, 108(D14), 4426, doi:10.1029/2002JD002202, 2003.
- Ervens, B., Turpin, B. J., and Weber, R. J.: Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 11069–11102, https://doi.org/10.5194/acp-11-11069-2011, 2011.
- Ervens, B.. Modeling the Processing of Aerosol and Trace Gases in Clouds and Fogs, *Chem. Rev.*, 115(10), 4157–4198, doi:10.1021/cr5005887, 2015.
- Facchini, M. C., Mircea, M., Fuzzi, S., and Charlson, R. J.: Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets, *Nature*, 401, 257–259, 1999.
- Facchini, M. C., Decesari, S., Mircea, M., Fuzzi, S., and Loglio, G.: Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition, *Atmos. Environ.*, 34, 4853–4857, 2000.
- Faust, B. C.: Photochemistry of clouds, fogs, and aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 217A–222A, 1994.
- Freney, E. J., Sellegri, K., Canonaco, F., Colomb, A., Borbon, A., Michoud, V., Crumeyrolle, S., Amarouche, N., Bourianne, T., Gomes, L., Prevot, A. S. H., Beekmann, M. and Schwarzenböck, A.. Characterizing the impact of urban emissions on regional aerosol particles. Airborne measurements during the MEGAPOLI experiment, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(3), doi:10.5194/acp-14-1397-2014, 2014.
- Fried, A., Barth, M. C., Bela, M., Weibring, P., Richter, D., Walega, J., Li, Y., Pickering, K., Apel, E., Hornbrook, R., Hills, A., Riemer, D. D., Blake, N., Blake, D. R., Schroeder, J. R., Luo, Z. J., Crawford, J. H., Olson, J., Rutledge, S., Betten, D., Biggerstaff, M. I., Diskin, G. S., Sachse, G., Campos, T., Flocke, F., Weinheimer, A., Cantrell, C., Pollack, I., Peischl, J., Froyd, K., Wisthaler, A., Mikoviny, T. and Woods, S.. Convective transport of formaldehyde to the upper troposphere and lower stratosphere and associated scavenging in thunderstorms over the central United States during the 2012 DC3 study, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 121(12), 7430–7460, doi:10.1002/2015JD024477, 2016.
- Fuentes, J. D., Lerdau, M., Atkinson, R., Baldocchi, D., Bottenheim, J. W., Ciccioli, P., Lamb, B., Geron, C., Gu, L., Guenther, A., Sharkey, T. D.

- and Stockwell, W.. Biogenic Hydrocarbons in the Atmospheric Boundary Layer. A Review, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 81(7), 1537–1575, doi.10.1175/1520, 2000.
- Fujita, E. M., J. G. Watson, J. C. Chow, and K. L. Magliano, Receptor model and emission inventory source apportionments of nonmethane organic gases in California San Joaquin Valley and San Francisco Bay area, *Atmos. Environ.*, 29(21), 3019–3035, 1995.
- Gaimoz, C., Sauvage, S., Gros, V., Herrmann, F., Williams, J., Locoge, N., Perrussel, O., Bonsang, B., D'Argouges, O., Sarda-Estve, R. and Sciare, J.. Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part II. Source apportionment using positive matrix factorisation, *Environ. Chem.*, 8(1), 91–103, doi.10.1071/EN10067, 2011.
- Ghirardo, A., Xie, J., Zheng, X., Wang, Y., Grote, R., Block, K., Wildt, J., Mentel, T., Kiendler-Scharr, A., Hallquist, M., Butterbach-Bahl, K. and Schnitzler, J. P.. Urban stress-induced biogenic VOC emissions and SOA-forming potentials in Beijing, *Atmos. Chem. Phys.*, 16(5), 2901–2920, doi.10.5194/acp-16-2901-2016, 2016.
- Gilman, J. B., Burkhart, J. F., Lerner, B. M., Williams, E. J., Kuster, W. C., Goldan, P. D., Murphy, P. C., Warneke, C., Fowler, C., Montzka, S. A., Miller, B. R., Miller, L., Oltmans, S. J., Ryerson, T. B., Cooper, O. R., Stohl, A. and De Gouw, J. A.. Ozone variability and halogen oxidation within the Arctic and sub-Arctic springtime boundary layer, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(21), 10223–10236, doi.10.5194/acp-10-10223-2010, 2010.
- de Gouw, J. A., Middlebrook, A. M., Warneke, C., Goldan, P. D., Kuster, W. C., Roberts, J. M., Fehsenfeld, F. C., Worsnop, D. R., Canagaratna, M. R., Pszenny, A. A. P., Keene, W. C., Marchewka, M., Bertman, S. B. and Bates, T. S.. Budget of organic carbon in a polluted atmosphere. Results from the New England Air Quality Study in 2002, *J. Geophys. Res. D Atmos.*, 110(16), 1–22, doi.10.1029/2004JD005623, 2005.
- de Gouw, J. A., Middlebrook, A. M., Warneke, et al., Organic aerosol formation downwind from the deepwater horizon oil spill, *Science*, 331, 1295–1299, 2011.
- de Gouw, J. A., Gilman, J. B., Kim, S. W., Alvarez, S. L., Dusanter, S., Graus, M., Griffith, S. M., Isaacman-VanWertz, G., Kuster, W. C., Lefter, B. L., Lerner, B. M., McDonald, B. C., Rappenglück, B., Roberts, J. M., Stevens, P. S., Stutz, J., Thalman, R., Veres, P. R., Volkamer, R., Warneke, C., Washenfelder, R. A. and Young, C. J.. Chemistry of Volatile Organic Compounds in the Los Angeles Basin. Formation of Oxygenated Compounds and Determination of Emission Ratios, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 123(4), 2298–2319, doi.10.1002/2017JD027976, 2018.
- Goldstein, A. H. and Galbally, I. E.. Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 41(5), 1514–1521, doi.10.1021/es072476p, 2007.
- van der Gon, D., H. A. C., Bergström, R., Fountoukis, C., Johansson, C., Pandis, S. N., Simpson, D., and Visschedijk, A. J. H.: Particulate emissions from residential wood combustion in Europe – revised estimates and an evaluation, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 6503–6519, <https://doi.org/10.5194/acp-15-6503-2015>, 2015.
- Granier, C., Bessagnet, B., Bond, T. et al. Climatic Change, 109: 163. <https://doi-org.insu.bib.cnrs.fr/10.1007/s10584-011-0154-1>, 2011.
- Gros, V., Gaimoz, C., Herrmann, F., Custer, T., Williams, J., Bonsang, B., Sauvage, S., Locoge, N., D'Argouges, O., Sarda-Estve, R. and Sciare, J.. Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part I. Qualitative analysis, *Environ. Chem.*, 8(1), 74–90, doi.10.1071/EN10068, 2011.
- Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J. and Zimmerman, P.. A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100(D5), 8873–8892, doi.10.1029/94JD02950, 1995.
- Guo, Z., Lin, T., Zhang, G., Hu, L. and Zheng, M.. Occurrence and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in PM_{2.5} in the roadside environment of a major city in China, *Journal of Hazardous Materials*, 170(2–3), 888–894, doi.10.1016/j.jhazmat.2009.05.051, 2009.
- Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H.,

- Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R. and Wildt, J.. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol. current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(14), 5155–5236, doi.10.5194/acp-9-5155-2009, 2009.
- Hellén, H., Tykkä, T. and Hakola, H.. Importance of monoterpenes and isoprene in urban air in northern Europe, *Atmos. Environ.*, 59, 59–66, doi.10.1016/j.atmosenv.2012.04.049, 2012.
- Herrmann, H., Schaefer, T., Tilgner, A., Styler, S. A., Weller, C., Teich, M. and Otto, T.. Tropospheric Aqueous-Phase Chemistry. Kinetics, Mechanisms, and Its Coupling to a Changing Gas Phase, *Chem. Rev.*, 115(10), 4259–4334, doi.10.1021/cr500447k, 2015.
- Hodzic, A., Jimenez, J. L., Madronich, S., Canagaratna, M. R., Decarlo, P. F., Kleinman, L. and Fast, J.. Modeling organic aerosols in a megacity. Potential contribution of semi-volatile and intermediate volatility primary organic compounds to secondary organic aerosol formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(12), 5491–5514, doi.10.5194/acp-10-5491-2010, 2010.
- Hodzic, A., Kasibhatla, P. S., Jo, D. S., Cappa, C. D., Jimenez, J. L., Madronich, S. and Park, R. J.. Rethinking the global secondary organic aerosol (SOA) budget. Stronger production, faster removal, shorter lifetime, *Atmos. Chem. Phys.*, 16(12), 7917–7941, doi.10.5194/acp-16-7917-2016, 2016.
- Huang, G., Brook, R., Crippa, M., Janssens-Maenhout, G., Schieberle, C., Dore, C., Guizzardi, D., Muntean, M., Schaaf, E. and Friedrich, R.. Speciation of anthropogenic emissions of non-methane volatile organic compounds. A global gridded data set for 1970–2012, *Atmos. Chem. Phys.*, 17(12), 7683–7701, doi.10.5194/acp-17-7683-2017, 2017.
- IPCC : *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp., 2013.
- Im, U., Markakis, K., Poupkou, A., Melas, O., Unal, A., Gerasopoulos, E., Daskalakis, N., Kindap, T., Kanakidou, M., The impact of temperature changes on summer time ozone and its precursors in the Eastern, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3847–3864, doi:10.5194/acp-11-3847-2011, 2011.
- Jacobson, M. Z.: Isolating nitrated and aromatic aerosols and nitrated aromatic gases as sources of ultraviolet light absorption, *J. Geophys. Res.*, 104, 3527–3542, 1999.
- Jaoui, M., Kleindienst T.E., Lewandowski M., and E. O. Edney, Identification and Quantification of Aerosol Polar Oxygenated Compounds Bearing Carboxylic or Hydroxyl Groups. 1. Method Development, *Anal. Chem.*, 76 (16), pp 4765–4778, DOI: 10.1021/ac049919h, 2004.
- Jenkin, M. E., S. M. Saunders, V. Wagner, and M. J. Pilling, Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3-(Part B). Tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 181–193, doi.10.5194/acp-3-181-2003, 2003.
- Jenkin, M. E., Derwent, R. G. and Wallington, T. J.. Photochemical ozone creation potentials for volatile organic compounds. Rationalization and estimation, *Atmos. Environ.*, 163(x), 128–137, doi.10.1016/j.atmosenv.2017.05.024, 2017.
- Jo, D. S. et al.. Effects of chemical aging on global secondary organic aerosol using the volatility basis set approach. *Atmos. Environ.*, 81, 230–244, 2013.
- Kadowaki, S.. Characterization of carbonaceous aerosols in the Nagoya urban area. 2. Behavior and origin of particulate n-alkanes, *Environ. Sci. Technol.*, 28(1), 129–135, doi.10.1021/es00050a017, 1994.
- Kaiser, J., Wolfe, G. M., Bohn, B., Broch, S., Fuchs, H., Ganzeveld, L. N., Gomm, S., Häsel, R., Hofzumahaus, A., Holland, F., Jäger, J., Li, X., Lohse, I., Lu, K., Prévôt, A. S. H., Rohrer, F., Wegener, R., Wolf, R., Mentel, T. F., Kiendler-Scharr, A., Wahner, A. and Keutsch, F. N.. Evidence for an unidentified non-photochemical ground-level source of formaldehyde in the Po Valley with potential implications for ozone production, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(3), 1289–1298, doi.10.5194/acp-15-1289-2015, 2015.
- Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Kindap, T., Im, U., Vrekoussis, M., Gerasopoulos, E., Dermitzaki, E., Unal, A., Koçak, M., Markakis, K., Melas, D., Kouvarakis, G., Youssef, A. F., Richter, A., Hatzianastassiou, N., Hilboll, A., Ebojje, F., Wittrock, F., von Savigny, C., Burrows, J. P., Ladstaetter-Weissenmayer, A. and Moubasher, H.. Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean, *Atmos. Environ.*, 45(6), 1223–1235, doi.10.1016/j.atmosenv.2010.11.048, 2011.

- Karagulian, F.. Enhancing source apportionment with receptor models to foster the air quality directive implementation Enhancing source apportionment with receptor models to foster the air quality directive implementation Federico Karagulian and Claudio A . Belis, (December), doi.10.1504/IJEP.2012.051192, 2012.
- Karl, T., Striednig, M., Graus, M., Hammerle, A. and Wohlfahrt, G.. Urban flux measurements reveal a large pool of oxygenated volatile organic compound emissions, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 115(6), 201714715, doi.10.1073/pnas.1714715115, 2018.
- Kawaguchi, M., Ito, R., Sakui, N., Okanouchi, N., Saito, K., Seto, Y. and Nakazawa, H.: Stir-bar-sorptive extraction, with in-situ deconjugation, and thermal desorption with in-tube silylation, followed by gas chromatography-mass spectrometry for measurement of urinary 4-nonylphenol and 4-tert-octylphenol glucuronides, *Anal Bioanal Chem*, 388(2), 391–398, doi:10.1007/s00216-007-1225-z, 2007.
- Keita, S., Liousse, C., Yoboú, V., Dominutti, P., Guinot, B., Assamoi, E.-M., Borbon, A., Haslett, S. L., Bouvier, L., Colomb, A., Coe, H., Akpo, A., Adon, J., Bahino, J., Doumbia, M., Djossou, J., Galy-Lacaux, C., Gardrat, E., Gnamien, S., Léon, J. F., Ossohou, M., Touré N'Datchoh, E. and Roblou, L.. Particle and VOC emission factor measurements for anthropogenic sources in West Africa, *Atmos. Chem. Phys.*, 18(10), doi.10.5194/acp-18-7691-2018, 2018.
- Kirkby, J., et al., Ion-induced nucleation of pure biogenic particles. *Nature* 533, 521–526, 2016.
- Konovalov, I. B., Beekmann, M., Richter, A., Burrows, J. P. and Hilboll, A.. Multi-annual changes of NOx emissions in megacity regions. Nonlinear trend analysis of satellite measurement based estimates, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(17), 8481–8498, doi.10.5194/acp-10-8481-2010, 2010.
- Koohkan, M. R., Bocquet, M., Roustan, Y., Kim, Y. and Seigneur, C.. Estimation of volatile organic compound emissions for Europe using data assimilation, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(12), 5887–5905, doi.10.5194/acp-13-5887-2013, 2013.
- Kormann, R., Fischer, H., De Reus, M., Lawrence, M., Brühl, C., Von Kuhlmann, R., Holzinger, R., Williams, J., Lelieveld, J., Warneke, C., De Gouw, J., Heland, J., Ziereis, H. and Schlager, H.. Formaldehyde over the eastern Mediterranean during MINOS. Comparison of airborne in-situ measurements with 3D-model results, *Atmos. Chem. Phys.*, 3(3), 851–861, doi.10.5194/acp-3-851-2003, 2003.
- Lance, S., Barth, M. and Carlton, A.. Multiphase chemistry. Experimental design for coordinated measurement and modeling studies of cloud processing at a mountaintop, in *Bulletin of the American Meteorological Society.*, 2017.
- Lane, T.E. et al.. Simulating secondary organic aerosol formation using the volatility basis-set approach in a chemical transport model, *Atmos. Environ.*, 42, 7439–7451, 2008.
- Laothawornkitkul, J., Taylor, J.E., Paul, N.D., Hewitt, C.N., Biogenic volatile organic compounds in the earth system. *New Phytol.* 183 (1), 27–51, 2009.
- Lanz, V. A., Hueglin, C., Buchmann, B., Hill, M., Locher, R., Staehelin, J. and Reimann, S.. Receptor modeling of C-2-C-7 hydrocarbon sources at an urban background site in Zurich, Switzerland. changes between 1993-1994 and 2005-2006, *Atmos. Chem. Phys.*, 8(9), 2313–2332, doi.10.5194/acpd-8-907-2008, 2008.
- Lawrence, M. G., R. von Kuhlmann, M. Salzmänn, and P. J. Rasch, The balance of effects of deep convective mixing on tropospheric ozone, *Geophys. Res. Lett.*, 30(18), 1940, doi.10.1029/2003GL017644, 2003.
- Lee, A., Goldstein, A. H., Kroll, J. H., Ng, N. L., Varutbangkul, V., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.. Gas-phase products and secondary aerosol yields from the photooxidation of 16 different terpenes, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 111(17), 1–18, doi.10.1029/2006JD007050, 2006.
- Lelieveld, J. and Crutzen, P. J.. The role of clouds in tropospheric photochemistry, *J. Atmos. Chem.*, 12(3), 229–267, doi.10.1007/BF00048075, 1991.
- Lelieveld, J., and P. Crutzen, Role of convection in the ozone budget of the upper troposphere, *Science*, 264, 1759–1761, doi.10.1126/science.264.5166.1759, 1994.
- Lelieveld, J., P. Hadjinicolaou, E. Kostopoulou, J. Chenoweth, M. El Maayar, C. Giannakopoulos, C. Hannides, M.A. Lange, M. Tanarhte, E. Tyrllis and E. Xoplaki, Climate change and impacts in the eastern Mediterranean and the Middle East. *Clim. Change* 110, doi. 10.1007/s10584-012-0418-4, 2012.
- Lelieveld, J., Beirle, S., Hörmann, C., Stenchikov, G., and Wagner, T.. Abrupt recent trend changes in atmospheric nitrogen dioxide over the Middle

- East, Sci. Adv., 1, e1500498, doi.10.1126/sciadv.1500498, 2015.
- Li, R., Palm, B. B., Borbon, A., Graus, M., Warneke, C., Ortega, A. M., Day, D. A., Brune, W. H., Jimenez, J. L., and De Gouw, J. A.. Laboratory Studies on Secondary Organic Aerosol Formation from Crude Oil Vapors, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 12566–12574, doi.10.1021/es402265y, 2013.
- Liang, J. and Jacob, D. J.. Effect of aqueous phase cloud chemistry on tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), 5993, doi.10.1029/96JD02957, 1997.
- Lim, Y. B. and Ziemann, P. J.. Effects of Molecular Structure - Supplemental, *Environ. Sci. Technol.*, 43(7), 1–11 [online] Available from. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19452882>, 2009a.
- Lim, Y. Bin and Ziemann, P. J.. Chemistry of secondary organic aerosol formation from OH radical-initiated reactions of linear, branched, and cyclic alkanes in the presence of NO_x, *Aerosol Sci. Technol.*, 43(6), 604–619, doi.10.1080/02786820902802567, 2009b.
- Lohmann, U., Broeckhuizen, K., Leaitch, R., Shantz, N., and Abbatt, J.: How efficient is cloud droplet formation of organic aerosols?, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L05108, doi:10.1029/2003GL018999, 2004.
- Madrazo, J., Clappier, A., Belalcazar, L. C., Cuesta, O., Contreras, H. and Golay, F.. Screening differences between a local inventory and the Emissions Database for Global Atmospheric Research (EDGAR), *Sci. Total Environ.*, 631–632, 934–941, doi.10.1016/j.scitotenv.2018.03.094, 2018.
- Madronich, S., and F. Flocke, The role of solar radiation in atmospheric chemistry, in *Handbook of Environmental Chemistry*, edited by P. Boule, pp. 1–26, Springer, New York, 1998.
- McCormack, J. P., R. Fu, and W. G. Read (2000), The influence of convective outflow on water vapor mixing ratios in the tropical upper troposphere: An analysis based on UARS MLS measurements, *Geophys. Res. Lett.*, 27(4), 525–528, doi:10.1029/1999GL010477.
- McDonald, B. C., De Gouw, J. A., Gilman, J. B., Jathar, S. H., Akherati, A., Cappa, C. D., Jimenez, J. L., Lee-Taylor, J., Hayes, P. L., McKeen, S. A., Cui, Y. Y., Kim, S. W., Gentner, D. R., Isaacman-VanWertz, G., Goldstein, A. H., Harley, R. A., Frost, G. J., Roberts, J. M., Ryerson, T. B. and Trainer, M.. Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions, *Science* (80-.), 359(6377), 760–764, doi.10.1126/science.aag0524, 2018.
- Markakis, K., et al.: Compilation of a GIS based high spatially and temporally resolved emission inventory for the greater Istanbul area, *Atmospheric Pollution Research* 3, 112-125, 2012.
- Messina, P., Lathière, J., Sindelarova, K., Vuichard, N., Granier, C., Ghattas, J., Cozic, A., and Hauglustaine, D. A.: Global biogenic volatile organic compound emissions in the ORCHIDEE and MEGAN models and sensitivity to key parameters, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 14169-14202, <https://doi.org/10.5194/acp-16-14169-2016>, 2016.
- Monks, P. S., Granier, C., et al., Atmospheric composition change - global and regional air quality, *Atmos. Environ.*, 43(33), 5268–5350, doi.10.1016/j.atmosenv.2009.08.021, 2009.
- Mouchel-Vallon C., L. Deguillaume; A. Monod; H. Perroux; C. Rose; G. Ghigo; Y. Long; M. Leriche; B. Aumont; L. Patryl; P. Armand; N. Chaumerliac. CLEPS 1.0. A new protocol for cloud aqueous phase oxidation of VOC mechanisms Geoscientific Model Development, Vol 10, Iss 3, Pp 1339-1362, DOI. 10.5194/gmd-10-1339-2017, 2017.
- Monod, A. and Carlier, P.. Impact of clouds on the tropospheric ozone budget. Direct effect of multiphase photochemistry of soluble organic compounds, *Atmos. Environ.*, 33(27), 4431–4446, doi.10.1016/S1352-2310(99)00210-1, 1999.
- Morino, Y., Ohara, T., Yokouchi, Y. and Ooki, A.. Comprehensive source apportionment of volatile organic compounds using observational data, two receptor models, and an emission inventory in Tokyo metropolitan area, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 116(2), 1–14, doi.10.1029/2010JD014762, 2011.
- Mungall, E. L., Abbatt, J. P. D., Wentzell, J. J. B., Lee, A. K. Y., Thomas, J. L., Blais, M., Gosselin, M., Miller, L. A., Papakyriakou, T., Willis, M. D. and Liggio, J.. Microlayer source of oxygenated volatile organic compounds in the summertime marine Arctic boundary layer, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 114(24), 6203–6208, doi.10.1073/pnas.1620571114, 2017.
- Nakamura, S. and Daishima, S.: Simultaneous determination of alkylphenols and bisphenol A in

- river water by stir bar sorptive extraction with in situ acetylation and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1038(1–2), 291–294, doi:10.1016/j.chroma.2004.03.040, 2004.
- Niedojadlo, A., K. H. Becker, R. Kurtenbach, and P. Wiesen, The contribution of traffic and solvent use to the total NMVOC emission in a German city derived from measurements and CMB modelling, *Atmos. Environ.*, 41, 7108–7126, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.04.056, 2007.
- Ng, N. L., Kroll, J. H., Chan, A. W. H., Chhabra, P. S., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.. Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene, *Atmos. Chem. Phys.*, 7(14), 3909–3922, doi:10.5194/acp-7-3909-2007, 2007.
- Nogueira, T., Dominutti, P. A., Carvalho, L. R. F., Fornaro, A., & Andrade, M. F.. Formaldehyde and acetaldehyde measurements in urban atmosphere impacted by the use of ethanol biofuel. Metropolitan Area of Sao Paulo (MASP), 2012 – 2013. *Fuel*, 134, 505–513. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.091>, 2014.
- Nozière B. et al., The Molecular Identification of Organic Compounds in the Atmosphere: State of the Art and Challenges, DOI: 10.1021/cr5003485, *Chem. Rev.*, 115, 3919–3983, 2015.
- O’Dowd, C. D., and G. de Leeuw, Marine aerosol production: A review of the current knowledge, *Philos.Trans.R.Soc.A*, 365 (1856), 1753–1774, 2007.
- Odum, J. R.; Jungkamp, T. P. W.; Griffin, R. J.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H. The Atmospheric Aerosol-Forming Potential of Whole Gasoline Vapor. *Science*, 276 (5309), 96–99. (13), 1997.
- Pacyna J.M. et Graedel T.E., Atmospheric emissions inventories. status and prospects. *Annual Review Energy Environment*, 20, pp. 262-300, 1995.
- Palmer, P. I. and Shaw, S. L.. Quantifying global marine isoprene fluxes using MODIS chlorophyll observations, *Geophys. Res. Lett.*, 32(9), 1–5, doi:10.1029/2005GL022592, 2005.
- Pandis, S. N., Harley, R. A., Cass, G. R. and Seinfeld, J. H.. Secondary organic aerosol formation and transport, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26(13), 2269–2282, doi:10.1016/0960-1686(92)90358-R, 1992.
- Parrish, D. D., Kuster, W. C., Shao, M., Yokouchi, Y., Kondo, Y., Goldan, P. D., de Gouw, J. A., Koike, M. and Shirai, T.. Comparison of air pollutant emissions among mega-cities, *Atmos. Environ.*, 43(40), 6435–6441, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.06.024, 2009.
- Pankow, J. F.. An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol, *Atmos. Environ.*, 28, 189–193, 1994.
- Passant, N. R.. Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds, AEA Technol. Rep. ENV-0545, (1), 1–289, 2002.
- van Pinxteren, D., Plewka, A., Hofmann, D., Müller, K., Kramberger, H., Svrčina, B., Bächmann, K., Jaeschke, W., Mertes, S., Collett, J. L. and Herrmann, H.: Schmücke hill cap cloud and valley stations aerosol characterisation during FEBUKO (II): Organic compounds, *Atmos. Environ.*, 39(23–24), 4305–4320, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.02.014, 2005.
- Pouliot, G., Pierce, T., Denier van der Gon, H., Schaap, M., Moran, M. and Nopmongkol, U.. Comparing emission inventories and model-ready emission datasets between Europe and North America for the AQMEII project, *Atmos. Environ.*, 53, 4–14, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.12.041, 2012.
- Pozzer, A., De Meij, A., Pringle, K. J., Tost, H., Doering, U. M., Van Aardenne, J. and Lelieveld, J.. Distributions and regional budgets of aerosols and their precursors simulated with the EMAC chemistry-climate model, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(2), 961–987, doi:10.5194/acp-12-961-2012, 2012.
- Pozzer, A., P. Zimmermann, U.M. Doering, J. van Aardenne, H. Tost, G. Janssens-Maenhout and J. Lelieveld, Effects of business-as-usual anthropogenic emissions on air quality. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 12, 8617-8676, 2012.
- Presto, A. A., Miracolo, M. A., Donahue, N. M. and Robinson, A. L.. Secondary organic aerosol formation from high-NOx Photo-oxidation of low volatility precursors. N-alkanes, *Environ. Sci. Technol.*, 44(6), 2029–2034, doi:10.1021/es903712r, 2010.
- Pulles M.P.J. et Bultjes P.J.H., Validation and verification of emission inventory data. *Air pollution emission inventory*, Ed. H. Power & J.M. Baldasano, vol. 3, Southampton, UK, Computational Mechanics Publications, pp. 1-49, 1998.

- Raventos-Duran, T., Camredon, M., Valorso, R., Mouchel-Vallon, C. and Aumont, B.. Structure-activity relationships to estimate the effective Henry's law constants of organics of atmospheric interest, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(16), 7643–7654, doi.10.5194/acp-10-7643-2010, 2010.
- Redelsperger, J. L., Thorncroft, C. D., Diedhiou, A., Lebel, T., Parker, D. J., and Polcher, J.. African monsoon multidisciplinary analysis - An international research project and field campaign, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 87, 1739, 2006.
- Redelsperger, et al., *Le livre blanc* <http://amma.mediasfrance.org/france/index.2002a>
- Robinson A.L., Neil M. Donahue, Manish K. Shrivastava, Emily A. Weitkamp, Amy M. Sage, Andrew P. Grieshop, Timothy E. Lane, Jeffrey R. Pierce, Spyros N. Pandis, Rethinking Organic Aerosols. Semivolatile Emissions and Photochemical Aging, *Science* 02, Vol. 315, 5816, pp. 1259-1262 DOI. 10.1126/science.113306, 2007.
- Rose, C., Zha, Q., Dada, L., Yan, C., Lehtipalo, K., Junninen, H., Mazon, S. B., Jokinen, T., Sarnela, N., Sipilä, M., Petäjä, T., Kerminen, V. M., Bianchi, F. and Kulmala, M.. Observations of biogenic ion-induced cluster formation in the atmosphere, *Sci. Adv.*, 4(4), 1–11, doi.10.1126/sciadv.aar5218, 2018.
- Rose, C., Chaumerliac, N., Deguillaume, L., Perroux, H., Mouchel-Vallon, C., Leriche, M., Patryl, L., and Armand, P.: Modeling the partitioning of organic chemical species in cloud phases with CLEPS (1.1), *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 2225-2242, <https://doi.org/10.5194/acp-18-2225-2018>, 2018.
- Roumeau, R., Brémaud, P., Rivire, E., Baldy, S. and Baray, J.L., Tropical cirrus clouds: a possible sink for ozone, *Geophys. Res. Lett.*, vol. 27, 15, 2233-2236, AUGUST 1, 2000.
- Safieddine, S. A., Heald, C. L. and Henderson, B. H.. The global nonmethane reactive organic carbon budget. A modeling perspective, *Geophys. Res. Lett.*, doi.10.1002/2017GL072602, 2017.
- Salameh, T.; Sauvage, S.; Afif, C.; Borbon, A.; Leonardis, T.; Brioude, J.; Waked, A.; Locoge, N. Exploring the seasonal NMHC distribution in an urban area of the Middle East during ECOCEM campaigns. very high loadings dominated by local emissions and dynamics. *Environ. Chem.*, 12 (3), 316–328, 2015.
- Salameh, T., Sauvage, S., Afif, C., Borbon, A. and Locoge, N.. Source apportionment vs. emission inventories of non-methane hydrocarbons (NMHC) in an urban area of the Middle East. Local and global perspectives, *Atmos. Chem. Phys.*, 16(5), doi.10.5194/acp-16-3595-2016, 2016.
- Salameh, T., Borbon, A., Afif, C., Sauvage, S., Leonardis, T., Gaimoz, C. and Locoge, N.. Composition of gaseous organic carbon during ECOCEM in Beirut, Lebanon. New observational constraints for VOC anthropogenic emission evaluation in the Middle East, *Atmos. Chem. Phys.*, 17(1), 193–209, doi.10.5194/acp-17-193-2017, 2017a.
- Salameh, T., Borbon, A., Afif, C., Sauvage, S., Leonardis, T., Gaimoz, C. and Locoge, N.. Composition of gaseous organic carbon during ECOCEM in Beirut, Lebanon. New observational constraints for VOC anthropogenic emission evaluation in the Middle East, *Atmos. Chem. Phys.*, 17(1), doi.10.5194/acp-17-193-2017, 2017b.
- Salameh, T., Sauvage, S., Locoge, N., Gauduin, J., Perrussel, O. and Borbon, A.. Spatial and temporal variability of BTEX in Paris megacity. Two-wheelers as a major driver, *Atmos. Environ. X*, 1(June 2018), 100003, doi.10.1016/j.aeoa.2018.100003, 2019.
- Sartelet, K.N., Couvidat, F., Seigneur, C., Roustan, Y., Impact of biogenic emissions on air quality over Europe and North America. *Atmos. Environ.* 53, 131e141, 2012.
- Saunders, S. M., M. E. Jenkin, R. G. Derwent, and M. J. Pilling (2003), Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A). Tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 161–180, doi.10.5194/acp-3-161-2003.
- Saxena, P., Hildemann, L. M., McMurry, P. H., and Seinfeld, J. H.: Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles, *J. Geophys. Res.*, 100, 18755-18770, 1995.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C1–C32 Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1169–1180, 2002.

- doi:10.1021/es0108077, 2002.
- Seika M., Metz N. et Harrison R.M., Characteristics of urban and state emissions inventories- a comparison of examples from Europe and the United States. *The Science of the Total Environment*, 189/190, pp. 221-234, 1996.
- Shantz, N., Leaitch, R., and Gaffrey, P. F.: Effect of organics of low solubility on the growth rate of cloud droplets, *J. Geophys. Res.*, 108(D5), 4168, doi:10.1029/2002JD002540, 2003.
- Shrivastava, et al., Recent advances in understanding secondary organic aerosol: Implications for global climate forcing, review of *Geophysics*, 509-559, doi:10.1002/2016RG000540, 2017.
- von Schneidmesser, E.; Monks, P. S.; Plass-Duelmer, C. Global comparison of VOC and CO observations in urban areas. *Atmos. Environ.*, 44 (39), 5053–5064, 2010.
- Von Schneidmesser, E., Monks, P. S., Gros, V., Gauduin, J. and Sanchez, O.. How important is biogenic isoprene in an urban environment? A study in London and Paris, *Geophys. Res. Lett.*, 38(19), 1–7, doi:10.1029/2011GL048647, 2011.
- von Schneidmesser, E., Coates, J., Denier van der Gon, H. A. C., Visschedijk, A. J. H. and Butler, T. M.. Variation of the NMVOC speciation in the solvent sector and the sensitivity of modelled tropospheric ozone, *Atmos. Environ.*, 135, 59–72, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.03.057, 2016.
- Shrivastava, M., Fast, J., Easter, R., Gustafson, W. I., Zaveri, R. A., Jimenez, J. L., Saide, P. and Hodzic, A.. Modeling organic aerosols in a megacity. Comparison of simple and complex representations of the volatility basis set approach, *Atmos. Chem. Phys.*, doi:10.5194/acp-11-6639-2011, 2011.
- Simpson, W. R., Brown, S. S., Saiz-Lopez, A., Thornton, J. A. and Von Glasow, R.. Tropospheric Halogen Chemistry. Sources, Cycling, and Impacts, *Chem. Rev.*, 115(10), 4035–4062, doi:10.1021/cr5006638, 2015.
- 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, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2213-2227, <https://doi.org/10.5194/acp-8-2213-2008>, 2008.
- Stevenson, D. S., Dentener, F. J., Schultz, M. G., Ellingsen, K., van Noije, T. P. C., Wild, O., Zeng, G., Amann, M., Atherton, C. S., Bell, N., Bergmann, D. J., Bey, I., Butler, T., Cofala, J., Collins, W. J., Derwent, R. G., Doherty, R. M., Drevet, J., Eskes, H. J., Fiore, A. M., Gauss, M., Hauglustaine, D. A., Horowitz, L. W., Isaksen, I. S. A., Krol, M. C., Lamarque, J. F., Lawrence, M. G., Montanaro, V., Müller, J. F., Pitari, G., Prather, M. J., Pyle, J. A., Rast, S., Rodriguez, J. M., Sanderson, M. G., Savage, N. H., Shindell, D. T., Strahan, S. E., Sudo, K. and Szopa, S.. Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 111(8), doi:10.1029/2005JD006338, 2006.
- Vautard, R., Menut, L., Beekmann, M., Chazette, P., Flamant, P. H., Gombert, D., Guédalia, D., Kley, D., Lefebvre, M.-P., Martin, D., Mégie, G., Perros, P. and Toupance, G.. A synthesis of the Air Pollution Over the Paris Region (ESQUIF) field campaign, *J. Geophys. Res.*, 108(D17), 8558, doi:10.1029/2003JD003380, 2003.
- Veres, P. R., Roberts, J. M., Cochran, A. K., Gilman, J. B., Kuster, W. C., Holloway, J. S., Graus, M., Flynn, J., Lefer, B., Warneke, C. and De Gouw, J.. Evidence of rapid production of organic acids in an urban air mass, *Geophys. Res. Lett.*, 38(17), 1–5, doi:10.1029/2011GL048420, 2011.
- Volkamer, R., Jimenez, J. L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L. T., Worsnop, D. R. and Molina, M. J.. Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution. Rapid and higher than expected, *Geophys. Res. Lett.*, 33(17), 1–4, doi:10.1029/2006GL026899, 2006.
- Waked, A. and Afif, C.. Emissions of air pollutants from road transport in Lebanon and other countries in the Middle East region, *Atmos. Environ.*, 61, 446–452, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.07.064, 2012.
- Waked, A., Sauvage, S., Borbon, A., Gauduin, J., Pallares, C., Vagnot, M. P., Léonardis, T. and Locoge, N.. Multi-year levels and trends of non-methane hydrocarbon concentrations observed in ambient air in France, *Atmos. Environ.*, 141, 263–275, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.06.059, 2016.
- Wang, G.; Cheng, S.; Wei, W.; Zhou, Y.; Yao, S.; Zhang, H. Characteristics and source apportionment of VOCs in the suburban area of Beijing, China. *Atmos. Pollut. Res.*, 7 (4), 711–724, 2016.
- Warneke, C., McKeen, S. A., de Gouw, J. A., Goldan, P. D., Kuster, W. C., Holloway, J. S., Williams, E. J., Lerner, B. M., Parrish, D. D., Trainer, M., Fehsenfeld, F. C., Kato, S., Atlas, E.

- L., Baker, A. and Blake, D. R.. Determination of urban volatile organic compound emission ratios and comparison with an emissions database, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 112(10), doi.10.1029/2006JD007930, 2007.
- Warneke, C., De Gouw, J. A., Holloway, J. S., Peischl, J., Ryerson, T. B., Atlas, E., Blake, D., Trainer, M. and Parrish, D. D.. Multiyear trends in volatile organic compounds in Los Angeles, California. Five decades of decreasing emissions, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 117(17), 1–10, doi.10.1029/2012JD017899, 2012.
- Williams, J., Holzinger, R., Gros, V., Xu, X., Atlas, E. and Wallace, D. W. R.. Measurements of organic species in air and seawater from the tropical Atlantic, *Geophys. Res. Lett.*, 31(23), 1–5, doi.10.1029/2004GL020012, 2004.
- Yassaa, N., Peeken, I., Zllner, E., Bluhm, K., Arnold, S., Spracklen, D. and Williams, J.. Evidence for marine production of monoterpenes, *Environ. Chem.*, 5(6), 391–401, doi.10.1071/EN08047, 2008.
- Yokelson, R. J., Christian, T. J., Karl, T. G., and Guenther, A.: Corrigendum to "The tropical forest and fire emissions experiment: laboratory fire measurements and synthesis of campaign data, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 3509–3527, 2008, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4497–4497, <https://doi.org/10.5194/acp-8-4497-2008>, 2008.
- Yu, J., Atmospheric Photooxidation of Alkylbenzenes: Application of a PFBHA GC/MS Method for Detection and Identification of Carbonyl Products, PhD Thesis, 1996.
- Yuan, B., Hu, W. W., Shao, M., Wang, M., Chen, W. T., Lu, S. H., Zeng, L. M., and Hu, M.. VOC 15 emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in eastern China, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 8815–8832, doi.10.5194/acp-13-8815-2013, 2013.
- Yuan, B., Koss, A. R., Warneke, C., Coggon, M., Sekimoto, K. and De Gouw, J. A.. Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry. Applications in Atmospheric Sciences, *Chem. Rev.*, 117(21), 13187–13229, doi.10.1021/acs.chemrev.7b00325, 2017.
- Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Allan, J. D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M. R., Takami, A., Middlebrook, A. M., Sun, Y. L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P. F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J. T., Miyoshi, T., Shiono, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R. J., Rautiainen, J., Sun, J. Y., Zhang, Y. M. and Worsnop, D. R.. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes, *Geophys. Res. Lett.*, 34(13), n/a-n/a, doi.10.1029/2007GL029979, 2007.
- Zannoni, N., Gros, V., Sarda Esteve, R., Kalogridis, C., Michoud, V., Dusanter, S., Sauvage, S., Locoge, N., Colomb, A. and Bonsang, B.. Summertime OH reactivity from a receptor coastal site in the Mediterranean Basin, *Atmos. Chem. Phys.*, 17(20), 12645–12658, doi.10.5194/acp-17-12645-2017, 2017.
- Zhang, Q. J., Beekmann, M., Drewnick, F., Freutel, F., Schneider, J., Crippa, M., Prevot, A. S. H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Gros, V., Borbon, A., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J.-F., Denier van der Gon, H. A. C., Haeffelin, M., Dupont, J.-C., Siour, G., Petetin, H., Bessagnet, B., Pandis, S. N., Hodzic, A., Sanchez, O., Honoré, C., and Perrussel, O.: Formation of organic aerosol in the Paris region during the MEGAPOLI summer campaign: evaluation of the volatilitybasis-set approach within the CHIMERE model, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 5767–5790, doi:10.5194/acp-13-5767-2013, 2013.
- Zhang, X., Schwantes, R. H., Coggon, M. M., Loza, C. L., Schilling, K. A., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Role of ozone in SOA formation from alkane photooxidation, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 1733–1753, <https://doi.org/10.5194/acp-14-1733-2014>, 2014.
- Zhang, H., et al., Monoterpenes are the largest source of summertime organic aerosol in the southeastern United States. *PNAS*, 115 (9) 2038–2043; doi.org.insu.bib.cnrs.fr/10.1073/pnas.1717513115, 2018.
- Zhao, Y., Hennigan, C. J., May, A. A., Tkacik, D. S., De Gouw, J. A., Gilman, J. B., Kuster, W. C., Borbon, A. and Robinson, A. L.. Intermediate-volatility organic compounds. A large source of secondary organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 48(23), doi.10.1021/es5035188, 2014.
- Zhao, Y., Nguyen, N. T., Presto, A. A., Hennigan, C. J., May, A. A. and Robinson, A. L.. Intermediate

Volatility Organic Compound Emissions from On-Road Gasoline Vehicles and Small Off-Road Gasoline Engines, *Environ. Sci. Technol.*, 50(8), 4554–4563, doi.10.1021/acs.est.5b06247, 2016.

Annexe 1 . Curriculum Vitae - Publications

Née le 28 mars 1975 à Pau (64)

3 enfants

Laboratoire de Météorologie Physique LaMP/CNRS

Université Clermont Auvergne

Bat 5, 2ème étage, 4 av. Blaise Pascal

63178 Aubière Cedex - France -

Tel. +33 (0)4 73 40 73 50

e-mail.agnes.borbon@uca.fr

Diplômes & Qualifications

- 2003 :** Qualification aux fonctions de Maître de Conférences en 31^{ème} et 37^{ème} sections du CNU
- 2002 :** Doctorat en Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs, Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL), soutenue le 27 mars 2002, Mention très honorable avec les félicitations du jury.
- 1998 :** Diplôme d'Etudes Approfondies (DEA) en Chimie et Microbiologie de l'Eau, Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA), mention AB.
- 1997 :** Maîtrise des Sciences et Techniques (MST) en Mesure et Traitement des Pollutions et Nuisances, Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA)

Recherche

- Depuis Sept. 2015 :** Chargée de Recherche Classe Normale CNRS au Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP), UMR 6016, Clermont-Ferrand, France
- Depuis Août 2012 :** Chargée de recherche 1^{ère} classe CNRS, affectée au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphérique (LISA) UMR 7583, Créteil, France.
- Nov. 2011-Juil. 2012 :** Mission longue durée au National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Boulder, CO, Etats-Unis.
- Nov. 2010-Oct. 2011 :** Visiting Fellow dans le cadre d'une mise à disposition par le CNRS au National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Boulder, CO, Etats-Unis
- Oct. 2005- Nov.2010 :** Chargée de recherche 2^{ème} classe CNRS, affectée au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphérique (LISA) UMR 7583, Créteil, France.

- Nov. 2003 – Oct. 2005 :** Boursière postdoctorale du CNRS affectée au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphérique (LISA) UMR 7583, Créteil, France.
- Mai 2002 - Sept. 2003 :** Contrat postdoctoral au Centre de Recherche de l'Ecole des Mines de Douai, affectée au Département Chimie et Environnement, Douai, France.
- Oct. 1998 - Mars 2002 :** Bourse de recherche de l'Ecole des Mines de Douai, France.

Encadrement

- Co-encadrement de 6 thèses (3 soutenues et 3 en cours)

- 2018-2021 :** Mohamed Boraïy. Composition, variability and sources of air pollution in the Greater Cairo area (Egypt) : towards an assessment of health impacts. Financement. Université de Port Saïd, Egypte. Direction de these. M. El MEtwally et A. Borbon.
- 2017- 2020 :** Bayetoulaye Thera. Déterminants *photochimiques en régions contrastées source et de transport*. Direction de thèse : N. Chaumerliac et A. Borbon (90%). Financement : Bourse MRES, ED SF, UCA.
- 2016-2019 :** Miao Wang, *Etude des partitions air-eau des composés organiques volatils dans l'atmosphère nuageuse*. Direction de thèse .L. Deguillaume et A. Borbon (50%). Financement : Bourse MRES, ED SF, UCA
- 2015-2016 :** Pamela Dominutti. *Composition et sources des Composés Organiques Volatils dans la mégapole de São Paulo*. Thèse de l'Université de São Paulo. Financement . Université de São Paulo (Brésil). Bourse FAPESP d'une visite de un an au LaMP. Direction de thèse . A. Fornaro et A. Borbon (30%). Soutenue le 28/11/2016
- 2009-2013 :** Warda Ait-Helal. Le carbone organique réactif gazeux dans l'atmosphère polluée de la mégapole parisienne : sources, variabilité et impact sur l'aérosol organique secondaire, ED SMRE, USTL, Financement . ADEME/Mines de Douai. Direction de thèse : N. Locoge, S. Sauvage, A. Borbon (50%). Soutenue 17/06/2013
- 2006-2009 :** Joelle Bechara. Impact de la mousson sur la chimie photoxydante en Afrique de l'Ouest. Direction de thèse : P. Perros et A. Borbon (70%). Financement : Soutenue le 04/12/2009

- Encadrement de 4 post-doctorants :

- 2008-2009 :** Charbel Afif (12 mois). Mesure des COV avec le préleveur AMOVOC. Financement : Université Paris 12.
- 2015-2016 :** Thérèse Salameh (18 mois). Sources et Impact des Précurseurs de

l'Aérosol Organique Secondaire (AOS) en zone urbaine : cas des composés organiques aromatiques et de faible volatilité. Financement : région Ile-de-France (DIM R2DS)

2016 : Antoine Waked (4 mois). Sources du formaldéhyde en Méditerranée de l'Ouest. Financement : ANR SAFMED.

2017-2018 : Pamela Dominutti (6 mois). Mesures et quantification des sources de COV en Afrique de l'Ouest. Financement : DACCWA (FP7)

- 8 stages de master
- 2 Ingénieurs d'étude contractuels

Enseignement et diffusion de la culture scientifique

Sept. 2017 : Intervention dans le module *Chimie Atmosphérique* du master 2 ScAC (UCA/OPGC) (6h)

Depuis 2015 : Participation aux visites de la station du puy de Dôme de l'OPGC

2005-2007 : Enseignement : « Pollution atmosphérique urbaine. interactions entre chimie, rayonnement et aérosols » (4 heures) pour les élèves de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussée (niveau master 2) organisé par le LMD (resp. . C. Basdevant)

Avril 2006 : Séminaire auprès de collégiens en classe de 4^{ème} dans le cadre des Itinéraires de Découvertes « Le métier de chercheur »

2003-2004 : Cours en Pollution atmosphériques en IUT « Hygiène Sécurité Environnement », Saint Denis, niveau 2^{ème} année (6h), Licence professionnelle (9h) et Formation continue (9h)

1998-2002 : Travaux pratiques de physico-chimie, niveau ingénieur 1^{ère} année (108h) : oxydoréduction, thermodynamique (analyse thermique différentielle, pression de vapeur, équilibres gazeux). Travaux dirigés de chimie générale, niveau 1^{ère} année (12h).

1999-2002 : Encadrement de Travaux de Recherche Elève (TRE) aux Mines de Douai, niveau ingénieur 4^{ème} année (160h)

Animation de la recherche

Au niveau national :

- Membre élue au Comité National du CNRS – section 19 (mandat 2016-2021)

- Membre du Comité Scientifique et Technique des Avions de recherche (CSTA) depuis 2012 – Animation de ChemCalInt (composant française du JRA d'EUFAIR TGOE)

Au niveau local :

- Membre élue au conseil et au conseil scientifique de l'OPGC (mandat 2018-2022)
- Membre élue au Conseil de laboratoire du LaMP (mandat 2017-2021)
- Co-organisatrice du workshop High air pollution in the East Mediterranean . open issues on emissions, mitigation and health effects, Istanbul, Turkey, Sept. 2015 (50 participants)
- Création et coordination avec Valérie GROS (LSCE) du groupe de travail EXPAIR réunissant les expérimentateurs de terrain de la chimie en phase gazeuse d'Ile de France 2008-2015
- Personne Responsable en Radioprotection (PCR) du LISA (2007-2012)
- Responsable du groupe GEMPO au LISA (avant sa restructuration) (5 personnes) (2006-2007)

Responsabilités contractuelles :

- Coordination des projets :
 - ECOCEM (Liban- France) (2010-2012)
 - CARBOSOR (PRIMEQUAL PREDIT (2010-2014)
 - Mini2GC- Défi CNRS Instrumentation aux limites, 2013
 - SIPAOS (Ile de France) (2014-2015)
 - TRANSEMED-Istanbul (ENVIMED) (Turquie – France) (2014-2016)
 - BioMASP (Brésil-France) (2018-2019)
 - POLCAIR (Liban – Egypte – France) (2017-2020)
- Participation LaMP dans les projets :
 - ANR BIOMAIDO WP2 (2018-2021)
- Participation aux projets :
 - DACCIWA (Afrique de l'Ouest 2015-2018) (coord. . P. Knippertz)
 - MEGAPOLI (Paris, 2008-2011) (coord. : A. Baklanov)
 - CalNEx (2010) (coord.: D. Parrish)
 - AMMA (Afrique de l'Ouest – 2004-2008) (coord. : T. Lebel et JL Redelsperger)
 - SAFMED (coord. K Sartelet) (2012-2016)
 - ChArMEx WP1 et WP2 (coord. : F. Dulac). Depuis 2012.
 - TRAQA (F. Ravetta et J.L. Attié) - 2012
 - LEFE CHAT Chimie Rapide (2007) et Emissions 2016

Travaux d'expertise :

- Rapporteur de plusieurs journaux scientifiques : ACP, JGR, EST, Environ. Poll.
- Revue de projets nationaux : LEFE CHAT, ADEME PRIMEQUAL
- Jury d'HDR: 1 (Irène Xueref – Gif sur Yvette – Juillet 2017)

- Jury de thèse (hors doctorants encadrés). 1 Gisèle Kristofiak – Orléans – Oct.2013 ;
Thérèse Salameh – Douai – Nov. 2014)

Production scientifique

Publications de rang A-----48

1. Dominutti P., Keita S., Bahino J., Colomb A., Liousse C., Eoboué V., Galy-Lacaux C., Bouvier L., Sauvage S. et **Borbon A.**, Anthropogenic VOC in Abidjan, southern West Africa: from source quantification to atmospheric impacts. Accepted in ACPD. December 2018.
2. Salameh T., Sauvage S.; Locoge N., Gauduin J.; Perrussel O.; **Borbon A.**, Spatial and temporal variability of BTEX in Paris megacity: two wheelers as a major driver. Accepté à Atmos. Environ. X. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590162118300030?via%3Dihub>
3. Keita S., Liousse C., Yoboué V., Dominutti P., Guinot B., Assamoi E.M., **Borbon A.**, Haslett S.L., Bouvier L., Colomb A., Coe H., Akpo A., Adon J., Bahino J., Doumbia M., Djossou J., Galy-Lacaux C., Gardrat E., Gnamien S., Léon JF., Ossouhou M., Touré N'Datchoh E., Roblou L., Particle and VOC emission factor measurements for anthropogenic sources in West Africa, Atmos. Chem. Phys., 18, 7691-7708, 2018, <https://doi.org/10.5194/acp-18-7691-2018>.
4. **Borbon A.**, A. Boynard, T. Salameh, A. Baudic, V. Gros, J. Gauduin, O. Perrussel, C. Pallares, Is traffic still an important emitter of mono-aromatic organic compounds in European urban areas? Environ. Sci. Technol. 2018, 52, 513–521, doi. 10.1021/acs.est.7b01408
5. Brito J., Freney E., Dominutti P., **Borbon A.**, Haslett S.L., Batenburg A.M., Colomb A., Dupuy R., Denjean C., Burnet F., Bourriane T., Deroubaix A., Sellegri K., Borrmann S., Coe H., Flamant C., Knippertz P., Schwarzenboeck A., Assessing the role of anthropogenic and biogenic sources on PM1 over southern West Africa using aircraft measurements, Atmos. Chem. Phys., 18, 757-772, 2018, <https://doi.org/10.5194/acp-18-757-2018>.
6. Freney E., Sellegri S., Chrit M., Adachi K., Brito J., Waked A., **Borbon A.**, Colomb A., Dupuy R., Pichon JM., Bouvier L., Delon C., Jambert C., Durand P., Denjean C., Bourriane T., Gaimoz C., Triquet S., Féron A., Beekmann M., Dulac F., Sartelet S., Aerosol composition and the contribution of SOA formation over Mediterranean forests, Atmos. Chem. Phys., 18, 7041-7056, 2018, <https://doi.org/10.5194/acp-18-7041-2018>
7. Wheida A., Nasser A., El Nazer M., **Borbon A.**, Abo El Ata GA., Wahab M.A., Alfaro S.C., Tackling the mortality from long-term exposure to outdoor air pollution in megacities. Lessons from the Greater Cairo case study. Environmental Research 160, 223–231, 2017, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2017.09.028>
8. Dhaini HR., T. Salameh, A. Waked, S. Sauvage, **A. Borbon**, P. Formenti and JF. Doussin, N. Locoge, C. Afif, Quantitative cancer risk assessment and local mortality burden for ambient air pollution in an eastern Mediterranean City, Environ. Sci. Pollut Res., (2017) 24.14151–14162, DOI 10.1007/s11356-017-9000-y
9. Salameh T., Sauvage S., Afif C., **Borbon A.**, Locoge N., Source apportionment vs. emission inventories of non-methane hydrocarbons (NMHC) in an urban area of the Middle East. local and global perspectives, Atmos. Chem. and Physics, 16, 3595–3607, 2016, doi.10.5194/acp-16-3595-2016
10. Janssen R.H.H., Tsimpidi A.P., Karydis V.A., Pozzer A., Lelieveld J., Crippa M., Prevôt A.S.H., Ait-Helal W., **Borbon A.**, Sauvage S., Locoge N., Influence of local production and vertical transport on the organic aerosol budget over Paris. J. of Geophys. Res. doi. 10.1002/2016JD026402
11. Michoud V. J. Sciare, S. Sauvage, S. Dusanter, T. Léonardis, V. Gros, C. Kalogridis, N. Zannoni, A. Féron, JE. Petit, Vi. Crenn, D. Baisnée, R. Sarda-Estève, N. Bonnaire, N. Marchand, H. Langley DeWitt, J. Pey, A. Colomb, F. Gheusi, S. Szidat, I. Stavroulas, **A. Borbon**, and N. Locoge,, Organic carbon at a remote site of the western Mediterranean Basin. composition, sources and chemistry during the ChArMEx SOP2 field experiment, Atmos. Chem. and Physics, 2017, doi.10.5194/acp-2016-955, 2017
12. Salameh T., **A. Borbon**, C. Afif, S. Sauvage, T. Leonardis, C. Gaimoz, and N. Locoge, Composition of gaseous organic carbon during ECOCEM in Beirut, Lebanon. new observational constraints for VOC

- anthropogenic emission evaluation in the Middle East, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 193-209, <https://doi.org/10.5194/acp-17-193-2017>, 2017
13. Dominutti P.A., Nogueira, T., **Borbon, A.**, de Fatima Andrade, M., Fornaro, A., One-year of NMHCs hourly observations in São Paulo megacity: meteorological and traffic emissions effects in a large ethanol burning context, *Atmos. Environ.*, 142, 3716, 2016.
 14. Hassler B., Brian C. McDonald, Gregory J. Frost, **A. Borbon**, David C. Carslaw, et al.. Analysis of long-term observations of NO_x and CO in megacities and application to constraining emissions inventories. *Geophysical Research Letters*, American Geophysical Union, 2016, 43 (18), pp.9920–9930.
 15. Waked A., Sauvage, S., **Borbon, A.**, Gauduin, J., Pallares, C., Vagnot, MP., Léonardis, T., Locoge, N., Multi-year levels and trends of non-methane hydrocarbon concentrations observed in ambient air in France, <http://dx.doi.org/insu.bib.cnrs.fr/10.1016/j.atmosenv.2016.06.059>, *Atmos. Environ.*, 141, Pages 263–275, 2016.
 16. Pikridas M., J. Sciare, F. Freutel, S. Crumeyrolle, S.-L. von der Weiden-Reinmüller, A. **Borbon, A.** Schwarzenboeck, M. Merkel, M. Crippa, E. Kostenidou, M. Psichoudaki, L. Hildebrandt, G. J. Engelhart, T. Petäjä, A. S.H. Prévôt, F. Drewnick, U. Baltensperger, A. Wiedensohler, M. Kulmala, Matthias Beekmann, S. N. Pandis, In situ formation and spatial variability of particle number concentration in a European megacity, *Atmos. Chem. Phys.*, 15,10219–2015, 2015
 17. Beekmann M., A. S. H. Prévôt, F. Drewnick, J. Sciare, S. N. Pandis, H. A. C. Denier van der Gon, M. Crippa, F. Freutel, L. Poulain, V. Ghersi, E. Rodriguez, S. Beirle, P. Zotter, S.-L. von der Weiden-Reinmüller, M. Bressi, C. Fountoukis, H. Petetin, S. Szidat, J. Schn, **Borbon A.**, V. Gros, N. Marchand, J. L. Jaffrezo, A. Schwarzenboeck, A. Colomb, A. Wiedensohler, S. Borrmann, M. Lawrence, A. Baklanov, and U. Baltensperger, In-situ, satellite measurement and model evidence for a dominant regional contribution to fine particulate matter levels in the Paris Megacity, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 9577–9591, 2015
 18. Di Biagio C., Lionel Doppler, Cécile Gaimoz, Noël Grand, Gérard Ancellet, et al.. Continental pollution in the western Mediterranean basin: vertical profiles of aerosol and trace gases measured over the sea during TRAQA 2012 and SAFMED 2013. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15 (16), pp.9611–9630. .
 19. Salameh T., S. Sauvage, A. Charbel, **A. Borbon**, T. Léonardis, J. Brioude, A. Waked, N. Locoge, Exploring the seasonal NMHC distribution in an urban area of the Middle East during ECOCEM campaigns: very high loadings dominated by local emissions and dynamics, *Environ. Chem.*, <http://dx.doi.org/10.1071/EN14154>, 2015 PDF
 20. Michoud V., JF Doussin, A. Colomb, Charbel Afif, **A. Borbon**, et al. : Strong HONO formation in a suburban site during snowy days. *Atmospheric environment*, Elsevier, 2015, 116, pp.155–158.
 21. Ait-Helal W., A. Beeldens, E. Boonen, **A. Borbon**, A. Boreave, et al.: On-road measurements of NMVOCs and NO_x. Determination of light-duty vehicles emission factors from tunnel studies in Brussels city center. *Atmospheric Environment*, Elsevier, 2015, 122, pp.799–807. .
 22. Ait-Helal W., **Borbon, A.**, Sauvage, S., de Gouw, J. A., Colomb, A., Gros, V., Freutel, F., Crippa, M., Afif, C., Baltensperger, U., Beekmann, M., Doussin, J.-F., Durand-Jolibois, R., I. Fronval, , N. Grand, N, Léonardis, T., Lopez, M., Michoud, V., Miet, K., Perrier, S., Prévôt, A. S. H., Schneider, J., Siour, G., Zapf, P., and Locoge, N., Volatile and intermediate volatility organic compounds in suburban Paris. variability, origin and importance for SOA formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 2014, 14, 10439–10464, [doi.10.5194/acp-14-10439-2014](https://doi.org/10.5194/acp-14-10439-2014)
 23. Boynard A., **A. Borbon**, T. Léonardis, B. Barletta, S. Meinardi, D. R. Blake, N. Locoge, Spatial and seasonal variability of measured anthropogenic non-methane hydrocarbons in urban atmospheres. Implication on emission ratios, *Atmo. Environ.* 01/2014; 82.258–267, 2014
 24. Zhao Y., C. J. Hennigan, A. A. May, D. S Tkacik, J. A. de Gouw, J. B. Gilman, W. Kuster, **A. Borbon**, A. L. Robinson, Intermediate-volatility organic compounds: a large source of secondary organic aerosol, *Env. Sc. Tech.*, 48(23) Pages. 13743-13750, DOI. 10.1021/es5035188, 2014.
 25. Li R., B.Palm, **A. Borbon**, M. Graus, C. Warneke, A. Ortega, D. Day, B. Brune, J. Luis Jimenez, J.de Gouw, Laboratory studies on secondary organic aerosol formation from crude oil vapors, *Environ. Sc. Tech.*, DOI.10.1021/es402265y, 2013
 26. **Borbon, A.**, J.B. Gilman, W. C. Kuster, N. Grand, S. Chevaillier, A. Colomb, C. Dolgorouky, V. Gros, M. Lopez, R. Sarda-Estève, J. Holloway, J. Stutz, O. Perrussel, H. Petetin, S. McKeen, M. Beekmann , C. Warneke, D.D. Parrish and J.A. de Gouw, Emission ratios of anthropogenic VOC in northern mid-

- latitude megacities: observations vs. emission inventories in Los Angeles and Paris. *J. Geophys. Res.*, vol. 118, 2041–2057, doi.10.1002/jgrd.50059, 2013
27. E. J. Freney, K. Sellegri, F. Canonaco, A. Colomb, **A. Borbon**, V. Michoud, J.-F. Doussin, S. Crumeyrolle, N. Amarouch, J.-M. Pichon, A. S. H. Prévôt, M. Beekmann, and A. Schwarzenböeck Characterizing the impact of urban emissions on regional aerosol particles; airborne measurements during the MEGAPOLI experiment, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 13, 24885-24924, 2013
 28. Michoud V., A. Colomb, **A. Borbon**, K. Miet, M. Beekmann, M. Camredon, B. Aumont, S. Perrier, P. Zapf, G. Siour, W. Ait-Helal, C. Afif, A. Kukui, M. Furger, J. C. Dupont, M. Haeffelin and J. F. Doussin, Study of the unknown HONO daytime source at an European suburban site during the MEGAPOLI summer and winter field campaigns, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 13, 23639-23690, 2013.
 29. Waked A., C. Afif, J. Brioude, P. Formenti, S. Chevaillier, I. el Haddad, JF. Doussin, **A. Borbon**, C. Seigneur, Composition and Source Apportionment of Organic Aerosol in Beirut, Lebanon, During Winter 2012, *Aerosol Science and Technology* 2013; DOI.10.1080/02786826.2013.831975
 30. Waked A., C. Seigneur, F. Couvidat, Y. Kim, K. Sartelet, C. Afif, **A. Borbon**, P. Formenti, S. Sauvage, Modeling air pollution in Lebanon: evaluation at a suburban site in Beirut. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 5873-5886, 2013.
 31. Zhang Q.J., M. Beekmann, F. Drewnick, F. Freutel, J. Schneider, M. Crippa, A. S. H. Prevot, U. Baltensperger, L. Poulain, A. Wiedensohler, J. Sciare, V. Gros, **A. Borbon**, A. Colomb, V. Michoud, J.-F. Doussin, H. A. C. Denier van der Gon, M. Haeffelin, J.-C. Dupont, G. Siour, H. Petetin, B. Bessagnet, S. N. Pandis, A. Hodzic, O. Sanchez, C. Honoré, O. Perrussel, Formation of organic aerosol in the Paris region during the MEGAPOLI summer campaign. evaluation of the volatility-basis-set approach within the CHIMERE model, *Atmos. Chem. Phys.*, DOI.10.5194/acp-13-5767-2013, 2013
 32. F. Freutel, J. Schneider, F. Drewnick, S.-L. von der Weiden-Reinmüller, M. Crippa, A. S. H. Prévôt, U. Baltensperger, L. Poulain, A. Wiedensohler, J. Sciare, R. Sarda-Estève, J. F. Burkhardt, S. Eckhardt, A. Stohl, V. Gros, A. Colomb, V. Michoud, J. F. Doussin, **A. Borbon**, M. Haeffelin, Y. Morille, M. Beekmann, S. Borrmann, Aerosol particle measurements at three stationary sites in the megacity of Paris during summer 2009. Meteorology and air mass origin dominate aerosol particle composition and size distribution. *Atmos. Chem. Phys. Disc.* <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/12/22199>, 2012
 33. V. Michoud, A. Kukui, M. Camredon, A. Colomb, **A. Borbon**, K. Miet, B. Aumont, M. Beekmann, R. Durand-Jolibois, S. Perrier, P. Zapf, G. Siour, W. Ait-Helal, N. Locoge, S. Sauvage, V. Gros, C. Afif, M. Furger, G. Ancellet, and J. F. Doussin, Radical budget analysis in a suburban European site during the MEGAPOLI summer field campaign, *Atmos. Chem. Physics*, 12.11951-11974, 2012
 34. de Gouw, J. A., J. B. Gilman, **A. Borbon**, C. Warneke, W. C. Kuster, P. D., Goldan, J. S. S. Holloway, J. Peischl, T. B. B. Ryerson, D. D. D. Parrish, D. R. Gentner, A. H. Goldstein, and R. A. Harley, Increasing atmospheric burden of ethanol in the United States, *Geophys. Res. Lett.*, doi.10.1029/2012GL052109, 2012.
 35. **Borbon, A.**, M. Ruiz, J. Bechara, B. Aumont, M. Chong, H. H. Huntrieser, C. Mari, C. E. Reeves, G. Scialom, T. Hamburger, H. Stark, C. Afif, C. Jambert, G. Mills, H. Schlager, and P. E. Perros, Transport and chemistry of formaldehyde by mesoscale convective systems in West Africa during AMMA 2006, *J. Geophys. Res.*, **117**, D12301, doi.10.1029/2011JD017121, 2012.
 36. Brands M., Kamphus, M., Böttger, T, Schneider, J., Drewnick, F., Roth, A., Curtius, J., Voigt, C., **Borbon, A.**, Beekmann, M., Bourdon, A., Perrin, T. and Borrmann, S., Characterization of a Newly Developed Aircraft-Based Laser Ablation Aerosol Mass Spectrometer (ALABAMA) and First Field Deployment in Urban Pollution Plumes over Paris During MEGAPOLI 2009', *Aerosol Science and Technology*, 45. 1, 46 - 64, 2011.
 37. Bechara J., **Borbon A.**, Jambert C., Colomb A., Perros PE., Evidence of the impact of deep convection on reactive Volatile Organic Compounds in the upper tropical troposphere during the AMMA experiment in West Africa, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 10321–10334, doi.10.5194/acp-10-10321-2010, 2010.
 38. Reeves C.E., Formenti P., Afif C., Ancellet G., Attié J.L., Bechara J., **Borbon A.**, et al. Chemical and aerosol characterisation of the troposphere over West Africa during the monsoon period as part of AMMA, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 7575-7601, 2010.
 39. Mari C.H., Reeves C.E., Law K.S., Ancellet G., Andre-Hernandez MD., Barret B., Bechara J., **Borbon A.** et al., Atmospheric composition of West Africa: highlights from the AMMA international program, *Atmospheric Science Letter*, DOI. 10.1002/asl.289, 2010

40. Afif C., Chélala C., **Borbon A.**, Abboud M., Adjizian-Gérard J., Farah W., Jambert C., Zaarour R., Badaro Saliba N., Perros PE., Rizk T., SO₂ in Beirut: air quality implication and effects of local emissions and long-range transport, *Air Quality Atmosphere and Health*, DOI10.1007/s11869-008-0022-y, 2008.
41. Ancellet G., Leclair de Bellevue J., Mari C., Nedelec P. Kukui A., **Borbon A.**, Perros PE., Role of convective transport on tropospheric ozone chemistry revealed by aircraft observations during the wet season of the AMMA campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 383-411, 2009.
42. Bechara J., **A. Borbon**, C. Jambert and P. E. Perros, New off-line aircraft instrumentation for non-methane hydrocarbon measurements, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, doi.10.1007/s00216-008-2330-3, 2008.
43. **Borbon A.**, P. Coddeville, N. Locoge, J.C. Galloo, Characterising sources and sinks of rural VOCs in eastern France, *Chemosphere*, 57. 931-942, 2004
44. Badol C., **A. Borbon**, N. Locoge, T. Léonardis, J.C. Galloo, 2004, An automated monitoring system for VOC ozone precursors analysis in ambient air: development, implementation and data analysis, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378 . 1815-1824.
45. **Borbon A.**, H. Fontaine, N. Locoge, M. Veillerot, J.C. Galloo, 2003, Developing receptor-oriented methods for Non-Methane Hydrocarbon characterisation in urban air. Part I. Source identification, *Atmospheric Environment*, 37(29). 4051-4064.
46. **Borbon A.**, H. Fontaine, N. Locoge, M. Veillerot, J.C. Galloo, 2003, Developing receptor-oriented methods for Non-Methane Hydrocarbon characterisation in urban air. Part II. Source apportionment, *Atmospheric Environment*, 37(29). 4065-4076.
47. **Borbon A.**, N. Locoge, M. Veillerot, J.C. Galloo, R. Guillermo, Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources, *The Science of the Total Environment*, 292. 177-191, 2002.
48. **Borbon A.**, H. Fontaine, M. Veillerot, N. Locoge, J.C. Galloo, R. Guillermo, 2001, An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban sampling location, *Atmospheric Environment*, 35(22). 3749-3760.

Chapitres d'ouvrage-----2

1. Air quality and climate in the Mediterranean region (chapitre 4) *in* The Mediterranean region under climate change. Coord. Allenvi, IRD Editions, Marseille, 725 pages, 2016.
2. Mc Quaid J., Schlager H. et al., "Gas Phase measurement" In M. Wendisch and JL. Brenguier, *Airborne Measurements for Environmental Research*. ISBN. 978-3-527-40996-9, 641 pages, March 2013

Conférences internationales – oral-----23

1. **Borbon A.**, F. Dulac et al., Urban atmospheric pollution within TRANSEMED : from emission evaluation to health impact assessment in the Eastern Mediterranean, 1st International Conference on Climate Change in the Mediterranean and the Middle East : challenges and solution, 16-19 mai 2018, Nicosia (Chypre).
2. **Borbon A.**, Dominutti P., A. Colomb, J. Brito, A. Schwarzenboeck, C. Reeves, Emissions and ageing of volatile organic compounds in West-Africa from their airborne observations, EGU General Assembly, 8-13 avril 2018
3. S. Sauvage, **A. Borbon**, et al., Assessing the contribution of anthropogenic and natural sources of particulate and gaseous air pollutants over the Mediterranean basin within the ChArMEx project, EGU General Assembly, 8-13 avril 2018.
4. Brito J., Freney E., Colomb A., Dupuy R., Duplissy J., Denjean C., Dominutti P., Batenburg A., Haslett S., Schulz C., Bourrienne T., Burnet F., **Borbon A.**, et al., On the impact of anthropogenic emissions on biogenic SOA formation above West Africa. results from DACCIIWA aircraft field campaign, EGU General Assembly, 23-28 avril 2017
5. **Borbon A.**, A. Boynard , T. Salameh, A. Baudic, V. Gros, A. Waked, S. Sauvage, N. Locoge, O. Sanchez, S., Bonneau, P. Probellet Are traffic emissions still an important emitter of mono-aromatic organic compounds in northern mid-latitude urban areas ? 21st International Transport and Air Pollution Conference (TAP 2016), 24-26 mai 2016, Lyon (France).

6. T. Salameh, **A. Borbon**, Elucidating the origin of the enrichment in aromatic compounds in Paris megacity atmosphere. 21st International Transport and Air Pollution Conference (TAP 2016), 24-26 mai 2016, Lyon (France)
7. **Borbon A.**, T. Salameh, S. Sauvage, N. Locoge, F. Oztürk, B. Cetin, C. Gaimoz, M. Keles, C. Afif, urban atmospheric pollution in the Eastern Mediterranean : lessons from the TRANSEMED initiative. EGU General Assembly, 17-22 avril 2016
8. Beekmann M., Petetin H., Zhang Q., Prevot A. S. H., Sciare J., Gros V., Ghersi V., Rosso A., Crippa M., Zotter P., Freutel, F. Poulain L., Freney E., Sellegri K., Drewnick F., **Borbon A.**, Wiedensohler A., Pandis S.N., Baltensperger U., Origin of particulate matter and gaseous precursors in the Paris Megacity. Results from intensive campaigns, long term measurements and modelling. EGU General Assembly, 17-22 avril 2016
9. **Borbon A.**, T. Salameh, P. Dominutti, F. Ozturk, M. Keles et al., Analyzing the spatial and temporal variability of the composition of anthropogenic VOC urban emissions from observations. a basis for the CMIP historical emission inventory, GEIA International Conference, 18-20 November 2015, Beijing, China.
10. **Borbon A.**, A. Boynard, V. Gros, N. Locoge, J. de Gouw, Overview of anthropogenic emissions of VOC in northern mid-latitude cities inferred from intensive and long term observations, Air Quality Conference – March 28th 2014 Garmish-Partenkirshen – Germany
11. Beekmann M., Cholakian A., G.Siour, B.t Laurent, **A. Borbon** et al., A modelling perspective of the summer 2013 CHARMEX chemistry intensive campaign : origin of photo-oxidant and aerosol formation, EGU General Assembly, 27 April – 2 May 2014, Vienna, Austria.
12. de Gouw J., J. Gilman, **A. Borbon** et al., Emissions and Chemistry of Volatile Organic Compounds in a North American Megacity. Los Angeles, California. IGAC meeting, Beijing, Sept. 2012.
13. de Gouw J., J. Gilman, **A. Borbon**, A. Cochran, M. Graus, P. Hayes, J.L. Jimenez, W. Kuster, J. Roberts, R. Sommariva, P. Veres, C. Warneke, Budget Of Organic Carbon In A Polluted Atmosphere Results From The CalNex Field Study In 2010. Conférence AGU, San Francisco, Déc. 2011.
14. **Borbon A.**, Jessica B. Gilman, William C. Kuster, Stuart McKeen, John S. Holloway, Valerie Gros, Matthias Beekmann, Joost de Gouw, Assessing and evaluating urban VOC emissions in mid-latitude megacities from intensive observations in Paris and Los Angeles. Conférence AGU, San Francisco, Déc. 2011.
15. Grand N., P. Zapft, Colomb. A., **Borbon A.**, Avionisation et Mise en œuvre d'un spectromètre de masse à ionisation par réaction de transfert de proton (PTR-MS) à bord de l'ATR-42, Atelier Experimentation Instrumentation du CNRS, Avril 2010, France
16. Bechara J., **Borbon A.**, Jambert C., Perros P., Direct evidence of deep convective transport on VOC trace gases in the upper tropical troposphere during AMMA-SOP2a2, AMMA 3rd International Conference, 20th-24th July 2009, Ouagadougou (Burkina Faso).
17. **Borbon A.**, Bechara J., Jambert C., Colomb A., Afif C., Perros PE., Behaviour and fate of formaldehyde during AMMA SOP2a2, , European Geosciences Union (EGU)-Vienna-Symposium, 2008.
18. Bechara J., **A. Borbon**, C. Jambert, P. Madec, P.E. Perros, Airborne Measurements of Trace Gases during SOP2a2: highlighting the influence of deep convection, AMMA 2nd International conference, 26th – 30th November 2007, Karlsruhe (Germany).
19. Bechara J., **A. Borbon**, C. Jambert, P. Madec, P.E. Perros, Nouvelle chaîne de mesure aéroportée des Composés Organiques Volatils, Ateliers d'Expérimentation et d'Instrumentation, CNRM, 5-6 avril 2007, Lyon (France).
20. Bechara J., **A. Borbon**, C. Jambert, P. Perros, Développement d'une nouvelle chaîne de mesure aéroportée des Composés Organiques Volatils, Journées Interdisciplinaires de la Qualité de l'Air, 25-26 janvier 2007, Lille (France).
21. **Borbon A.**, C. Jambert, P.E. Perros, G. Ancellet, A. Kukui, 2005, La future plateforme « chimie » aéroportée des avions de recherche français, Ateliers d'Expérimentation et d'Instrumentation, CNRM, 8-9 février 2005, Toulouse, France.
22. Junninen H., C. Astorga, N. Locoge, **A. Borbon** and B.R. Larsen, Source Apportionment of Ozone Precursor VOCs in Urban Atmospheres by Receptor Modelling, Fifth International Conference on Urban Air Quality, Valencia, Espagne, 29-31 Mars 2005.

23. **A. Borbon**, N. Locoge, M. Veillerot, J.C. Galloo, R. Guillermo, The temporal variations of the evaporative fraction of volatile NMHC at urban scale”, Third International Conference on Urban Air Quality, 19-23 Mars 2001, Loutraki, Greece.

Collaborations . LISA (S. Alfaro) ; Mines Douai (S. Sauvage ; N. Locoge ; T. Salameh) ; NOAA (Joost de Gouw, C. Warneke, J. Gilman); USJ (Charbel Afif); Laboratoire d’Aérodologie (C. Lioussé, C. Galy-Lacaux, S. Keita ; C. Granier) ; IAG/USP (São Paulo, Brésil) (A. Fornaro ; T. Nogueira), Institut de Botanique de São Paulo (S. De Souza) ; AASQA France ; LSCE (V. Gros) ; AASQA (AIRPARIF, ATMO AUVERGNE, ATMO SUD) ; Université du Caire (M. Wahab) ; National Research Centre, Egypte (A. Wheida ; M. El Nasser ; S. Hassan) ; Université de Port Said (M. El Metwally) ; Université de York, Wolfon Laboratory (Jim Hopkins, P. Dominutti) ; LATMOS (F. Ravetta ; D. Coscia)