

## CARACTERISATION DES COVB ET LEURS PRODUITS D'OXYDATION DANS UN SITE MARIN MEDITERRANEEN : CAS DU CAP CORSE.



Station atmosphérique du Cap Corse, située dans la commune d'Ersa. Photographie prise depuis le sommet d'une éolienne LSCE/IPSL François Dulac

Le chapitre suivant rassemble les résultats de la deuxième campagne « phare » de cette thèse : la campagne intensive ChArMEx SOP 2013. Dans un premier temps les objectifs de l'étude des COV biogéniques, dans le contexte plus général de la campagne ChArMEx, sont décrits. Par la suite une description succincte du site et des habitats naturels environnants est effectuée. Les conditions météorologiques et le régime atmosphérique pendant la campagne sont également présentés. Finalement, une caractérisation des COV biogéniques primaires et de leurs produits d'oxydation est effectuée.

<b>Chapitre 4</b>	<b>151</b>
<b>1. Présentation de l'étude : Contexte et Objectifs</b>	<b>153</b>
<b>2. Description du site d'étude</b>	<b>154</b>
2.1. La station du Cap Corse, « supersite » de ChArMEX SOP 2013	154
2.2. Géographie et climat du Cap Corse	154
2.3. Description des habitats naturels du Cap Corse	155
<b>3. Matériel et Méthodes</b>	<b>158</b>
<b>4. Conditions météorologiques et dynamique de la couche limite atmosphérique</b>	<b>159</b>
4.1. Météorologie : température, ensoleillement et vents	159
4.2. Dynamique de la couche limite	160
<b>5. Niveaux des oxydants atmosphériques</b>	<b>161</b>
5.1. Ozone	161
5.2. OH et radicaux peroxy	162
5.3. NO <sub>3</sub>	162
5.4. Durées de vie des COV pendant ChArMEX	163
<b>6. Résultats : Analyse descriptive des données de COV</b>	<b>164</b>
6.1. Présentation du jeu de données	164
6.2. Les composés primaires anthropiques	165
6.2.1. Niveaux	165
6.2.2. Variabilité diurne	166
6.2.3. Variations inter-journalières	166
6.3. Les COVB primaires (Isoprène et Monoterpènes)	168
6.3.1. Spéciation et niveaux	168
6.3.2. Variabilité diurne et dépendance à la lumière et à la température	171
6.3.3. Variabilité inter-journalière	172
6.4. Les composés oxygénés (COVO)	174
6.4.1. Niveaux	174
6.4.2. Variabilité diurne	176
6.4.3. Variabilité inter-journalière	179
<b>7. Discussion</b>	<b>181</b>
7.1. Contribution biogénique à la formation de COVO	181
7.1.1. Etude des régressions linéaires simples	182
7.1.2. Identification de facteurs communs	184
7.1.3. Quantification des sources biogéniques et anthropiques sur la formation d'acétone par régression multiple.	187
7.1.4. Quantification de la contribution des COVB à former des COVO par un exercice de modélisation.	189
7.2. Etude des relations entre COVB et leurs premiers produits d'oxydation	190
7.2.1. Relations entre Isoprène et ses produits d'oxydation de 1 <sup>ère</sup> génération : MVK et MACR	190
7.2.2. α- et β-pinène, nopinone et pinonaldéhyde	191
7.2.3. Age photochimique des COVB	192
7.2.4. Estimation de la part des COVB ayant réagi	195
7.3. Contribution de l'isoprène à la formation de HCHO.	197
<b>8. Conclusions du Chapitre 4.</b>	<b>200</b>

## 1. Présentation de l'étude : Contexte et Objectifs

Cette étude s'inscrit dans la problématique du programme ChArMEx (<https://charmex.lsce.ipsl.fr>), qui a pour objectif de mieux caractériser la pollution atmosphérique du bassin méditerranéen et de son pourtour pour en identifier les sources, les facteurs aggravant et les conséquences sur l'environnement à court et à long terme.

Loin de toutes sources anthropiques intenses, le Cap Corse est influencé par différentes masses d'air d'origines diverses. Elle reçoit des masses d'air d'origine marine mais aussi continentale, chargées en polluants anthropiques (en provenance de zone industrialisées), et naturels tels que les poussières désertiques (en provenance de l'Afrique du Nord).

La longue saison estivale, sèche et ensoleillée qui caractérise le climat régional, et la re-circulation des masses d'air dans le bassin occidental favorise également l'accumulation d'aérosols et de l'ozone (Millan et al., 1997). Ainsi, dans le cadre du programme ChArMEx, la station du Cap Corse a été conçue comme un observatoire de la pollution importée depuis les terres environnantes jusqu'au bassin méditerranéen occidental dans le but d'y étudier l'impact sur la qualité de l'air.

Mais la Corse, est aussi une île d'une extrême richesse végétale. Durant la longue période estivale, les conditions de fort ensoleillement et de températures élevées favorisent les émissions de COV biogéniques ainsi que les processus de photo-oxydation menant à la formation de composés oxygénés à courtes chaînes (MVK, formaldéhyde, acétone et de nombreux autres), d'ozone, et d'aérosols organiques secondaires. Afin de pouvoir évaluer l'impact du transport à longue distance et la pollution anthropique, il est donc primordial de bien caractériser en amont les émissions biogéniques locales et leur impact sur la qualité de l'air.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail dont les objectifs principaux sont les suivants :

- **Evaluer l'importance relative, en termes de concentrations, des COV biogéniques par rapport aux COV anthropiques**, dans un site éloigné des sources d'émission liées à l'activité humaine, et qui est donc représentatif de l'atmosphère « de fond » méditerranéenne
- **Comprendre les facteurs environnementaux régissant les émissions de COVB**
- **Estimer l'impact des COV émis par la végétation terrestre quant à la formation d'autres composés secondaires oxygénés.**
- **Evaluer l'étendue de l'oxydation des COVB dans les conditions de forte photochimie, caractéristiques de la région méditerranéenne.** La prise en compte de la part des COVB ayant déjà réagi avant la mesure permettra ainsi une meilleure estimation de leur contribution à la formation d'ozone. Le potentiel des COVB à former de l'ozone fera l'objet du Chapitre 5.

## Description du site d'étude

### 2.1. La station du Cap Corse, « supersite » de ChArMEX SOP 2013

La station du Cap Corse, dans la commune d'Ersa (42°58.10'N, 9°22.49' E) a constitué le « supersite » de la campagne de mesure intensive ChArMEX SOP 2013. Située à une altitude de 516 m, sur le site des éoliennes du Cap Corse, la station est éloignée de toute source locale anthropique intense. Centuri, avec ces 218 habitants, est le village le plus proche, distant d'environ 1 km de la station. Plusieurs autres villages sont localisés en contrebas de la station : Morsiglia (148 hab.), Ersa (153 hab.), Rogliano (559 hab) et Tomino (153 hab). La station est située à une trentaine de kilomètres de la zone urbaine la plus proche, Bastia, et séparée de cette dernière par un massif montagneux, limitant ainsi le transport de polluants vers la zone d'étude.

### 2.2. Géographie et climat du Cap Corse

La Corse est une île française longue de 180 km, large au maximum de 85 km. C'est l'île de la méditerranée occidentale la plus haute, avec une altitude moyenne de 568 m et plus d'une centaine de sommets dépassant les 2000 m. Le climat est méditerranéen, caractérisé par un fort ensoleillement et une sécheresse estivale, contrastant avec de fortes précipitations au printemps et en automne. L'importance du relief de l'île induit de forts contrastes topographiques et donc climatiques, avec la présence d'un second type de climat de type alpin en altitude. A l'extrémité septentrionale de l'île, se trouve le Cap Corse, une presqu'île, appelée souvent « l'île dans l'île », et qui s'étend au nord sur près de 40 km de long et 10 à 15 km de large. Cette dorsale montagneuse culmine à *La Cime di e Follicie* à 1322 m d'altitude. Le Cap Corse est balayé par de nombreux vents, fréquemment par le *Libecciu*, vent régional du (sud)-ouest, sec et parfois violent (FIGURE 4. 1). Ainsi, c'est un lieu qui a été anciennement privilégié pour l'installation de moulins à vents. La station du Cap Corse, situé dans la commune d'Ersa à 516 m d'altitude, constitue désormais un des plus grands parcs d'éoliennes en France.



**FIGURE 4. 1 (gauche) : Image satellite de la Corse et de ses reliefs. Le Cap Corse est entouré en rouge. (droite) Distribution des vents à Ersa du 06 juin 2012 au 06 juin 2013 (données issues de la base de données CharMEX).**

En plus des vents synoptiques (résultant des conditions météorologiques de grande échelle), il convient de prendre en compte la circulation locale de l'air. En effet, de par son relief tourmenté, le site du Cap Corse peut être sous l'influence de brises de pentes. Le jour, il connaît des vents anabatiques (vents ascensionnels le long d'un relief dû au réchauffement de celui-ci), et la nuit, des vents catabatiques (vent gravitationnel produit par le poids d'une masse d'air froide dévalant un relief). Sa proximité de la côte, permet aussi à des brises de mer de s'installer- ceci d'autant plus que le vent

synoptique est faible. Toutefois, sur le site d'Ersa, les effets de brise de mer sont généralement atténués en raison de l'altitude élevée du site.

### 2.3. Description des habitats naturels du Cap Corse

La Corse contraste avec les autres îles de la Méditerranée par son aspect verdoyant, lié à l'importance de sa couverture forestière. Du fait de son insularité et de la diversité de ces paysages, la Corse compte presque 3000 espèces végétales dont 5% d'endémiques strictes. Elle est divisée en trois « sylvoécorégions », découpage réalisé par l'Inventaire Forestier National et basé sur des facteurs biogéographiques déterminant la production forestière et la répartition des grands types d'habitats forestiers. Le Cap Corse (dont fait partie le Cap Corse) est une région côtière comprise dans le département de la Haute-Corse (FIGURE 4. 2). C'est la seule région de l'île qui est non-cristalline, d'où son appellation de Corse schisteuse. Avec une superficie avoisinant les 110 000 hectares, la forêt occupe un peu plus de la moitié de la surface totale de la Corse orientale, tandis que les landes couvrent environ 1/3 de la superficie.

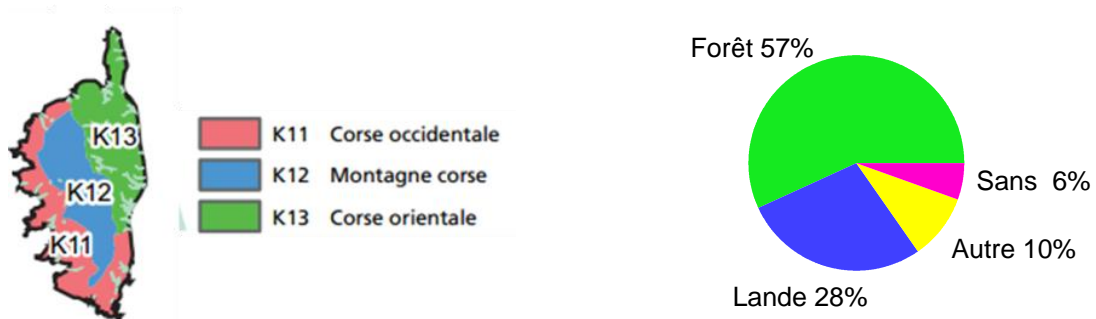


FIGURE 4. 2 (gauche) Sylvoécorégions corses (droite) Catégorie de forêts par surface en Corse orientale

Les différentes familles de formation végétale (bois, landes et terrains agricoles) de la Corse sont représentées sous forme de cartographie, FIGURE 4. 4. L'ensemble des formations végétales représentent 87.4% de la couverture du sol en Haute-Corse. Le taux de boisement de la région du Cap Corse (31.8%) est un peu inférieur à celui du département de Haute-Corse (37.7%) et nettement inférieur à celui de l'île (46%) (Inventaire Forestier National, 2006). En effet, le manteau forestier est quasi-inexistant sur l'extrémité nord du Cap, qui est couvert d'un maquis ras. Les forêts se trouvent essentiellement sur les versants d'exposition nord ou au creux des vallées. Elles sont principalement composées de taillis de chêne vert (78%), avec un peu de chêne-liège et de châtaignier. Les autres peuplements forestiers sont les maquis à cistes (ou à myrte dans les parties littorales), l'arbousier, le pin maritime ou le châtaignier sur les coteaux. Sur le site des éoliennes à Ersa la végétation est principalement dominée d'un maquis bas, mais les peuplements forestiers sont à proximité et peuvent ainsi influencer les concentrations de COVB observées sur le site.

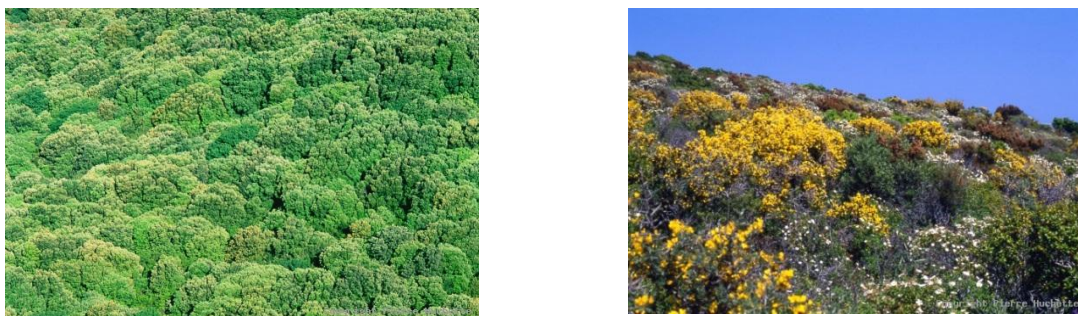


FIGURE 4. 3 (gauche) Forêt de chênes verts au Cap Corse (droite) Maquis de genêts, bruyères et cistes de Montpellier, Pointe du Cap Corse © P. Huchette





dans le TABLEAU 4. 1) tels que le linalool, l' $\alpha$ -phellandrène, le cinéole, l' $\alpha$ -terpineol, l' $\alpha$ -thujène, l' $\alpha$ -fenchène, le cis- et trans-ocimène, le thymol et le camphor. Toutes les espèces étudiées, à l'exception d'*Erica arborea* L. et *Populus nigra*.L, sont émettrices de monoterpènes, et notamment d' $\alpha$ -pinène. Toutefois, les taux d'émissions de monoterpènes sont généralement assez faibles ( $<0.5 \mu\text{g gmatière sèche}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ). A l'opposé, parmi les émetteurs d'isoprène on distingue plus de moyens ou forts émetteurs ( $>1 \mu\text{g gmatière sèche}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ). Il est toutefois important de garder en mémoire qu'il s'agit ici d'un échantillon réduit de plantes émettrices, ne représentant pas la globalité des émissions pouvant impacter les concentrations observées au Cap Corse.





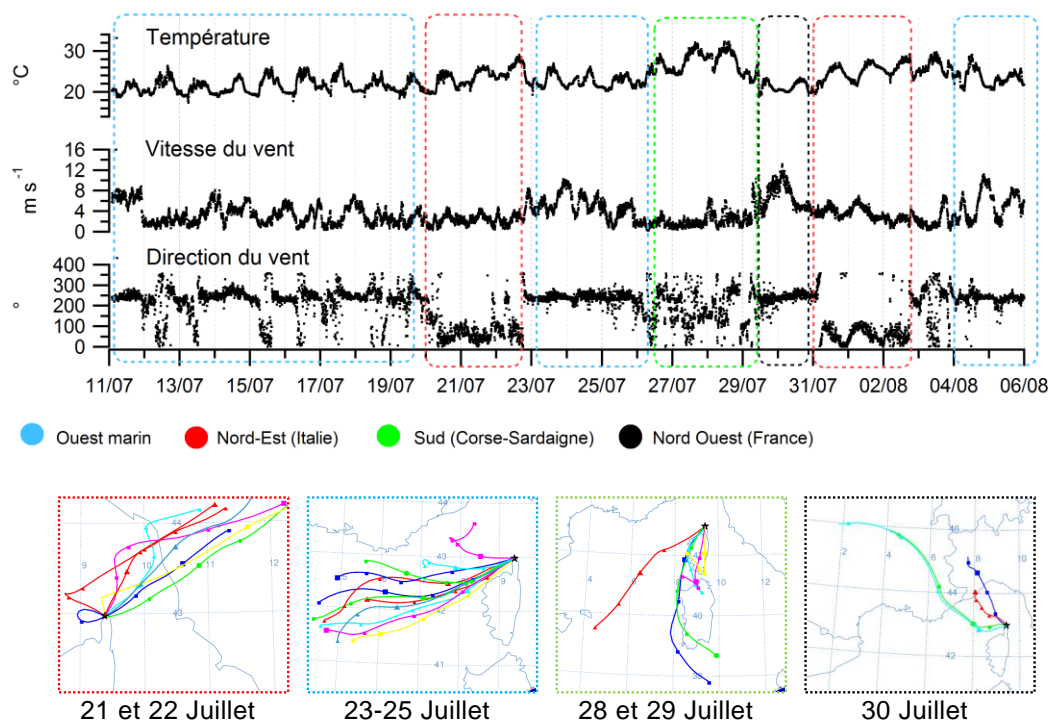
## 4. Conditions météorologiques et dynamique de la couche limite atmosphérique

### 4.1. Météorologie : température, ensoleillement et vents

Les conditions météorologiques rencontrées pendant la campagne ChArMEx sont caractérisées par des températures élevées allant de 20 à 30°C et un ciel dégagé, peu nuageux, avec un rayonnement maximal moyen de 650 W m<sup>-2</sup>.

Les conditions les plus favorables (fortes températures, ciel dégagé et vents faibles) ont été observées les journées du 26, 27 et 28 juillet, et du 2 au 5 août. Une seule journée de mauvais temps a été observée, celle du 29 juillet, caractérisée par une diminution des températures, de fortes averses et des vents forts.

Tout au long de la campagne, les vitesses de vents ont montré une grande variabilité. Ainsi, les journées les plus ventées, le vent a atteint les 12 m s<sup>-1</sup>, tandis que les journées les plus stables, les vents ne dépassaient pas les 3 m.s<sup>-1</sup> (FIGURE 4. 5). Les vents synoptiques, majoritairement en provenance du secteur sud-ouest ont fait que le site du Cap Corse a été pendant de nombreux jours, sous l'influence de masses d'air marines. C'est le cas en particulier des journées du 12 au 19, du 23 au 26 juillet et du 4 au 6 août, journées pendant lesquelles la direction du vent est restée constante (FIGURE 4. 5, encadré bleu).



**FIGURE 4. 5** Haut : Température, vitesse et direction des vents enregistrés à 4 m au-dessus du sol, sur la station d'Ersa. Bas : Retro-trajectoires issues du modèle NOAA HYSPLIT MODEL- Durée des trajectoires : 24 heures. 1 trajectoire/6h.

Toutefois, par changement des conditions synoptiques (modification de la pression atmosphérique à grande échelle), des événements avec des origines de masses d'air plus contrastées, ont pu être observées. Ainsi, les masses d'air étaient en provenance directe du nord de l'Italie les 21, 22 et 31 juillet, ainsi que le 1<sup>er</sup> et 2 août (encadré rouge, FIGURE 4. 5); et en provenance du sud de la France la journée du 30 juillet (encadré noir).

Finalement, les journées du 26 au 29 juillet, le vent était plutôt en provenance du secteur Sud. On remarquera toutefois, que ces deux journées, la vitesse du vent est très faible, et que la direction du vent varie, tournant entre les secteurs est, sud et ouest (FIGURE 4. 5). Les irrégularités du relief, les contrastes terre-mer et les éventuels phénomènes de brises thermiques pourraient être à l'origine des modifications dans la direction du vent.

La période du 26 au 29 juillet, est une période qui présente un intérêt tout particulier pour notre étude. La combinaison des températures élevées et des masses d'air ayant traversé toute la Corse (et la Sardaigne) avant d'arriver sur le site de mesure, devrait favoriser la mesure de teneurs élevées en COVB et produits d'oxydation.

## 4.2. Dynamique de la couche limite

Afin d'estimer la structure et la hauteur de la couche limite atmosphérique au-dessus du Cap Corse, les transitions dans le contenu en aérosol ont été étudiées à l'aide des mesures du LIDAR aérosol, situé à Bastia, et déployé par le Laboratoire d'Aérologie (FIGURE 4. 6).

La première transition dans le contenu en aérosols représente la couche limite marine (CLM), peu épaisse et donc assez basse. Elle présente une variabilité diurne, avec une hauteur d'environ 300 m au-dessus du niveau de la mer la nuit, et de plus de 500 m le jour. Un second gradient dans le contenu en aérosol peut être observé à une altitude supérieure à 1000 m mais ne présente pas de variabilité diurne.

La particularité de la station de mesure, située à 516 m d'altitude, réside dans le fait qu'elle se situe à la limite de couche limite marine. En fonction des conditions météorologiques, elle peut se trouver à l'intérieur ou à l'extérieur de celle-ci. Il est probable que durant le jour, en raison de la hauteur plus élevée de la CLM, ainsi que des vents anabatiques, le site soit généralement à l'intérieur de celle-ci. En revanche, il est envisageable que certaines nuits, la station de mesure soit au-dessus de la couche limite.

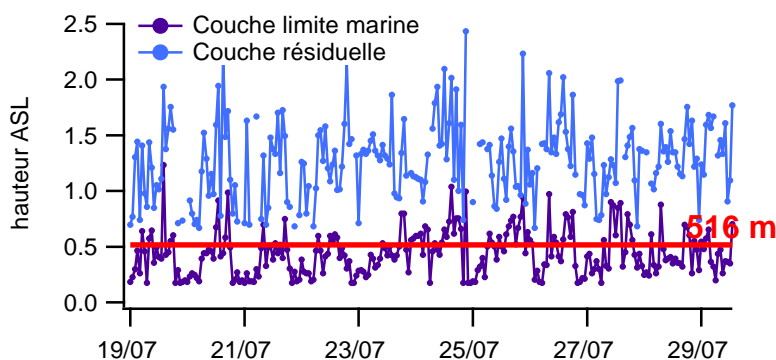
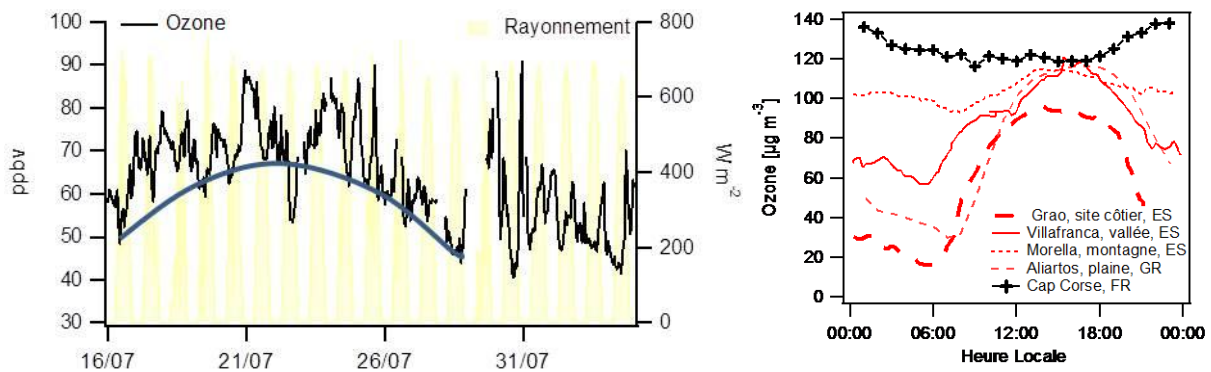


FIGURE 4. 6 . Hauteur des couches atmosphériques représentées par les transitions dans le contenu en aérosols (ASL : km above sea level). Résultats des données du LIDAR situé à Bastia. (Source : Jean-Leon, Laboratoire d'Aérologie).

## 5. Niveaux des oxydants atmosphériques

### 5.1. Ozone

Les niveaux d'ozone enregistrés pendant la campagne présentent des valeurs particulièrement élevées, avec une moyenne sur toute la période de  $67 \pm 2$  ppbv et des valeurs maximales dépassant les 80 ppbv. On remarque que ces niveaux sont supérieurs aux niveaux déjà élevés d'autres sites méditerranéens (FIGURE 4. 7), en particulier en comparaison avec des sites situés à basse altitude (site côtier, vallée, plaines). La situation géographique de la station de mesure explique ces niveaux particulièrement élevés. En effet, il est connu à ce jour que dans des sites de fond, les concentrations d'ozone augmentent fortement avec l'altitude dans les premiers kilomètres de la troposphère (Brönnimann et al., 2000; Chevalier et al., 2007; Zaveri et al., 1995).



**FIGURE 4. 7** *Gauche* : Séries temporelles des teneurs en ozone (ppbv) mesurées sur le site du Cap Corse, du 16 juillet au 05 août 2013 (source : François Gheusi, Laboratoire d'Aérodologie). *Droite* : Cycle diurne moyen de l'ozone ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) sur différents sites en Espagne (en juillet 1996), en Grèce (moyenne sur les mois de juillet-août de 1996-1999) et au Cap Corse (été 2013). Ce graphique a été produit à partir des données de la campagne ChArMEx et des graphiques publiés par Kalabokas and Repapis, (2004) et Millán et al., (2000).

La dynamique du site permet aussi d'appréhender la variabilité diurne de l'ozone. Habituellement, la combinaison de la production photochimique d'ozone le jour associée à l'importance du dépôt de l'ozone la nuit dans la couche limite nocturne plus basse (vitesse de dépôt  $\sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ), fait que les concentrations d'ozone présentent des teneurs faibles la nuit et élevées le jour. Cette variabilité diurne « classique » est illustrée sur la FIGURE 4. 7, pour les cas du site côtier de Grao en Espagne, la plaine d'Aliartos en Grèce ou bien encore la vallée de Villafranca en Espagne.

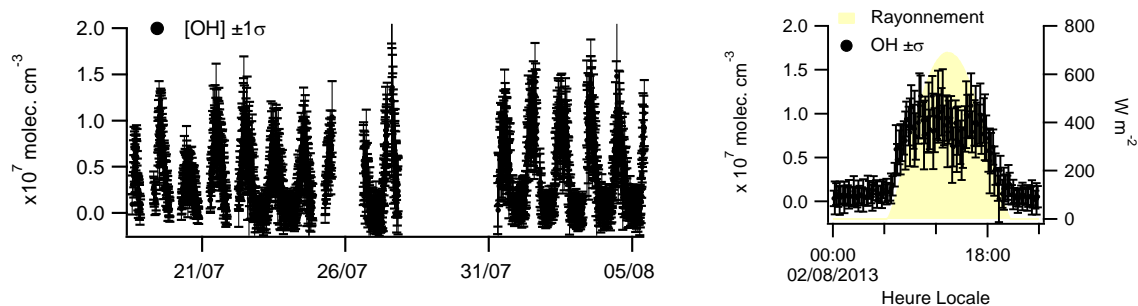
Sur le site d'Ersa, l'ozone montre une tendance inverse, avec les teneurs en ozone généralement plus importantes la nuit et plus faibles le jour. Cette variabilité « opposée » souvent observée en montagne s'explique par les mouvements de vents liés à l'orographie du site (Chevalier et al., 2007). De jour, le site est sous l'influence de vents anabatiques. L'air en provenance du bas de la montagne (pauvre en ozone car en basse altitude) atteint progressivement le site d'Ersa (à 516 m). De plus, au cours du transport anabatique, les masses d'air s'appauvrissent probablement en ozone en raison du dépôt sur la végétation. De jour, l'air du site des éoliennes est donc dilué par des masses d'air moins chargées en ozone. Compte tenu de la hauteur de la couche limite marine nocturne à priori plus basse, il est possible que le site récupère de l'ozone qui proviendrait de la couche supérieure (couche résiduelle ou troposphère libre).

Notons finalement l'augmentation des concentrations d'ozone pendant la période du 17 au 25 juillet (tracé bleu, FIGURE 4. 7), probablement liée à un apport longue distance depuis les continents.

## 5.2. OH et radicaux peroxy

Les radicaux hydroxyles OH et peroxyes totaux ( $RO_2^* = HO_2 + RO_2$ ) ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de masse à ionisation chimique (Kukui et al., 2008).

Les concentrations des radicaux hydroxyles sont illustrées FIGURE 4. 8. La concentration moyenne des radicaux hydroxyles en milieu de journée (10-16 h) est de  $7.4 \pm 2.3 \cdot 10^6$  molec.  $cm^{-3}$  tandis que les valeurs maximales (observées entre 11 h et 14 h) atteignent les  $1.5 \cdot 10^7$  molec.  $cm^{-3}$ . Ces niveaux élevés, caractéristiques de la région méditerranéenne en période estivale, témoignent des conditions de forte photochimie, conduisant à l'oxydation rapide des composés présents dans l'atmosphère.



**FIGURE 4.8** *Gauche* : Série temporelle des concentrations des radicaux hydroxyles mesurés par SMIC. *Droite* Concentrations OH et rayonnement solaire le 02 août 2013. (Les données des radicaux OH sont préliminaires, source : A.Kukui, LPC2E)

Les données préliminaires de  $HO_2$  et  $RO_2$  pendant la campagne ChArMEx indiquent quant à elles un ratio  $HO_2/RO_2$  d'environ 0.4 le jour (communication personnelle, A.Kukui). Ces données restent encore à valider, mais sont toutefois en accord avec d'autres études, ayant mesuré des ratios de 0.5 dans un site forestier des Etats-Unis (Navarro et al., 2011), et des ratios entre 0.3-0.6 dans une zone côtière du Sud de l'Espagne (Andrés-Hernández et al., 2013).

## 5.3. $NO_3$

Les radicaux  $NO_3$ , puits nocturnes des COV, n'ont pas été mesurés pendant la campagne CharMEx. Toutefois, en s'appuyant sur des mesures effectuées par le passé dans des environnements similaires, leurs niveaux peuvent être estimés.

Des mesures de  $NO_3$  ont été effectuées sur le site marin de Finokalia, en Crète en été 2001 (Vrekoussis et al., 2004). Pour des niveaux de  $NO_2$  proches de ceux du Cap Corse (valeurs moyennes 0.4 ppbv dans les deux cas), les niveaux de  $NO_3$  mesurés à Finokalia étaient de 4.5 ppt en moyenne la nuit.

Compte tenu des similarités des deux sites, cette valeur de 4.5 pptv sera utilisée comme concentration moyenne nocturne pour le site du Cap Corse, afin de pouvoir évaluer la réactivité nocturne des COVB.

## 5.4. Durées de vie des COV pendant ChArMEx

Basé sur les niveaux moyens des oxydants atmosphériques OH, O<sub>3</sub> et NO<sub>3</sub> pendant la ChArMEx, ainsi que sur les constantes de photolyse, les durées de vie des COV étudiés dans la suite du Chapitre ont été calculées et sont présentées dans le TABLEAU 4. 3.

**TABLEAU 4. 3 Durées de vie des COVB et leurs produits d'oxydation, calculées pour les conditions de la campagne CharMEx.**

Durée de vie moyenne en Corse, à l'été 2013.		
COVB	Moyenne (JOUR) <sup>a</sup>	Moyenne (NUIT) <sup>b</sup>
Limonène	10 min	10 min
Isoprène	22 min	2.8 h
β-pinène	27 min	53 min
α-pinène	31 min	20 min
α-Terpinène	3 min	4 min
γ-Terpinène	13 min	24 min
Camphène	42 min	1.5 j
methanol	2 j	2.2ans
<b>Produits des COVB</b>		
Pinonaldéhyde	53 min	5.2J
Méthacroléine (MACR)	1.2 h	4.8J
Methyl vinyl cétone (MVK)	1.7 h	1.3J
Nopinone	2.6 h	
Acétaldéhyde	2.3 h	7.0J
Methylglyoxal	2.2 h	3.2 ANS
Glycolaldéhyde	3.4 h	
Formaldéhyde	2.6*h	0.5AN
Hydroxyacétone	12.3 h	
Acide formique	3.4 j	
Acétone	15 j	
Isobutane	1-2 j	<1 an
Propane	1-2 j	
Acétylène	1-2 j	<1 an
Ethane	6 j	<1 an

<sup>a</sup> Pour OH=7.4\*10<sup>6</sup> moléc. cm<sup>-3</sup> (moyenne entre 10-16 h), NO<sub>3</sub>= 0 pptv; O<sub>3</sub>= 67 ppbv

<sup>b</sup> Pour OH=0 moléc. cm<sup>-3</sup>, NO<sub>3</sub>=4.5 pptv; O<sub>3</sub>=67 ppbv  
\*puit majoritaire: photolyse

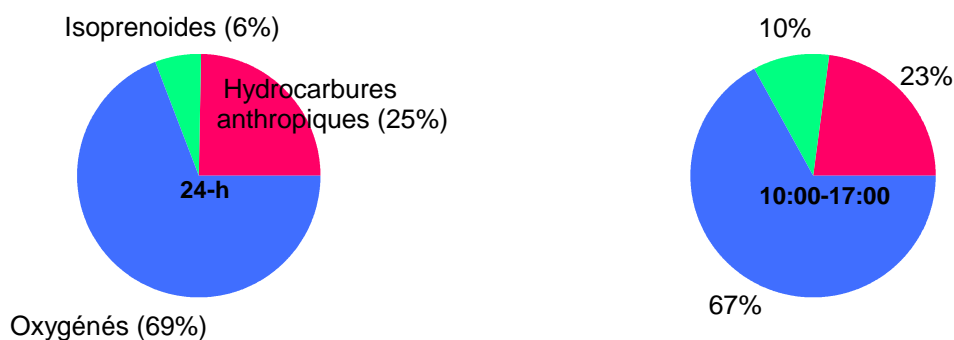
On remarque que dans les conditions de forte photochimie de la Corse en période estivale, les COV biogéniques ont des durées de vie très courtes, de l'ordre de quelques minutes à quelques dizaines de minutes.

## 6. Résultats : Analyse descriptive des données de COV

### 6.1. Présentation du jeu de données

Plus de 50 COV différents ont été mesurés pendant la campagne ChArMEx. Ces composés peuvent être regroupés en 3 catégories principales: les COV biogéniques, les COV anthropiques et les composés oxygénés. Les composés biogéniques regroupent tous les terpenoïdes, tandis que les composés anthropiques comprennent des hydrocarbures primaires (alcanes, alcènes et composés aromatiques) exclusivement issus de l'activité humaine. Finalement, les composés oxygénés (carbonyles et alcools) rassemblent un grand nombre de composés, dont les sources sont essentiellement secondaires (précurseurs biogéniques et anthropiques).

La FIGURE 4. 9, représente la part relative de chacune de ses 3 catégories pendant la campagne ChArMEx. On observe une prépondérance des composés carbonylés, qui représentent près de 70% des concentrations de COV mesurés. Les composés biogéniques constituent une part relativement faible de l'ordre de 6%. Il est toutefois important de noter ici qu'uniquement les isoprenoïdes ont été classés dans la famille des composés biogéniques. Le méthanol par exemple, qui peut aussi être émis par la végétation terrestre a été regroupé avec les oxygénés. Finalement les hydrocarbures anthropiques (éthane, acétylène, propane, benzène ...) représentent une part relative de 25%.



**FIGURE 4. 9** Part relative des composés biogéniques, anthropiques et oxygénés du 12 au 30 juillet 2013 au Cap Corse (gauche) calcul réalisé à partir des moyennes sur l'ensemble des données (droite) et sur les données de jour.

Dans la suite de l'étude, l'intérêt sera porté sur les COV biogéniques primaires, ainsi que sur une sélection de composés oxygénés à courte chaîne pouvant être issus de précurseurs biogéniques. De plus, certains composés anthropiques seront utilisés comme traceurs de la pollution importée sur le site de mesure. Tous ces composés sont représentés dans le TABLEAU 4. 4.

**TABLEAU 4. 4** Liste des 24 COV sélectionnés pour cette étude

Composés biogéniques	Composés Oxygénés	Traceurs Anthropiques
Isoprène (ISOP)	Méthanol	CO
$\alpha$ -Pinène	Pinonaldéhyde (PINA)	Acétylène
$\beta$ -Pinène	Méthacroléine (MACR)	Ethane
Limonène	Methyl vinyl cétone (MVK)	Propane
		Acétonitrile
$\alpha$ -Terpinène	Nopinone (NOPI)	
$\gamma$ -Terpinène	Acétaldéhyde	
Camphène	Methylglyoxal (MGLYOX)	
	Glycolaldéhyde (GLA)	
	Formaldéhyde (HCHO)	
	Hydroxyacétone (HYAC)	
	Acide formique	
	Acétone	

## 6.2. Les composés primaires anthropiques

### 6.2.1. Niveaux

Quatre hydrocarbures non-méthaniques, ainsi que les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) et monoxyde de carbone (CO) ont été utilisés comme traceurs de la pollution anthropique. En raison de leur forte réactivité chimique et de leur source principalement liée au trafic automobile, les oxydes d'azote ont servis de témoins des sources de pollution locales. D'autre part, les hydrocarbures légers, ainsi que le monoxyde de carbone ont été utilisés comme traceurs de la pollution anthropique à plus longue-distance. En effet, de par leur faible réactivité (~40 jours pour l'éthane, ~2 mois pour l'acétylène et le CO), ces composés peuvent se retrouver en concentration abondante même à distance des sources.

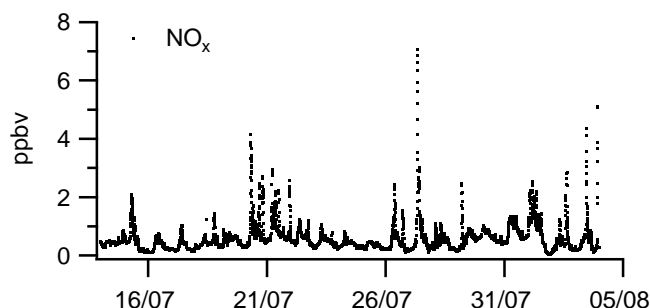
Les statistiques descriptives des niveaux enregistrés sont présentées dans le TABLEAU 4. 5.

**TABLEAU 4. 5** Statistiques descriptives des niveaux (pptv) observés pour les traceurs anthropiques.

	Moyenne	Médiane	Max	90 <sup>ème</sup> centile	10 <sup>ème</sup> Centile
<b>Acétylène</b> <sup>1</sup>	90	82	254	141	51
<b>Ethane</b> <sup>2</sup>	898	898	1595	1107	693
<b>Propane</b> <sup>1</sup>	175	154	761	281	81
<b>Isobutane</b> <sup>2</sup>	48	42	114	64	30
<b>CO (ppbv)</b> <sup>3</sup>	115	122	168	141	110
<b>NO</b> <sup>4</sup>	89	63	2300	204	<50
<b>NO<sub>2</sub></b>	469	371	5100	840	182

\*statistiques calculées à partir des mesures : <sup>1</sup> GC-FID (LSCE), <sup>2</sup>GC-FID-FID (EMD), <sup>3</sup>Picarro (LSCE), <sup>4</sup>chemiluminescence (LaMP)

Les niveaux moyens d'oxydes d'azote sont de 560 pptv, et ne dépassent que rarement les 1000 pptv. Des pics de  $\text{NO}_x$  sont observés exceptionnellement (FIGURE 4. 10), en particulier lorsque les masses d'air sont en provenance du secteur sud, et traversent alors des sources d'émission anthropiques, comme les axes de circulation et les villages à proximité de la station (cas du 27 juillet). Néanmoins, dans la grande majorité des situations, la station est sous influence marine, et l'impact des sources locales anthropiques est très faible.



**FIGURE 4. 10** Séries temporelles des oxydes d'azote.

De même, les hydrocarbures anthropiques sont restés dans la gamme basse des niveaux habituellement enregistrés dans des sites ruraux. A titre d'exemple, l'acétylène a varié entre 50 et 250 pptv, et le monoxyde de carbone entre 110 et 170 pptv. Usuellement, les niveaux d'acétylène, sont



proches des 3000 pptv dans des zones rurales et des 50-100 pptv dans des site de fond marin (Kanakidou et al., 1988). Concernant le monoxyde de carbone, une concentration moyenne de  $170 \pm 27$  ppbv a été mesurée dans un site forestier sous influence urbaine en Grèce centrale (Gros et al., 2002), et des concentrations entre 76-170 ppbv sur le site marin de Finokalia en Grèce (B.Bonsang, données non publiées).

En conclusion, l'ensemble des traceurs anthropiques étudiés, ont témoigné d'une atmosphère faiblement impactée par des sources de pollution anthropique.

### 6.2.2. Variabilité diurne

Les profils journaliers de l'acétylène et du monoxyde de carbone sont représentés sur la FIGURE 4. 11. Les valeurs moyennes horaires mesurées sur la durée de la campagne pour l'acétylène vont de 84 à 100 pptv, soit un ratio maximum/minimum égal à 1.2. De manière analogue, le ratio maximum/minimum des valeurs moyennes de CO est égal à 1.1. Dans les deux cas, la variabilité diurne de ces composés est insignifiante.

Ce manque de variabilité diurne, suggère que le monoxyde de carbone est principalement émis par une source anthropique primaire et non pas par photo-oxydation de composés organiques durant la journée, comme il a pu être observé auparavant pour d'autres sites ruraux méditerranéens (Gros et al., 2002). Finalement, il met en évidence le faible puit photochimique de ces deux composés, en raison de leur faible réactivité atmosphérique.

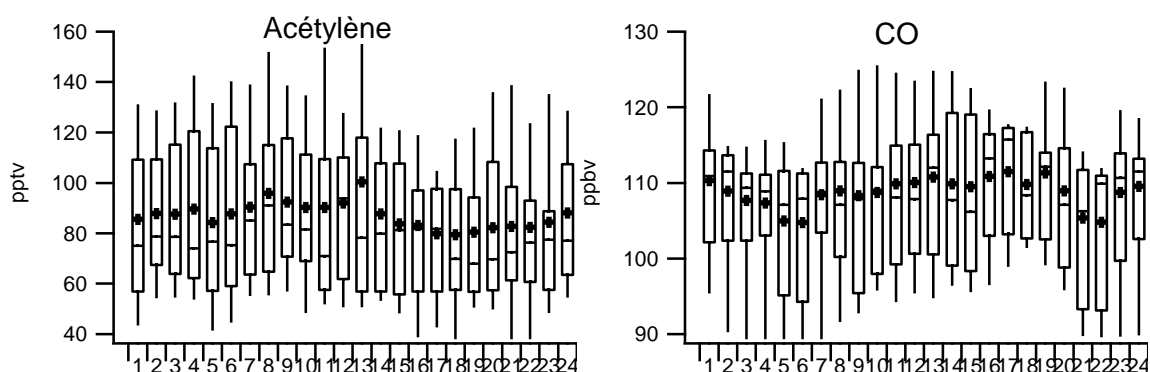


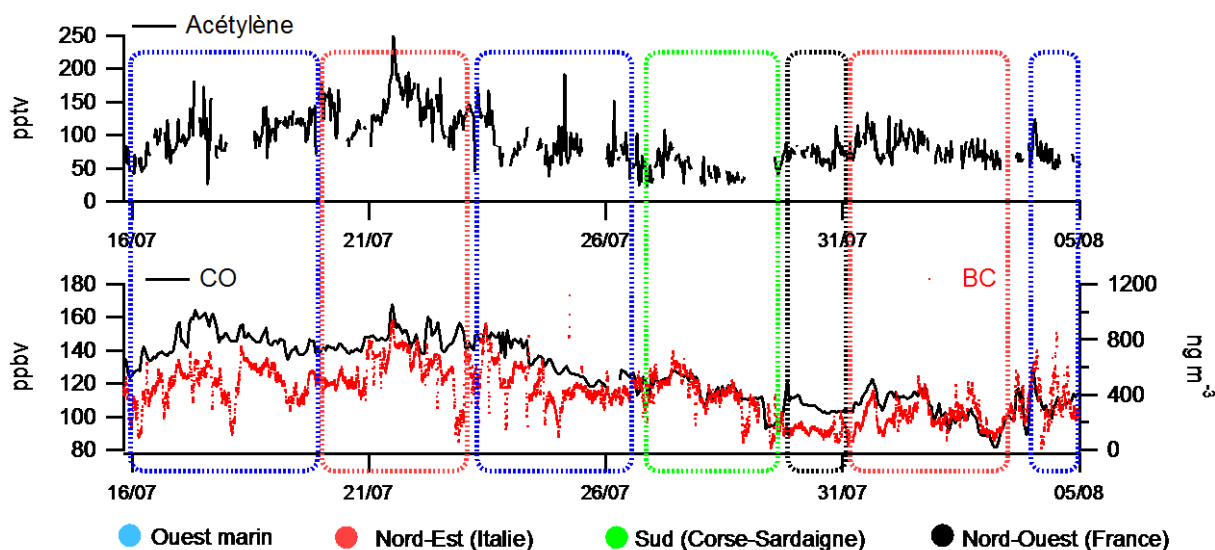
FIGURE 4. 11 Profils journaliers de l'acétylène et du monoxyde de carbone

### 6.2.3. Variations inter-journalières

Les séries temporelles des données de monoxyde de carbone, et acétylène ainsi que du carbone suie sont représentés FIGURE 4. 12. Le carbone suie (BC pour « black carbon » en anglais), émis dans l'atmosphère principalement par la combustion est utilisé ici comme un traceur de la source primaire anthropique de CO. La covariance entre le signal du CO et du noir de carbone va aussi dans le sens de la production primaire de CO, ce qui appuie le fait que ce dernier peut être utilisé comme traceur de la pollution anthropique.

Des niveaux relativement plus élevés par rapport aux niveaux de fond ont été observés pendant la période du 17 au 25 juillet pour tous les hydrocarbures légers et le CO. Les niveaux d'acétylène et de CO ont atteint les 230 pptv et 160 ppbv, contre des niveaux de fond de 50 pptv et 90 ppbv, respectivement. Il est intéressant de noter que cet évènement coïncide avec l'augmentation des concentrations d'ozone (ce chapitre, section 5), laissant penser que cette augmentation est due à un évènement de transport longue distance depuis des sources continentales plus polluées. Pour les

journées entre le 20 et le 23 juillet, les masses d'air sont en provenance directes de l'Italie (FIGURE 4. 12, encadré rouge), et pourraient éventuellement expliquer l'augmentation des niveaux en composés anthropiques. Néanmoins, les concentrations d'anthropiques primaires, et d'ozone, s'élèvent dès le 17 juillet, alors que le site est sous l'influence de masses d'air marines du secteur ouest. Les rétro-trajectoires calculées ne permettent pas à elles seules de relier cet évènement « anthropique » à l'origine des masses d'air. La raison pour laquelle les niveaux des composés anthropiques et de l'ozone augmentent simultanément n'est donc pas encore clairement établie.



**FIGURE 4. 12** Série temporelle de l'acétylène, et du monoxyde de carbone. (Encadré rouge : import continental, encadré vert : niveau de fond)

Le terme d'épisode « anthropique » sera utilisé dans la suite de l'analyse pour décrire la période du 17 au 25 juillet. Ce terme est toutefois à nuancer, dans le sens où les niveaux des composés anthropiques demeurent dans la gamme des concentrations typiques de sites de fond ou de sites ruraux faiblement impactés par la pollution anthropique.

Notons également que les niveaux de ces traceurs restent bas lorsque le site est sous l'influence du secteur sud de la Corse et de la Sardaigne, ce qui suggère que le site est peu impacté par les émissions liées à l'activité anthropique des deux îles.

### 6.3. Les COVB primaires (Isoprène et Monoterpènes)

#### 6.3.1. Spéciation et niveaux

Sept composés de la famille des terpenoïdes ont été détectés et quantifiés au Cap Corse. Les principaux indicateurs statistiques concernant leurs niveaux sont présentés dans le TABLEAU 4.6.

**TABLEAU 4.6** Statistiques descriptives des niveaux (pptv) observés pour les composés organiques volatils biogéniques

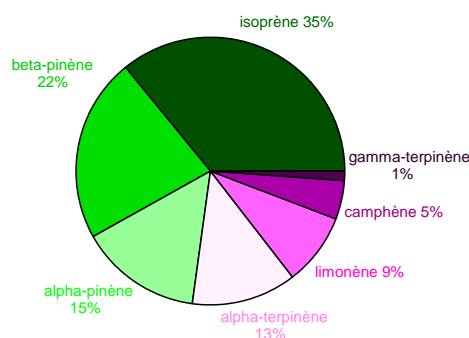
	Moyenne 24h	Moyenne 10 -17 h	Max	90 <sup>ème</sup> centile	10 <sup>ème</sup> centile
Isoprène <sup>1</sup>	140	341±204	1134	541	0
Monoterpènes (MT) <sup>2</sup>	407		2224	1069	6
β-Pinène <sup>3</sup>	148±136	265±102	478	348	5
α -Pinène <sup>4</sup>	134±81	182±64	359	241	20
α-Terpinène <sup>5</sup>	73±94	131±110	594	173	3
Limonène <sup>5</sup>	59±51	92±45	223	126	3
Camphène <sup>5</sup>	35±39	49±41	223	82	2
γ-Terpinène <sup>5</sup>	8±9	12±11	56	20	0

\*statistiques calculées à partir des mesures :<sup>1</sup> GC-FID (LSCE), <sup>2</sup> PTR-ToF-MS (EMD), <sup>3</sup>GC-FID-MS (EMD), <sup>4</sup>GC-FID-MS (EMD), <sup>5</sup>cartouches (EMD)

La concentration moyenne des COVB totaux pendant la campagne ChArMEx est de 600±670 pptv. Ces concentrations montrent une grande amplitude entre le jour et la nuit. Ainsi les niveaux moyens de COVB totaux en milieu de journée sont de 1335 ±538 pptv, contre 47±30 pptv la nuit.

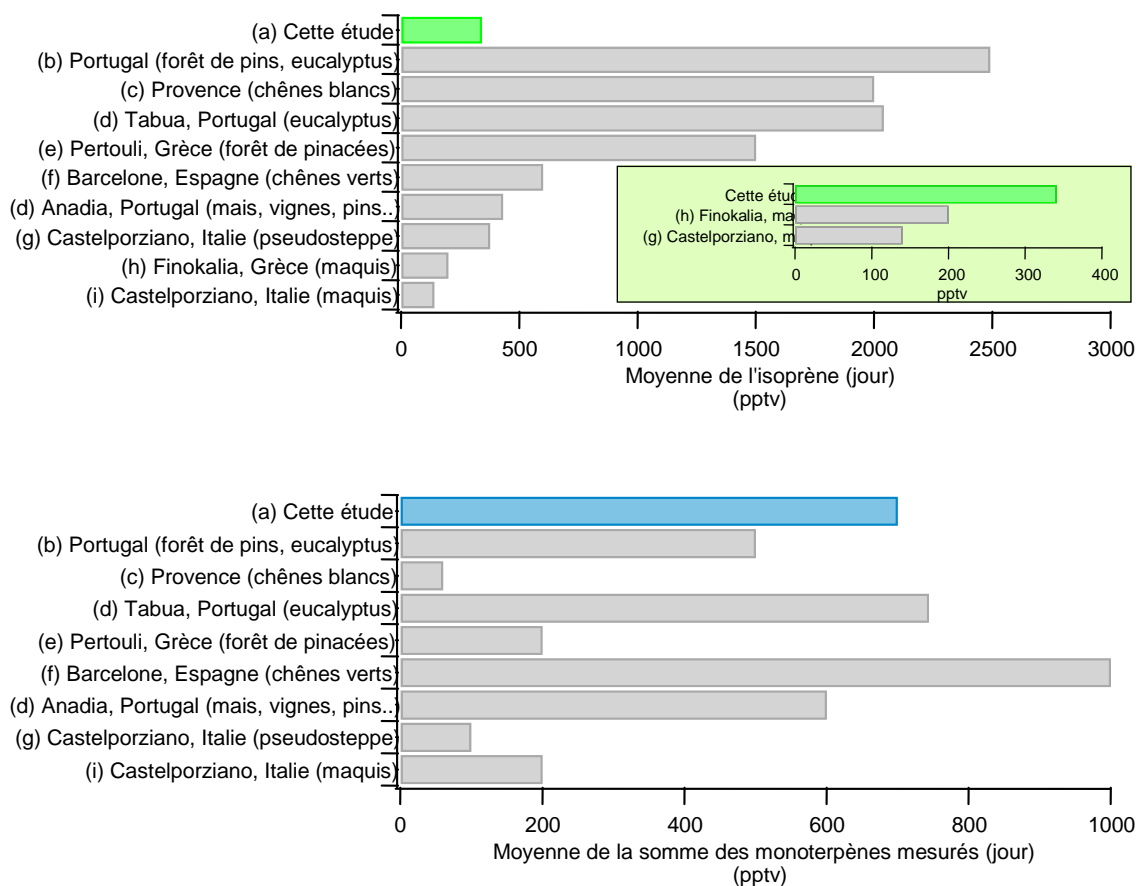
Les COVB les plus abondants sont l'isoprène (341 ppbv, moyenne de jour), suivi par les composés de la famille des monoterpènes : β-pinène (265 pptv), α-pinène (182 pptv), α-terpinène (131pptv), limonène (92 pptv), camphène (49 pptv) et γ-terpinène (12 pptv).

L'isoprène, l'α- et le β-pinène représentent à eux trois, plus de 70% des terpenoïdes mesurés (FIGURE 4.13). En effet, ce sont les composés majoritairement émis par la végétation méditerranéenne (voir TABLEAU 4.1). En plus de leurs fortes émissions par la végétation, ils font partie des isoprenoïdes les moins réactifs vis-à-vis des radicaux OH et ont tendance à s'accumuler (sur des courtes périodes) dans l'atmosphère. D'autres composés plus réactifs, tels que l'α-terpinène et le limonène, disparaissent très rapidement après leur émission, d'où les plus faibles concentrations observées.



**FIGURE 4.13** Composition des COVB au Cap Corse pendant la campagne CHARMEX-2013

La FIGURE 4. 14 présente une comparaison entre les valeurs moyennes des terpenoïdes mesurés pendant la campagne ChArMeX SOP sur le site du Cap Corse de jour (10-17 h), et les moyennes relevées dans différents sites ruraux méditerranéens en période estivale ou printanière.



**FIGURE 4. 14 Valeurs moyennes diurnes (~10-17 h) d'isoprène et de la somme des monoterpènes mesurés sur différents sites ruraux méditerranéens. Graphique construit à partir des données des sources suivantes : (a) Cette étude, (b) Pio et al., 2001, (c) Kalogridis et al. 2014, (d) Cerqueira et al., 2003 (e) Harrison et al., 2001, (f)Seco et al., 2011, (g) Kalabokas et al., 1997, (h) Liakakou et al., 2007, (i) Davison et al., 2009**

Tout comme sur le site d'Ersa au Cap Corse, les sites de Castelporziano en Italie et de Finokalia en Crète sont constitués principalement de maquis, formation végétale caractéristique des régions au climat méditerranéen. Ainsi, les niveaux d'isoprène moyens mesurés sur les trois sites sont du même ordre de grandeur. Avec une moyenne de jour égale à  $341 \pm 204$  pptv pendant la campagne ChArMeX, les concentrations d'isoprène au Cap Corse sont néanmoins légèrement supérieures aux concentrations mesurées dans le site marin de Finokalia en été 2004 (moyennes de jour 120-230 pptv). En effet, la Crète étant une île plus aride et moins verdoyante que la Corse, l'activité photosynthétique de sa végétation et donc le potentiel d'émission des COV, sont plus faibles, particulièrement en été. De manière générale, les concentrations d'isoprène observées au-dessus des écosystèmes de maquis sont trois à cinq fois plus faibles que celles observées dans des forêts plus denses, plus hautes et plus vertes, comme les forêts de chêne blanc (*Quercus pubescens*) en Provence, d'eucalyptus (*Eucalyptus Globulus*) au Portugal ou de pinacées (*A. Borisii-regis*) dans le nord-ouest de la Grèce (Cerqueira et al., 2003; Harrison et al., 2001; Kalogridis et al., 2014a; Simon et al., 2005).

En comparaison aux autres sites méditerranéens étudiés, le site d'Ersa fait partie des sites fortement émetteurs en monoterpènes, et cela en raison de la présence de nombreuses plantes aromatiques (myrte, cyste, bruyères, romarin, thym etc.) dans le maquis entourant le site. Les concentrations des monoterpènes totaux observés sont comparables à celles des forêts d'eucalyptus au Portugal, ou de chênes verts en Espagne (FIGURE 4. 14). Il est aussi intéressant de remarquer que tandis que les concentrations en  $\alpha$ -pinène sont proches de celles mesurées dans différents écosystèmes méditerranéens (forêts d'eucalyptus en Espagne, pseudo-steppe au Portugal), les niveaux de  $\beta$ -pinène sont bien supérieurs à tous les autres sites étudiés (TABLEAU 4. 7). Ces niveaux élevés de  $\beta$ -pinène pourraient bien s'expliquer par la présence de forêts de chênes verts en contrebas du site, connus pour être de forts émetteurs de cette molécule (TABLEAU 4. 1).

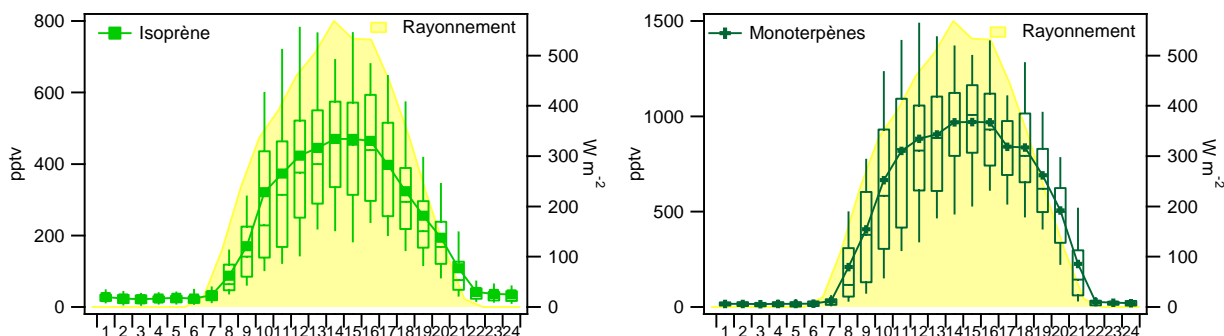
Parmi les différents écosystèmes méditerranéens en question, c'est uniquement au Cap Corse que l' $\alpha$ -terpinène a été détecté et quantifié, et ce dans des concentrations comparables à l' $\alpha$ - et au  $\beta$ -pinène. Sachant que l' $\alpha$ -terpinène est un composé extrêmement réactif dans l'atmosphère (quelques minutes seulement), il semblerait que les émetteurs de ce composé se trouvent à une distance très proche de l'endroit de l'échantillonnage. Le fait que l' $\alpha$ -terpinène n'a pas été mesuré ailleurs n'indique pas une absence d'émission dans les autres sites méditerranéens, mais révèle plutôt la difficulté de sa mesure en raison des contraintes analytiques liées à ses niveaux de concentration faibles.

**TABLEAU 4. 7 Concentrations moyennes diurnes (pptv) de différents monoterpènes spéciés et mesurés sur différents sites méditerranéens.**

		$\alpha$ -Pinène	$\beta$ -Pinène	Limonène	1-8 Cinéol	Trans-ocimène	Camphène	$\alpha$ -Terpinène	$\gamma$ -Terpinène
a	Maquis (Cap Corse)	182±64	265±102	92±45	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	49±41	131±110	12±11
b	pins, eucalyptus (Portugal)	130	18°	60	120	260	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>
c	chênes blanc et érables (Provence)	48	<i>n.d</i>	9	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<15	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>
d	Eucalyptus (Tabua, Portugal,)	190	160	30	260	<i>n.d</i>	20	33	<i>n.d</i>
d	maïs, vignes, pins (Anadia, Portugal)	180	130	40	11	<i>n.d</i>	29	57	<i>n.d</i>
e	pinacées (Pertouli, Grèce)	<100	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<100	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>
g	pseudo-steppe (Castelporziano Italie)	68-142	15-50	89-150	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>

### 6.3.2. Variabilité diurne et dépendance à la lumière et à la température

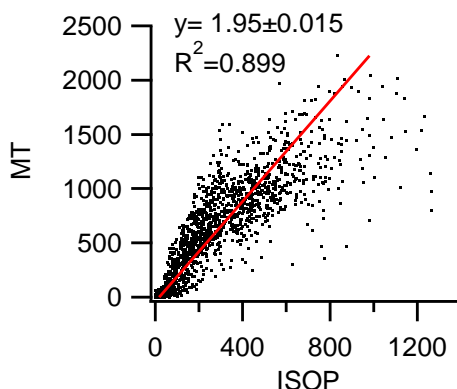
Les profils journaliers de l'isoprène sont représentés FIGURE 4. 15. L'isoprène présente une variabilité caractéristique des émissions biogéniques, avec des valeurs minimales (< 50 pptv) pendant la nuit, suivies d'une hausse démarrant à l'aube (vers 7h00) et augmentant progressivement pour atteindre des valeurs maximales en milieu d'après-midi (entre 13h00 et 16h00). Le maximum des concentrations est suivi d'une diminution rapide, puis d'une diminution plus lente après 22h. Cette augmentation immédiate des concentrations d'isoprène au lever du soleil, suggère que les sources d'émission sont locales.



**FIGURE 4. 15 Profils journaliers de l'isoprène, des monoterpènes sous forme de boîte à moustache**

De nombreuses études ont montré des niveaux de monoterpènes plus élevés la nuit que le jour. A titre d'exemple, des concentrations nocturnes de monoterpènes élevées ont été observées sur le site de maquis à Castelporziano, ainsi que la forêt de pinacées dans le Péloponnèse (Harrison et al., 2001, Kalabokas et al., 1997). Dans les deux cas, les auteurs ont expliqué ces fortes concentrations nocturnes par la poursuite des émissions la nuit par des plantes possédant des structures de stockage, ainsi que la suppression du mélange vertical lié à la destruction de la couche limite atmosphérique la nuit. Ce phénomène n'est pas observé sur le site du Cap corse, probablement car la nuit le site est souvent au-dessus de la couche limite marine. Au contraire, les monoterpènes montrent une variabilité diurne quasi-identique à celle de l'isoprène (FIGURE 4. 15).

La similitude des profils journaliers de l'isoprène et des monoterpènes, représentée aussi par la très bonne corrélation entre les deux composés (FIGURE 4. 16) indique une source commune et une dépendance similaire aux paramètres environnementaux régissant leurs émissions.



**FIGURE 4.16 Droite de régression entre les concentrations en monoterpènes totaux et les concentrations d'isoprène (jeu de données exhaustif)**

La variabilité diurne des niveaux d'isoprène et de monoterpènes s'explique principalement par les variations diurnes de température et de rayonnement (FIGURE 4. 17). En effet, les concentrations d'isoprène et monoterpènes montrent une corrélation positive avec le facteur de température  $C_T$  ( $R^2$  de 0.61 et 0.37 respectivement). La plus faible corrélation des monoterpènes avec le facteur de température en comparaison avec l'isoprène est due aux données correspondant à des températures supérieures à 29°C. Il semblerait en effet, que lors de périodes particulièrement chaudes ( $T > 29^\circ\text{C}$ ) associées à des périodes sèches, le potentiel d'émission des monoterpènes diminue. Cette observation est en accord avec de nombreuses autres études, ayant montré que les monoterpènes sont plus sensibles que l'isoprène aux situations de température élevées, et que leur émissions ont de manière générale tendance à diminuer en cas de stress thermique et/ou hydrique (Kleist et al., 2012, Loreto et al., 1998, Llusà and Peñuelas, 1998). Une légèrement meilleure corrélation est obtenue pour l'isoprène et les monoterpènes lorsque les facteurs de température et de rayonnement  $C_L$  (figure c et f). Les coefficients de détermination des droites de régression de l'isoprène et des monoterpènes passent alors de 0.61 à 0.65 et de 0.37 à 0.44 respectivement.

Au vu de ces observations, il peut être conclu que l'isoprène et les monoterpènes sont issus d'une source locale et biogénique, et que l'intensité de cette source biogénique est directement liée à la température et dans une moindre mesure à l'ensoleillement

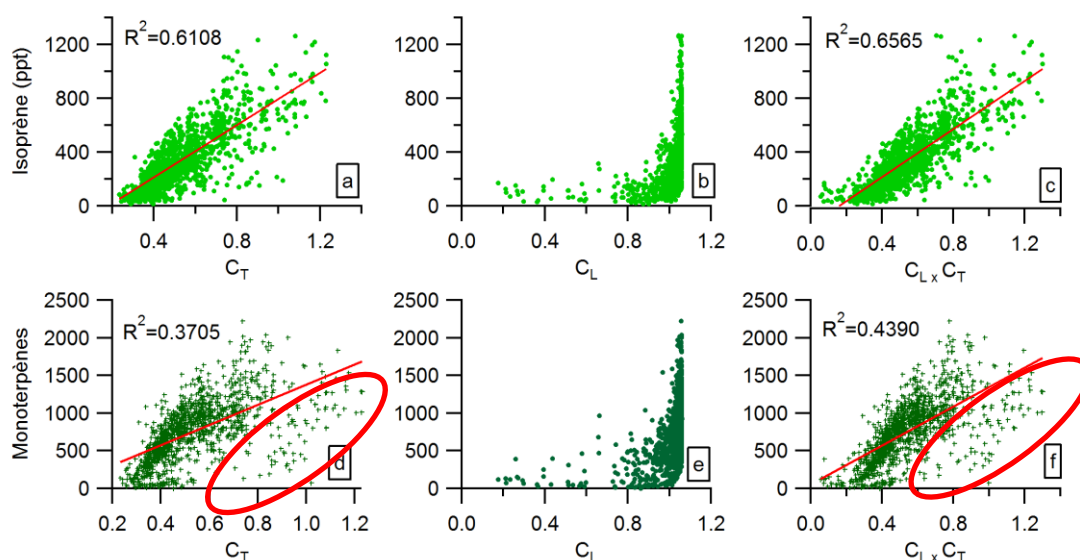


FIGURE 4. 17 Droites de régression entre les concentrations d'isoprène et le facteur de lumière  $C_L$ , de température  $C_T$  et la combinaison de ces deux facteurs  $C_L \times C_T$ . Idem pour les monoterpènes

### 6.3.3. Variabilité inter-journalière

Comme il a été montré dans le paragraphe précédent, les concentrations de COVB sont principalement dépendantes de la température et de l'ensoleillement. Ainsi, la variabilité inter-jour de ces composés s'explique en grande partie par les variations inter-jour de ces deux paramètres météorologiques. En considérant l'ensemble du jeu de données, deux journées, le 27 et 28 juillet, se distinguent par une augmentation de la température et des concentrations en COVB (et au contraire des niveaux de fond pour les traceurs anthropiques). Le terme d'épisode « biogénique » sera utilisé dans la suite de l'analyse pour décrire la période du 27 au 29 juillet.



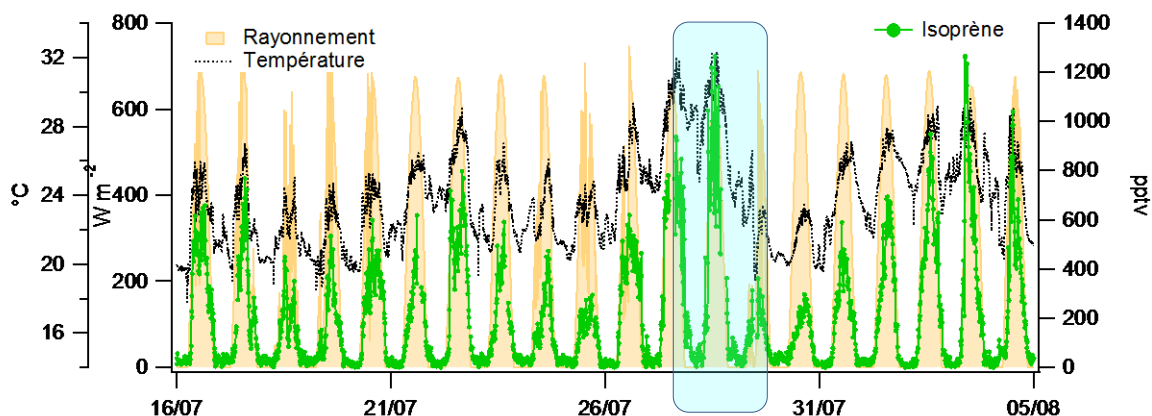


FIGURE 4. 18 Série de données des concentrations d'isoprène avec la température de l'air et le rayonnement

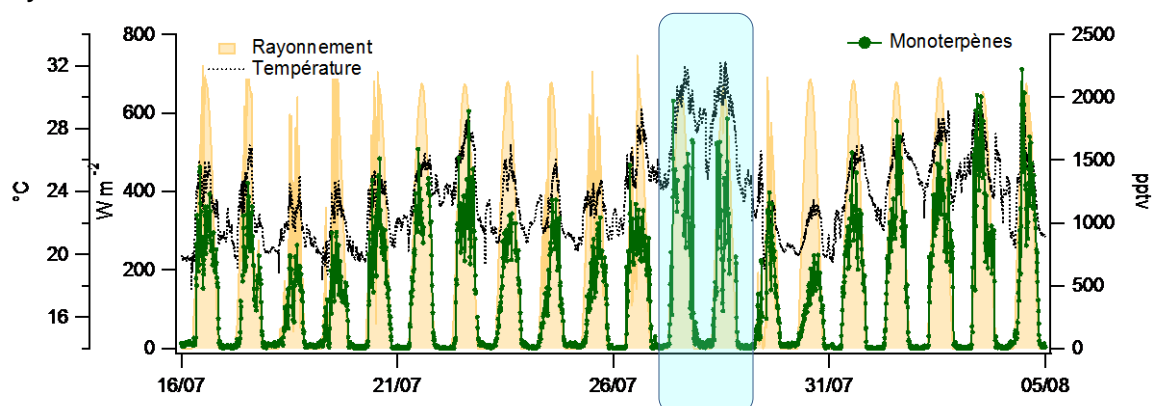


FIGURE 4. 19 Série de données des concentrations de la somme des monoterpènes (bas) avec la température de l'air et le rayonnement.

D'autres paramètres environnementaux, tels que la vitesse et la direction des vents sont à considérer afin d'appréhender les variabilités observées sur le site d'Ersa. Effectivement, il est important de rappeler que le Cap Corse, constitue une bande étroite de terre dans la mer, balayée en continu par de l'air marin. L'air au-dessus du Cap Corse est constamment dilué par des masses d'air plus pauvres en COVB. Cette dilution des COVB par l'air marin est illustrée dans FIGURE 4. 20, où l'on peut voir se dessiner une tendance de diminution des teneurs en COVB avec l'augmentation du vent.

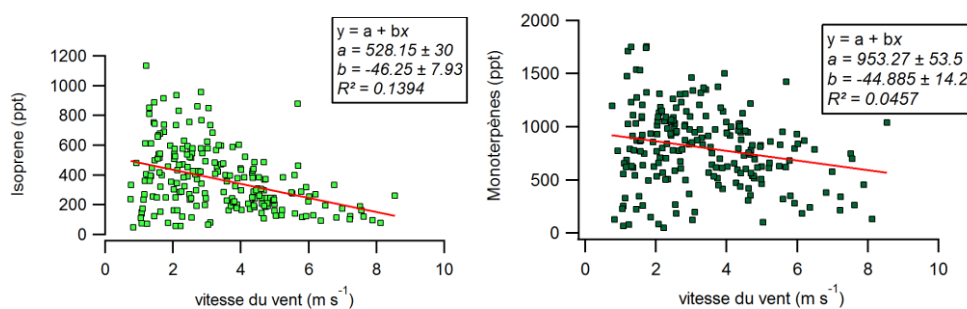


FIGURE 4. 20 Concentrations d'isoprène (droite) et monoterpènes (gauche), en fonction de la vitesse du vent.

Finalement, il est important d'indiquer que seuls les paramètres météorologiques locaux régissent les variations de COVB. En effet, en raison des courtes durées de vie des terpenoïdes ( $\tau < 30$  minutes le jour) dans les conditions de forte photochimie observées tout au long de la campagne, leurs niveaux sont indépendants de l'origine des masses d'air et du transport longue-distance.

## 6.4. Les composés oxygénés (COVO)

### 6.4.1. Niveaux

Les composés oxygénés constituent la famille majoritaire de COV au Cap Corse, soit près de 70% des COV totaux mesurés. De par leur faible réactivité avec les oxydants atmosphériques, et donc leurs durées de vie relativement longues (quelques jours pour l'acide formique et le méthanol, environ un mois pour l'acétone), les COVO ont tendance à s'accumuler dans l'atmosphère, ce qui explique leurs niveaux qui sont souvent élevés même en région de fond.

Les statistiques descriptives des niveaux observés pour une sélection de composés oxygénés sont présentées dans le TABLEAU 4. 8 et sous forme de graphique, FIGURE 4. 21.

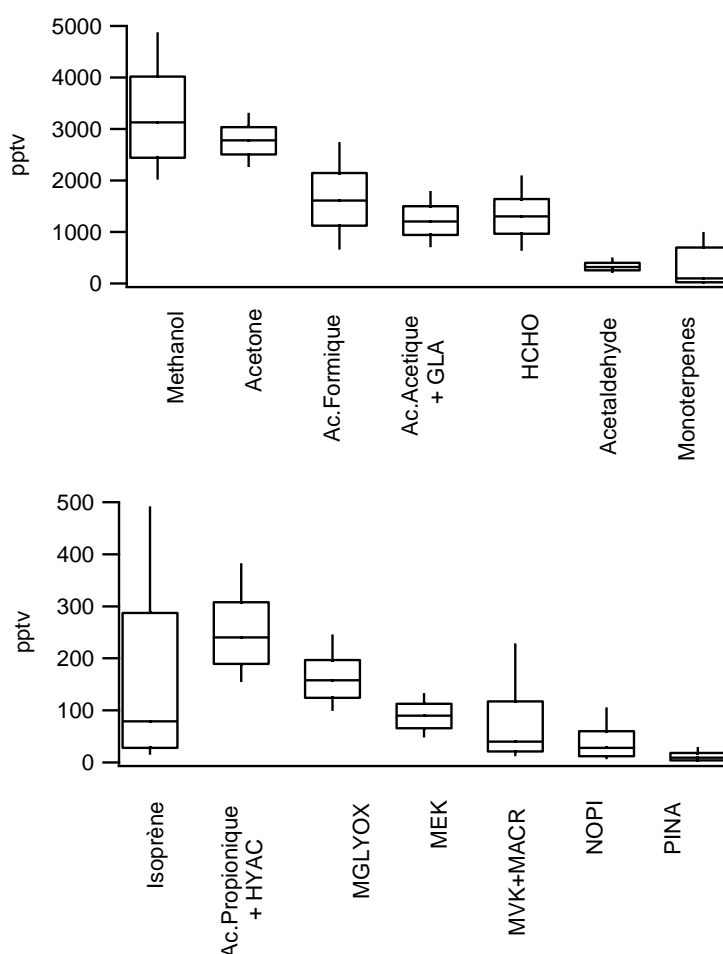


FIGURE 4. 21 Boîtes à moustache symbolisant les valeurs de concentration comprises entre le 25ème et le 75ème percentile, les valeurs extrêmes (10ème et 90ème percentile) ainsi que la médiane. Les calculs ont été effectués sur l'ensemble du jeu de données.

**TABLEAU 4. 8** Statistiques descriptives des niveaux (pptv) observés pour une sélection de COV oxygénés.

	Moyenne 24-h	Médiane 24-h	Max	90 <sup>eme</sup> centile	10 <sup>eme</sup> centile
<b>Méthanol</b> <sup>1</sup>	3140	2990	6828	4519	1970
<b>Acétaldéhyde</b> <sup>1</sup>	329	314	769	497	187
<b>Acide formique</b> <sup>1</sup>	1550	1485	4000	2575	636
<b>Acétone</b> <sup>1</sup>	2563	2604	4078	3207	1794
<b>Ac.Acétique + GLA</b> <sup>1</sup>	1152	1133	2500	1716	636
<b>HCHO</b> <sup>2</sup>	1410	1318	3261	2700	478
<b>MVK+MACR</b> <sup>1</sup>	91	44	670	238	0
<b>MVK</b> <sup>3</sup>	72	54	321	145	31
<b>Nopinone</b> <sup>1</sup>	45	29	349	103	0
<b>Pinonaldéhyde</b> <sup>1</sup>	13	9	86	30	0
<b>Methylglyoxal</b> <sup>1</sup>	166	157	467	253	0
<b>Hydroxyacétone+ac.propionique</b> <sup>1</sup>	245	230	672	370	0

\*statistiques calculées à partir des mesures :<sup>1</sup> PTR-ToF-MS (EMD),<sup>2</sup> Hantzsch- AeroLaser AL-4021 (LSCE), GC/FID-FID (EMD).

On remarque que les trois COVO les moins réactifs présentent les concentrations les plus élevées. Le méthanol présente une concentration moyenne de 3.1 ppbv, l'acétone de 2.6 ppbv et l'acide formique de 1.5 ppbv. L'acétaldéhyde, qui est plus réactif, présente des niveaux un ordre de grandeur plus bas (330 pptv en moyenne). Les produits d'oxydation de première génération des COVB, c'est-à-dire la MVK, MACR, nopinone, et pinonaldéhyde présentent des concentrations moyennes de l'ordre de quelques dizaines de pptv, mais atteignent des concentrations de l'ordre de quelques centaines de pptv les journées les plus chaudes, propices aux émissions de COV et à la photo-oxydation de ces derniers.

Les teneurs de méthanol, acétone et acétaldéhyde sont comparées avec celles mesurées en période estivale ou printanière sur les sites de Montseny en Espagne, Castelporziano en Italie, Finokalia en Grèce et en Provence sur la FIGURE 4. 22. Ces trois composés sont dans le même ordre de concentrations dans les différents sites étudiés, ce qui illustre le fait que les niveaux des composés oxygénés au Cap Corse sont caractéristiques des régions rurales méditerranéennes. Néanmoins, les concentrations les plus élevées sont observées à Castelporziano et Montseny, possiblement à cause de la proximité de sources anthropiques pouvant contribuer à la production de composés oxygénés. En effet, le site de Castelporziano, situé à une vingtaine de kilomètres de Rome, et le site de Montseny, situé à environ 60 km de Barcelone, sont sous l'influence régulière de panaches urbains (Kalabokas et al., 1997; Seco et al., 2011). Les niveaux plus faibles observés au Cap Corse sont éventuellement le résultat d'une contribution plus faible de la source anthropique en comparaison avec les deux autres sites en question.

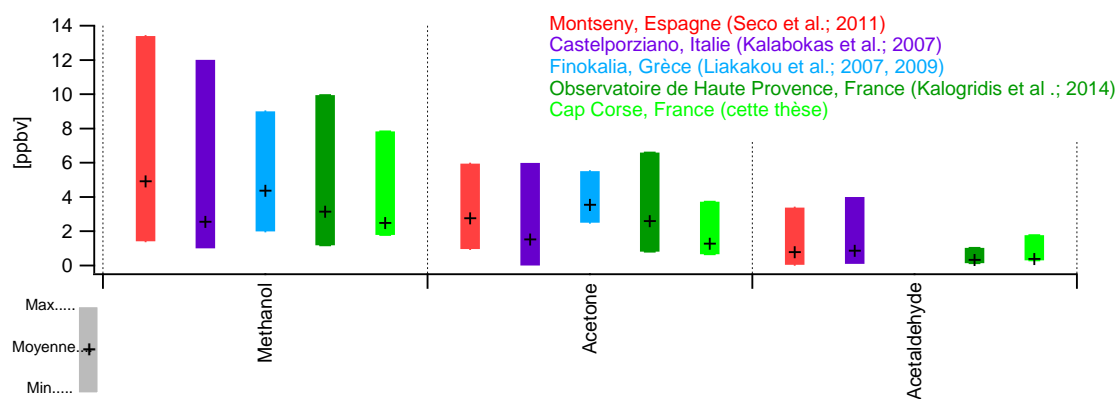


FIGURE 4.22 Comparaison des niveaux moyens, maximum et minimum de méthanol, acétone et acétaldéhyde dans cinq sites méditerranéens ruraux différents.

### 6.4.2. Variabilité diurne

Les profils journaliers des COVO moyennés sur l'ensemble du jeu de données sont représentés FIGURE 4.23. L'ensemble de ces composés montre un schéma diurne, avec des niveaux en moyenne plus faibles la nuit et plus élevés le jour. Trois facteurs différents permettraient d'expliquer cette variabilité. Le premier serait lié à un changement dans la direction des vents à cause de phénomènes de brise thermique. Le second serait en lien avec la dynamique diurne de la couche limite atmosphérique qui pourrait par exemple augmenter l'importance du dépôt la nuit. Le troisième serait finalement lié à des processus de production (primaire ou secondaire) et de consommation chimique.

Toutefois, il est à noter qu'aucun des composés en question, n'a été fortement corrélé ou anti-corrélé avec les changements de direction du vent local. De plus, comme il a été discuté plus tôt, le manque de variabilité diurne dans la hauteur de la couche limite a pour conséquence que les composés soient mélangés dans un volume égal le jour et la nuit. Il semblerait donc, que cette variabilité diurne soit plutôt liée à des processus de production et/ou de consommation des COVO. La source biogénique permettrait expliquer les niveaux de COVO plus élevés le jour, soit par une émission directe de ces composés par la végétation, soit plus probablement par les niveaux plus élevés la journée des précurseurs photochimiques.

L'amplitude des cycles diurnes, définie comme le  $(90^{\text{ème}} - 10^{\text{ème}} \text{ centile}) / \text{moyenne}$ , a été calculée pour chacun des composés à partir des valeurs moyennes horaires (TABLEAU 4.9). Il est intéressant de noter que ce sont les composés les plus réactifs qui montrent les plus grandes amplitudes diurnes. Les premiers produits d'oxydation de l'isoprène, de l' $\alpha$ - et  $\beta$ -pinène, soit la somme MVK+MACR, la pinonaldéhyde, et la nopinone voient leurs concentrations augmenter d'un facteur 3-4 entre la nuit et le jour. D'autres composés réactifs, comme l'acétaldéhyde, le méthylglyoxal et le formaldéhyde affichent une amplitude significative, de l'ordre de 50-70%. Le méthanol et l'acide formique dont la durée de vie dans l'atmosphère est de 2 à 4 jours indiquent une amplitude dans le profil journalier inférieure à 30%. Finalement l'amplitude diurne moyenne du composé étudié le moins réactif, l'acétone, est de 13% seulement. Cette différence dans les amplitudes des cycles diurnes des composés en fonction de leur réactivité souligne l'importance du puit chimique pour appréhender leur variabilité.

**TABLEAU 4. 9** Temps de résidences dans l'atmosphère et amplitude des cycles diurnes des composés oxygénés.

	Durée de vie moyenne (JOUR) <sup>a</sup>	Amplitude diurne (%) <sup>b</sup>	cycle
Pinonaldéhyde	53 min	140%	
MACR+MVK	~1-2 h	169%	
Nopinone	2.6h	136%	
Acétaldéhyde	2.3h	62%	
Methylglyoxal	2.2h	57%	
Glycolaldéhyde+ac.acétique	3.4h/	37%	
Formaldéhyde	2.6h*	70%	
Hydroxyacétone+ac.propionique	~12.3h/	46%	
methanol	2j	32%	
Acide formique	3.4j	45%	
Acétone	15j	13%	

<sup>a</sup> Pour  $OH=7.4 \cdot 10^6$  moléc.  $Cm^{-3}$ ,  $NO_3=0$  pptv;  $O_3=67$  ppbv

<sup>b</sup> ( $90^{ème}$  -  $10^{ème}$  centile)/moyenne

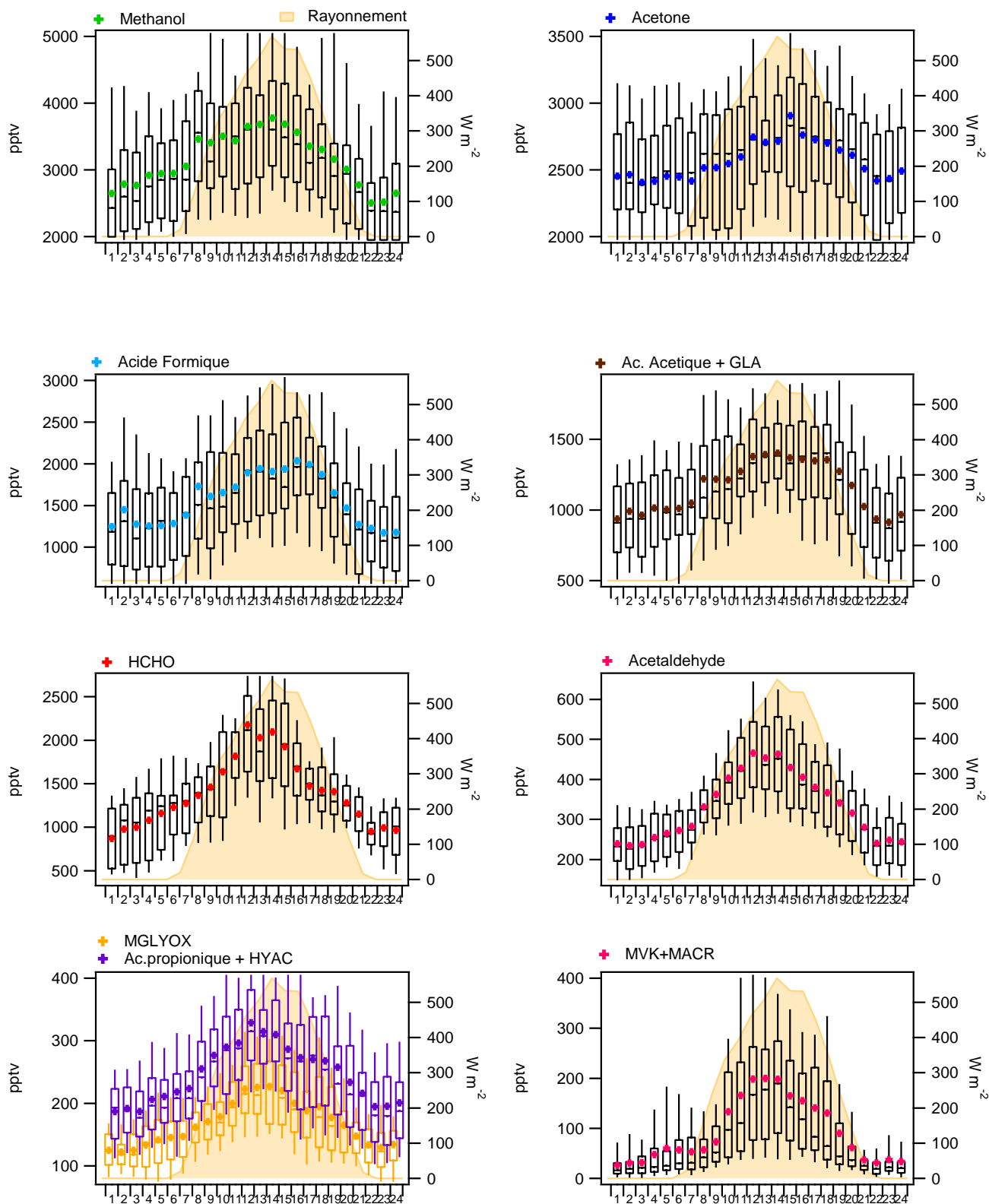


FIGURE 4.23 Cycles diurnes des COV oxygénés à courte chaîne, moyennés à partir de l'ensemble du jeu de données.

Il est également intéressant de noter que le cycle diurne moyen de nombreux composés oxygénés, affiche une première augmentation lente dès 3-4 h du matin, avant l'augmentation plus rapide au lever du jour. C'est le cas en particulier du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, et du méthanol. Afin de vérifier la répétabilité de cette première augmentation lente et de confirmer que ce n'est pas le résultat d'une moyenne faussée par les valeurs hautes, la variabilité des COVO a été analysée jour par jour.

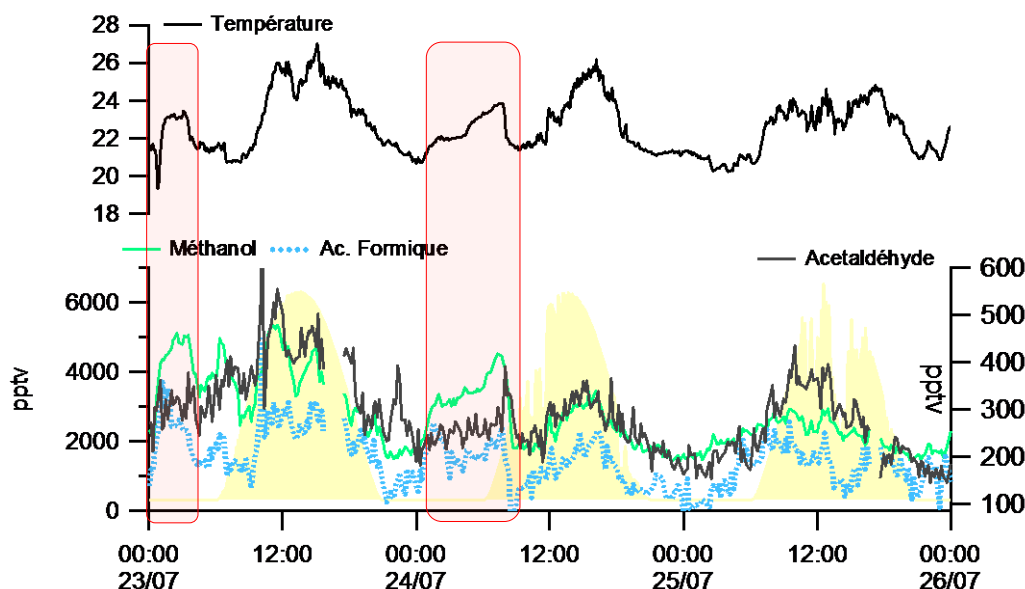


FIGURE 4. 24 Séries temporelles des concentrations de méthanol, acétone, et acide formique, ainsi que de la température pour la période du 23 au 26 juin. Les encadrés rouges représentent des épisodes où les concentrations en COVO ainsi que la température augmentent pendant la nuit.

Le résultat de cette analyse indique que l'augmentation des COVO avant le lever du soleil n'est pas systématique. Toutefois elle a souvent été observée et coïncide avec des augmentations de température. A titre d'exemple, la FIGURE 4. 24 permet de se concentrer sur les séries temporelles du méthanol, de l'acide formique et l'acétaldéhyde, pour la période du 23 au 26 juillet. Une augmentation accrue des concentrations de ces trois composés est observée pendant les nuits du 23 et du 24 juillet (encadrés rouges), associée à une augmentation importante de la température. Cette augmentation nocturne a été observée également pour l'acétone et l'acide acétique+glycolaldéhyde, et le formaldéhyde (non représentés sur la FIGURE 4. 24), ainsi que pour des composés anthropiques comme l'acétylène et le noir de carbone. Une interprétation possible serait liée à un phénomène de dynamique. En effet, l'augmentation de la température pourrait induire à une stabilité thermique, c'est-à-dire une diminution des phénomènes de mélange, qui résulterait à une accumulation des différents traceurs en question.

### 6.4.3. Variabilité inter-journalière

Les séries temporelles des composés oxygénés sont présentées FIGURE 4. 25. Les concentrations en COV oxygénés présentent des variations inter-jour en partie contrôlées par les variations de température. Ainsi, l'acétone, le méthanol et l'acide formique voient leurs niveaux augmenter les journées les plus chaudes (27 et 28 juillet) et diminuer les journées du 29 et 30 juillet, caractérisées par une baisse des températures. Pour rappel, les journées du 27 et 28 juillet correspondent à l'évènement « biogénique » décrit plus tôt. Il semblerait que pendant cet épisode l'augmentation des teneurs des COVO soient donc liée à une émission par la végétation et/ou à une production secondaire à partir de l'oxydation de précurseurs biogéniques.



Toutefois, certaines variations ne peuvent pas s'expliquer uniquement par des différences de température et semblent ne pas être en relation avec la source biogénique. On remarque par exemple, que les niveaux de fond de tous les composés oxygénés à longue durée de vie (acétone, méthanol et acide formique) sont plus élevés la période entre le 17 et 25 juillet en comparaison à la période du 31 juillet au 5 août, et ce, pour des températures équivalentes. Cette première période correspond à l'évènement « anthropique » décrit plus tôt. Ainsi, les concentrations maximales de méthanol et d'acétone coïncident avec les valeurs maximales du monoxyde de carbone ou de l'acétylène (17 et 22 juillet). Comme il a été discuté dans la section 6.2.3, l'analyse des retro trajectoires des masses d'air ne permet pas d'établir de manière évidente une relation entre l'évènement « anthropique » et l'origine des masses d'air. Néanmoins, cette augmentation simultanée des COVO à longue durée de vie et des composés anthropiques démontre que les niveaux des COVO ne peuvent pas être appréhendés uniquement en considérant la source biogénique et la production par photo-oxydation locales.

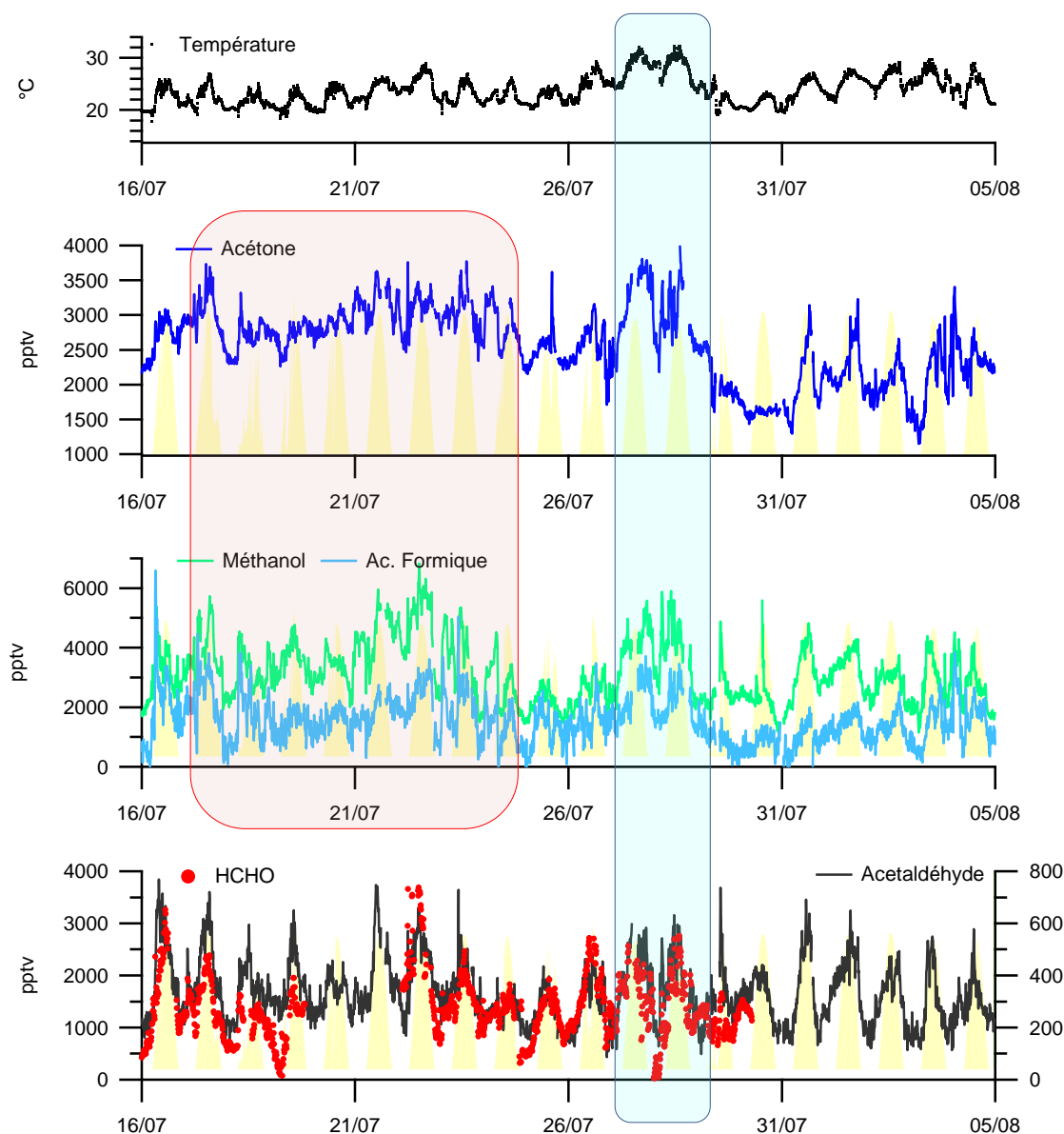


FIGURE 4. 25 Séries temporelles du méthanol, acétone, acide formique, formaldéhyde et acétaldéhyde. Les encadrés rouge et vert correspondent aux épisodes « anthropiques » et « biogéniques » respectivement.

## 7. Discussion

L'analyse descriptive des données a permis de quantifier un grand nombre de COV présents sur le site du Cap Corse et d'étudier leur variabilité et leur dépendance aux paramètres environnementaux (température, rayonnement, vents, origine des masses d'air). La première observation qui a pu être faite est que le site d'Ersa est peu influencé par l'activité anthropique locale. En effet, les oxydes d'azote et autres traceurs anthropiques (hydrocarbures légers et CO) sont restés à des niveaux bas, y compris lorsque les masses d'air en provenance du sud de la Corse, avaient traversé des zones urbaines, comme Bastia ou Ajaccio, avant d'atteindre le site. Deuxièmement, le site du Cap Corse s'est révélé être un fort émetteur en COVB, et plus particulièrement en monoterpènes. Ainsi, malgré leur déplétion rapide liée à leur forte réactivité, les terpenoïdes ont représenté près de 10% des COV totaux mesurés. Finalement, les composés oxygénés ont constitué la famille de composés la plus importante, en termes de nombre de composés détectés et de concentrations totales. Ainsi, la somme des COV oxygénés a représenté environ 70% des COV totaux.

Néanmoins cette analyse suscite encore de nombreuses questions auxquelles nous essayerons de répondre. La première inconnue concerne les sources d'émissions des COVO. Sont-ils principalement émis par la végétation ? par des précurseurs biogéniques ? ou sont-ils plutôt transportés depuis des sources d'émission anthropiques ? Une tentative de réponse à ces questions sera effectuée à l'aide de différents outils d'analyse multi-variée permettant de regrouper les composés selon leurs sources d'émission.

La deuxième question concerne l'étendue de l'oxydation des COVB mesurés. En effet de nombreuses études ont souligné l'importance de prendre en compte la part de COVB ayant réagi dans l'intervalle de temps séparant leur émission de la mesure, afin de ne pas sous-estimer leur impact sur la chimie de l'atmosphère (notamment sur leur potentiel à former de l'ozone ou des aérosols organiques secondaires)(Ciccioli et al., 1999; Makar et al., 1999b; Velentini et al., 1997b). Les rapports entre premiers produits d'oxydation et précurseurs biogéniques seront alors utilisés comme indicateurs de la photo-oxydation locale dans le but d'évaluer l'âge photochimique des COVB, la part des COVB ayant réagi, ainsi que la quantité de formaldéhyde attribué à l'oxydation de l'isoprène.

### 7.1. Contribution biogénique à la formation de COVO

Malgré l'abondance des composés oxygénés au Cap Corse, ce sont ceux qui soulèvent le plus de questions quant à la nature de leurs sources. Si certains COVO peuvent être considérés comme spécifiques à un précurseur, par exemple la MVK et la MACR comme spécifiques de l'isoprène et la pinonaldéhyde et nopinone spécifiques de l' $\alpha$ - et  $\beta$ -pinène, d'autres COVO ont des sources beaucoup plus variées (voir Chapitre 1).

Ils peuvent être émis directement par la végétation, les sols, ou les océans, ainsi que par des sources d'émission anthropiques (voir Chapitre 1, 1.2.6). C'est le cas notamment du méthanol, dont on estime que la source biogénique primaire représente plus de 70% de son budget atmosphérique global (Jacob et al., 2005). Toutefois, en site de fond, les autres composés oxygénés sont majoritairement d'origine secondaire, formés par oxydation de composés biogéniques ou anthropiques, notamment en été, en raison de l'importance accrue des procédés d'oxydation. L'acétone par exemple est un produit majeur de l'oxydation d'alcane anthropiques (propane, isobutane, isopentane), mais il peut être également formé par oxydation de composés biogéniques, tels que les pinènes (voir Chapitre I et Jacob et al., 2002). L'acétaldéhyde a une source primaire biogénique (végétation + océans) relativement importante (~37% de son budget global), mais peut être également formé par ozonolyse de l'isoprène ou dégradation du propène (Millet et al., 2010b). Le glycolaldéhyde, le méthylglyoxal et l'hydroxyacétone sont des produits de 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> génération de l'isoprène ainsi que de composés anthropiques tels que les alkylbenzènes, l'éthène, le propène, et le 1,3-butadiène (Spaulding, 2003).

Finalement, l'acide acétique et l'acide formique peuvent être issus de l'oxydation du formaldéhyde ou de l'acétone.

Etant donné la diversité des sources pouvant générer ces composés, il est difficile d'établir clairement leur origine et d'appréhender leur variabilité. Néanmoins, la première analyse des séries temporelles a montré une dépendance des COVO à la température, et une variabilité diurne qui suggère que la source biogénique locale contribue significativement à leur production. De plus, une augmentation des COVO en lien avec une augmentation des concentrations en CO et acétylène, indique une source additionnelle.

Afin de tenter d'apporter des preuves supplémentaires au fait que les sources des COVO sont à la fois anthropiques et biogéniques, locales et éloignées, les régressions entre composés sont étudiées et une analyse factorielle est effectuée.

### 7.1.1. Etude des régressions linéaires simples

Les corrélations entre les différents COV mesurés ont été étudiées dans un premier temps basé sur de simples régressions linéaires. La matrice de corrélation effectuée à partir de 19 variables est représentée en ANNEXE 5. Pour plus de clarté, uniquement les groupes de composés présentant des  $R^2 > 0.3$  entre eux, et témoignant donc de mécanismes de production ou de déplétion commun, sont représentés ici, sous forme de matrice graphique.

Les relations entre COVB primaires et leurs premiers produits d'oxydation MVK, MACR, nopinone et pinonaldéhyde seront discutés dans la suite du chapitre. On s'intéressera ici plus particulièrement aux autres composés oxygénés dont les sources ou précurseurs restent à déterminer.

Les premières variables étudiées sont les masses  $m/z$  61 (acide acétique + glycolaldéhyde),  $m/z$  73 (méthylglyoxal) et  $m/z$  75 (hydroxyacétone+ac.propionique). Comme il a été décrit plus tôt, le glycolaldéhyde, le méthylglyoxal ainsi que l'hydroxyacétone sont des produits d'oxydation de la MVK et la MACR mais peuvent être également formés à partir de la photo-oxydation de COV anthropiques, tels que les alkylbenzènes, l'éthène, le propène, et le 1,3-butadiène (Spaulding, 2003).

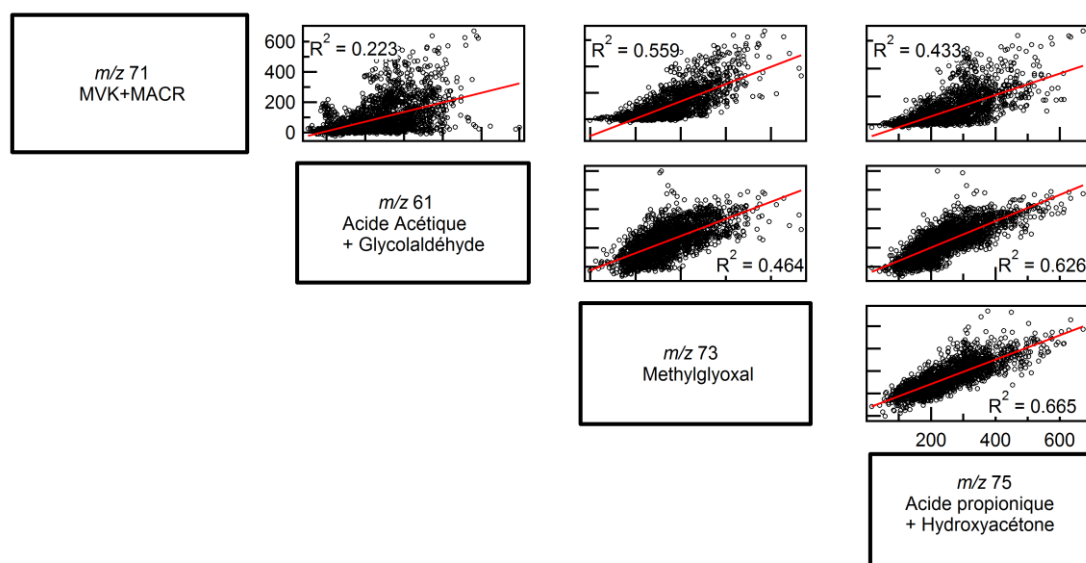


FIGURE 4. 26 Matrice graphique représentant l'ensemble des corrélations possibles entre MVK+MACR, acide acétique+glycolaldéhyde, méthylglyoxal et acide propionique + hydroxyacétone.

Au Cap Corse, aucun de ces composés n'a cependant montré de corrélations avec les traceurs anthropiques (voir ANNEXE 5), mais des corrélations significatives ont été observées entre tous ces composés (FIGURE 4.26). La méthylglyoxal ainsi que la somme acide propionique+hydroxyacétone ont montré tous les deux des corrélations modérément élevées avec la MVK+MACR. Une forte corrélation a été observée entre le signal de la masse  $m/z$  75 avec le méthylglyoxal ( $R^2=0.665$ ). Sachant que l'hydroxyacétone et le méthylglyoxal sont tous les deux des produits issus de l'oxydation OH de la méthacroléine, cette corrélation élevée met en évidence la contribution significative de l'hydroxyacétone au signal de la masse  $m/z$  75. Finalement, la masse  $m/z$  61, correspondant à la somme de l'acide acétique+glycolaldéhyde a montré une forte corrélation avec la masse  $m/z$  75 ( $R^2=0.665$ ). Il semblerait donc que la contribution du glycolaldéhyde à la masse  $m/z$  61 soit non négligeable, même si elle ne peut pas être quantifiée. En vue de ces résultats, il semble très probable que l'ensemble de ces composés soit issu majoritairement de l'oxydation de la MVK et de la MACR, et donc de l'isoprène.

Des corrélations ont également été observées entre l'acétone, l'acide formique, l'acétaldéhyde et le méthanol. La matrice graphique de la FIGURE 4. 27, représente les droites de régression entre ces différents composés. On observe que la majorité des composés présentent entre eux des corrélations avec un  $R^2 > 0.3$ , ce qui suggère que ces COVO ont des sources d'émission ou des mécanismes de production communs.

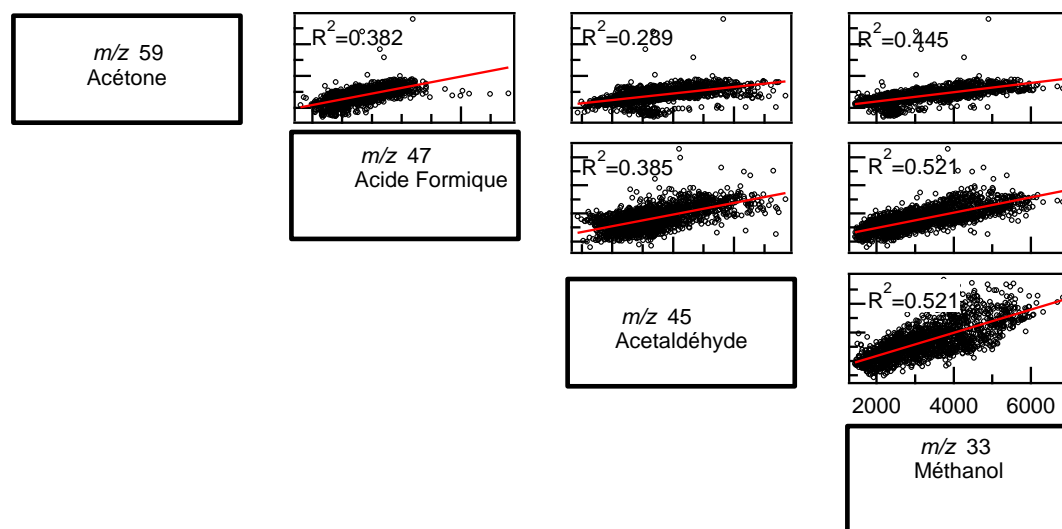


FIGURE 4.27 Matrice graphique représentant l'ensemble des corrélations possibles entre acétone, acide formique, acétaldéhyde et méthanol.

Aucun de ces quatre composés oxygénés, n'a montré de corrélation avec un traceur biogénique, et l'acétone est le seul à avoir montré une corrélation avec un  $R^2 > 0.3$  avec un traceur anthropique, le monoxyde de carbone. Pourtant l'analyse des séries temporelles de ces composés suggère qu'ils sont tous régis par la combinaison des deux sources. Dans le but d'obtenir plus d'information sur la contribution des sources biogéniques et/ou anthropiques à la formation des COVO en question, les résultats de l'analyse factorielle sont étudiés.

### 7.1.2. Identification de facteurs communs

L'analyse factorielle est une méthode de la famille de la statistique multivariée, utilisée pour décrire un ensemble de variables observées et qui tente d'expliquer la variance qui est commune à au moins deux variables (voir chapitre II). L'analyse factorielle a été réalisée par la méthode de maximum de vraisemblance suivie d'une rotation Varimax, afin de maximiser la variance, et ainsi de rendre l'interprétation plus facile. Cette analyse a été effectuée à partir de 19 variables. Le formaldéhyde n'a pas été pris en compte dans cette analyse en raison du nombre important de données manquantes, le but étant de maximiser le nombre de données d'entrée et donc la robustesse du calcul. Pour la même raison, les monoterpènes totaux mesurés par PTR-MS ont été inclus dans l'analyse factorielle, au lieu de la somme des différents monoterpènes qui ont été mesurés à des résolutions temporelles inférieures.

Après rotation Varimax, l'analyse factorielle a permis de retenir deux facteurs, qui expliquent à eux seuls 59% de la variance totale expliquée. Pour interpréter la structure factorielle, les relations entre les variables originales et les facteurs factoriels sont étudiées (TABLEAU 4.10). Cette relation, qui peut s'exprimer par un chiffre variant de -1 à +1 s'appelle la « saturation » (factor loading) de la variable sur le facteur. On estimera ici qu'une variable n'est associée à un facteur que si sa saturation dépasse 0.30 en valeur, et que cette relation est faible pour des coordonnées inférieures à 0.4 et forte pour des coordonnées supérieures à 0.6.

Les composés qui montrent des saturations supérieures à 0.6 exclusivement sur le facteur D1, sont l'isoprène, la somme des monoterpènes, la somme MVK+MACR, la nopinone et le pinonaldéhyde. **Le facteur D1 a donc été identifié comme le facteur « COVB et leurs produits d'oxydation »**. Ce regroupement est expliqué par les corrélations élevées des produits d'oxydations MVK, MACR, nopinone et pinonaldéhyde avec leurs précurseurs (isoprène, pinènes), en raison de leur réactivité similaire. Cette analyse ne permet donc pas de faire la différence entre les composés biogéniques primaires et les composés issus de l'oxydation de précurseurs biogéniques.

**TABLEAU 4. 10** Coordonnées factorielles après rotation Varimax

	D1	D2
NO <sub>x</sub>		
acétylène		<b>0.732</b>
éthane		<b>0.819</b>
propane		<b>0.837</b>
isobutane		<b>0.754</b>
m/z 33: méthanol	0.551	<b>0.627</b>
m/z 45: acétaldéhyde	<b>0.789</b>	0.425
m/z 47:ac.formique	<b>0.513</b>	0.406
m/z 59: acétone	0.411	<b>0.634</b>
m/z 61:ac.acétique +GLYA	<b>0.648</b>	0.511
m/z 69: Isoprène	<b>0.880</b>	
mz 71: MVK+MACR	<b>0.859</b>	
mz 73: MGLYOX	<b>0.819</b>	0.360
mz73b: MEK		
mz 75:ac.prop+HYAC	<b>0.761</b>	0.420
mz 137: Monoterpènes	<b>0.817</b>	
m/z 151: PINA	<b>0.866</b>	
m/z 139: NOPI	<b>0.891</b>	
CO		<b>0.694</b>

*Les valeurs en gras correspondent pour chaque variable au facteur pour lequel le cosinus carré est le plus grand. Les valeurs de saturation inférieures à 0.3 ont été omises volontairement*

Les composés qui montrent des saturations supérieures à 0.6 exclusivement avec le facteur D2 sont l'acétylène, l'éthane, le propane, l'isobutane et le CO. **Ce second facteur a donc été nommé «COV anthropiques».**

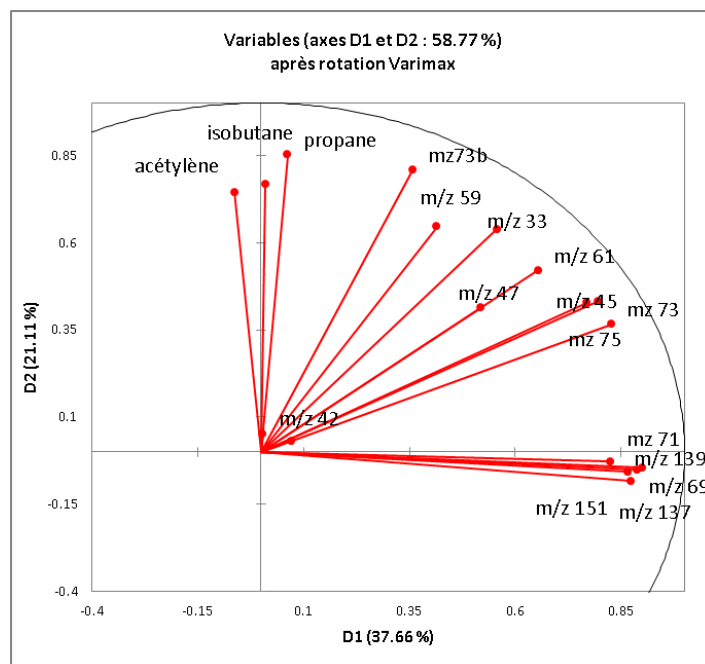


FIGURE 4. 28 Représentation graphique des coordonnées factorielles après rotation Varimax.

Les autres composés oxygénés montrent des saturations supérieures à 0.3 sur les deux facteurs D1 et D2, ce qui semble suggérer que leurs sources sont mixtes.

La méthylglyoxal présente une saturation faible avec le facteur D2 et forte avec le facteur D1, ce qui témoigne d'une contribution principalement biogénique.

Les saturations de l'acétaldéhyde, de l'acide acétique+GLYA et de l'hydroxyacétone sont supérieures à 0.6 sur le facteur D1, et supérieures à 0.4 sur le facteur D2. L'ensemble de ces composés est donc a priori influencé par les deux sources, même si il semblerait que la contribution biogénique domine.

Les composés oxygénés à plus longue durée de vie, sont ceux qui montrent les meilleures corrélations avec le facteur D2 et qui sont donc le plus influencés par la source anthropique. L'acide formique présente des saturations comprises entre 0.4 et 0.6 avec les deux facteurs. Finalement, le méthanol, et l'acétone montrent des saturations égales à 0.55, et 0.41 sur le facteur D1, contre 0.63 et 0.63 sur le facteur D2.

Cette analyse factorielle permet donc de montrer des relations entre les variables considérées et les facteurs anthropiques et biogéniques, là où la simple étude des corrélations par régression linéaire ne le permettait pas. En particulier, elle a permis de mettre en évidence l'importance de la contribution biogénique à la formation de l'ensemble des composés oxygénés étudiés. En effet, le facteur biogénique a plus de poids par rapport au facteur anthropique et explique 38% de la variance des variables étudiées contre 21% pour le facteur anthropique.

Néanmoins, il est important de souligner les limites de cette approche. En effet, l'analyse factorielle ne permet pas de distinguer les profils de sources proches. Ainsi les COV biogéniques et leurs produits d'oxydation sont regroupés en un seul facteur et ne peuvent donc pas être distingués.

D'autre part elle ne permet pas de distinguer les sources corrélées géographiquement ou temporellement. Ainsi les variables qui ont montré des saturations élevées sur le facteur D2 ne sont pas nécessairement anthropiques mais ont peut-être la même source géographique que les composés anthropiques et sont donc influencés de manière similaire par le transport longue distance. Par contre, il est correct d'affirmer que les composés qui ont montré des saturations élevées avec le facteur D1 ont des sources biogéniques, car les seules émissions significatives à Ersa sont les émissions par la végétation.

En conclusion, même si l'analyse factorielle ne peut pas être utilisée comme un outil de calcul de la contribution de chaque source, elle a permis d'apporter des preuves supplémentaires quant à l'importance de la contribution biogénique à la formation in-situ de COVO. Par ailleurs, elle a permis de valider l'observation que les niveaux des composés oxygénés à longue durée de vie ne s'expliquent pas uniquement par la production locale mais sont influencés de la même manière que les composés anthropiques par le transport longue-distance.



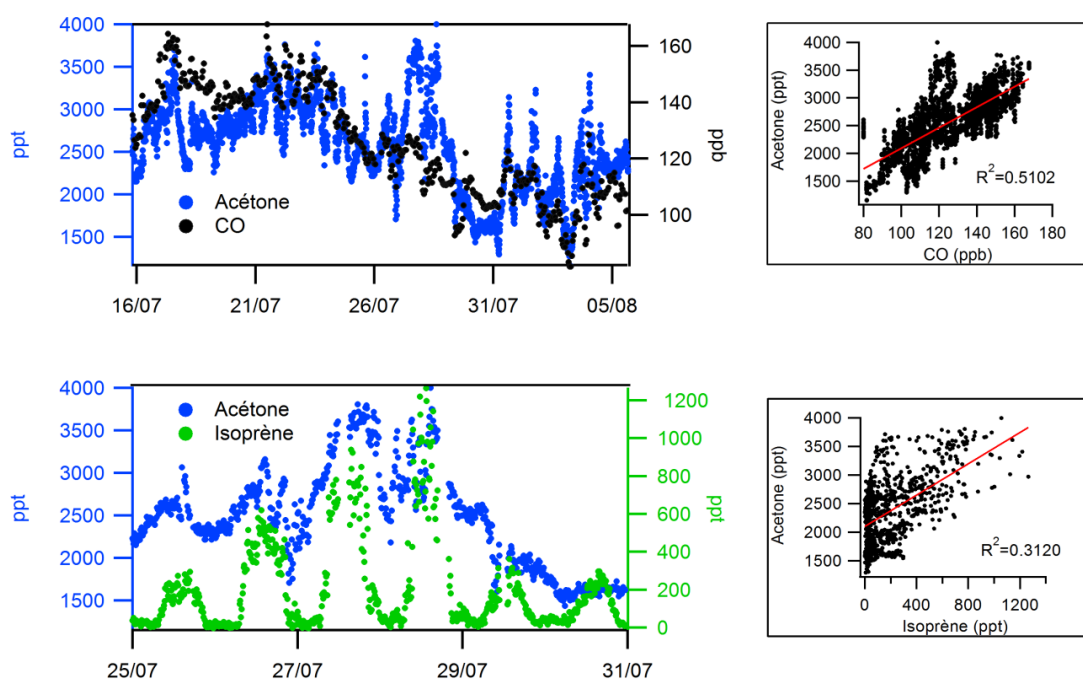
### 7.1.3. Quantification des sources biogéniques et anthropiques sur la formation d'acétone par régression multiple.

Une tentative complémentaire à l'analyse factorielle est effectuée dans le but d'apporter des informations quantitatives quant à la contribution des sources biogéniques et anthropiques à la formation des COVO. Pour cela une régression multiple est réalisée entre la variable à expliquer  $Y$  et deux traceurs de la source biogénique et anthropique ( $X_i$  : variables explicatives).

Rappelons ici, que deux conditions doivent être réunies afin de pouvoir effectuer une régression multiple. Premièrement, les variables explicatives  $X_i$  doivent être indépendantes entre-elles. Par ailleurs, la variable à expliquer  $Y$  doit être dépendante de chacune des variables explicatives  $X_i$ . (voir Chapitre 2).

Afin de satisfaire la première condition, l'isoprène est utilisé comme traceur de la source biogénique et le monoxyde de carbone comme traceur de la source anthropique. Effectivement, l'isoprène et le CO ne montrent pas de corrélations entre eux ( $R^2 < 0.3$ ) et peuvent donc être considérés comme deux variables indépendantes. Rappelons ici que le monoxyde de carbone est considéré comme traceur anthropique primaire en raison de sa variabilité similaire à celle du carbone suie.

Parmi tous les COVO mesurés au Cap Corse, l'acétone est le seul qui permet de satisfaire la deuxième condition. L'acétone est l'unique COVO ayant montré une corrélation avec un coefficient de détermination,  $R^2$ , supérieur à 0.3 avec le monoxyde de carbone. Cette tentative de calcul des sources est donc effectuée uniquement pour cette molécule.

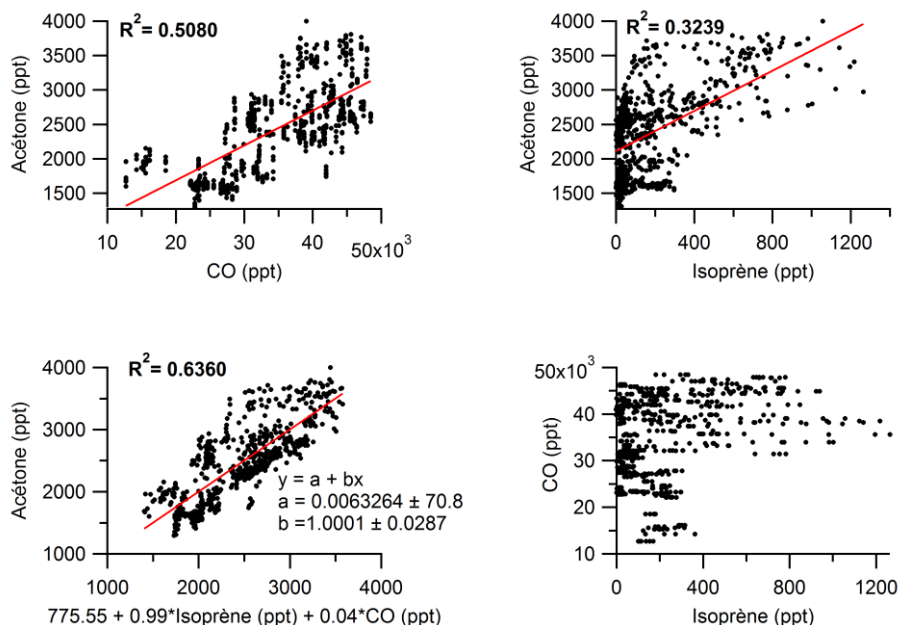


**FIGURE 4. 29** *Haut* : Série de données des concentrations et corrélation entre l'acétone et le CO pour la totalité du jeu de données. *Bas* : Série de données des concentrations et corrélation entra isoprène et acétone pour la période du 25/07-31/07.

Si l'on considère l'ensemble du jeu de données (15 juillet au 5 août 2013), l'acétone corrèle avec le traceur anthropique CO avec un coefficient de détermination,  $R^2$ , égal à 0.5102, mais ne corrèle pas avec l'isoprène (FIGURE 4. 29). Toutefois, en considérant uniquement les données du 25 au 31 juillet

(période comprenant « l'évènement biogénique »), le signal de l'acétone montre une meilleure corrélation avec le signal de l'isoprène avec un  $R^2$  de 0.324.

Ainsi, la régression multiple entre l'acétone, le traceur biogénique (isoprène) et le traceur anthropique (CO) est effectuée pour la période du 25 au 31 juillet (FIGURE 4. 30). Pour cela, un niveau de fond régional de 80 ppbv est soustrait aux concentrations de CO.



**FIGURE 4.30** Corrélations entre acétone et composés d'origine anthropique et biogénique pour la période du 25 au 31 juillet : (a) monoxyde de carbone (traceur anthropique),  $R^2= 0.51$ , (b) isoprène (émissions biogéniques)  $R^2= 0.32$ , (c) combinaison linéaire du monoxyde de carbone avec l'isoprène, (d) L'isoprène et le monoxyde de carbone ne sont pas corrélés entre eux.

La meilleure combinaison linéaire entre les deux variables indépendantes (isoprène et CO) montrée une forte corrélation avec l'acétone ( $R^2= 0.64$ , erreur standard de la pente = 0.0287). Les corrélations entre acétone et la combinaison des deux traceurs est meilleure que les corrélations obtenues par régression simple avec chacun des traceurs ( $R^2= 0.64$  contre  $R^2= 0.32$  et 0.50, voir FIGURE 4. 30). La contribution biogénique et anthropique à la formation d'acétone peut donc être décrite en utilisant la régression suivante :

$$[\text{acétone}]_{ppbv} = 775.55 + 0.99 * [\text{Isoprène}]_{ppbv} + 0.04 * [\text{CO}]_{ppbv}$$

A partir de cette régression, on estime que pendant la période du 25 au 31 juillet,  $7.9 \pm 7.4\%$  de l'acétone (soit  $\sim 0.2$  ppbv) est d'origine biogénique,  $58.6 \pm 7.2\%$  d'origine anthropique et que le reste, soit  $33.5 \pm 7.3\%$  ou 820 pptv, correspond au niveau de fond régional. Le niveau de fond de l'acétone est déterminé à partir de l'intersection de la droite de régression de l'acétone versus la combinaison linéaire d'isoprène et de CO. Les pourcentages des contributions sont calculés pour chaque pas de temps, et les valeurs présentées ci-dessus sont les moyennes sur toute la période  $\pm$  l'écart-type. Néanmoins, selon nos calculs, en milieu de journée, lorsque l'activité photochimique et les émissions en COVB sont maximales, la contribution biogénique peut représenter jusqu'à 35% de l'acétone mesuré (soit 1.2 ppbv).

Notons ici que l'isoprène est utilisé comme traceur biogénique car il corrèle plus fortement avec l'acétone que les monoterpènes. Toutefois, l'acétone est un produit d'oxydation de première génération des monoterpènes (Larsen et al. 2001, Wisthaler et al. 2001, Orlando et al. 2000, Nozière et al. 1999a), tandis qu'il intervient beaucoup plus loin dans la chaîne d'oxydation de l'isoprène. La source biogénique contribuant à la formation d'acétone est donc attribuée à l'oxydation des monoterpènes, combinée éventuellement à des émissions directes par la végétation.

Ces résultats sont plutôt en accord avec les résultats de l'analyse factorielle. Dans les deux cas, il semblerait effectivement que la contribution biogénique ne domine pas la production d'acétone, mais soit une source non négligeable. Les résultats de nos calculs sont également dans le même ordre de grandeur que ceux estimés pour la forêt de pinacées dans le Péloponnèse. Basé sur les données de COVB mesurés par Harrison et al., (2001), et en utilisant un modèle chimique en boîte, Tsigaridis et Kanakidou, (2002), ont estimé jusqu'à 0,6 ppbv d'acétone (valeur moyenne de 0,1 ppbv moyenne) produit chimiquement pour chaque ppbv d' $\alpha$ - et  $\beta$ -pinène oxydé.

#### **7.1.4. Quantification de la contribution des COVB à former des COVO par un exercice de modélisation.**

Une seconde approche pour évaluer la contribution des COVB à la formation *in-situ* de composés oxygénés a été également initiée lors de ces travaux de thèse. Dans le but de prendre en compte la diversité des paramètres influençant ces processus de formation (émissions, transport vertical, transformations physico-chimiques, dépôt) un modèle météorologique à une dimension, couplé à un module chimique a été utilisé. Au cœur du module chimique, le mécanisme réactionnel TM4 développé par l'université d'Héraklion, reflète à travers 250 réactions, les connaissances actuelles sur la chimie de la troposphère (Myriokefalitakis et al., 2011).

Dans le cadre de ce travail, les nouvelles voies d'oxydation de l'isoprène menant au recyclage des radicaux hydroxyles ont été ajoutées au mécanisme réactionnel.

Le modèle a été initialisé avec les paramètres météorologiques et concentrations mesurés lors de la campagne de mesure ChArMEx dans le but de représenter aussi fidèlement que possible la composition atmosphérique des différents traceurs. Plus de détails sur la configuration du modèle sont présentés en annexe 7. Néanmoins, en raison de la situation géographique particulière du site d'Ersa, situé à la limite de la couche limite marine, le module météorologique n'a pas pu être correctement optimisé. La confrontation des simulations avec les mesures à montrer des divergences entre les résultats du modèle et les observations quant aux niveaux des COV et surtout à leur variabilité diurne. Ainsi, les résultats préliminaires ne sont pas présentés dans ce manuscrit.

## 7.2. Etude des relations entre COVB et leurs premiers produits d'oxydation

La MVK et MACR sont deux composés connus pour être majoritairement issus de l'oxydation de l'isoprène. De même, la nopinone et pinonaldéhyde sont formés suite à l'oxydation de l' $\alpha$ - et  $\beta$ -pinène. Les rendements de production de ces composés sont relativement bien connus (Chapitre I). Les mesures de MACR et MVK (et/ou pinonaldéhyde et nopinone) peuvent donc être utilisées comme une mesure directe pour évaluer le niveau d'oxydation (ou âge photochimique) de leurs précurseurs biogéniques, ce qui peut être par la suite lié à leur contribution à produire de l'ozone (Chapitre V). Il est donc instructif d'examiner la relation entre les COVB précurseurs et leurs premiers produits d'oxydation.

### 7.2.1. Relations entre Isoprène et ses produits d'oxydation de 1<sup>ère</sup> génération : MVK et MACR

La somme des deux produits d'oxydation de première génération de l'isoprène, MVK+MACR montre une variabilité diurne similaire à celle de leur précurseur (FIGURE 4. 31). Une première augmentation des concentrations de MVK+MACR est observée tôt le matin, avec un faible délai de 30 à 60 minutes par rapport à l'isoprène. Les concentrations augmentent progressivement jusqu'à atteindre leur maxima en milieu de journée (12-15 h). Le maximum journalier est suivi alors d'une diminution progressive pour atteindre des concentrations nocturnes minimales (30-50 pptv).

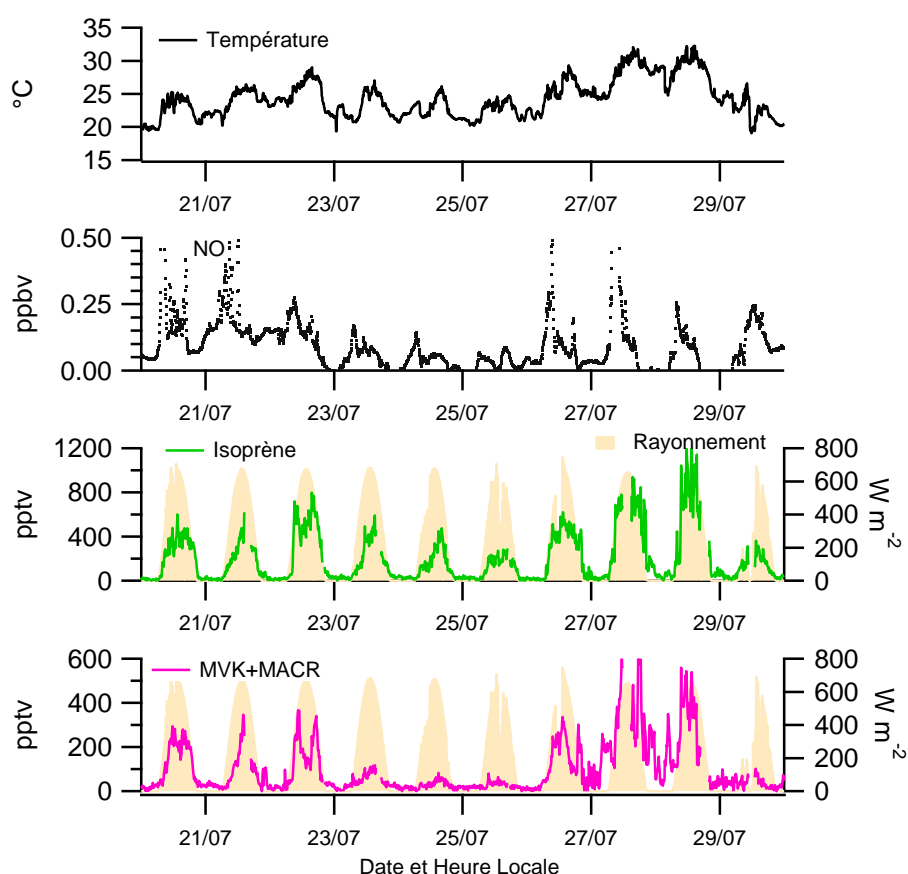
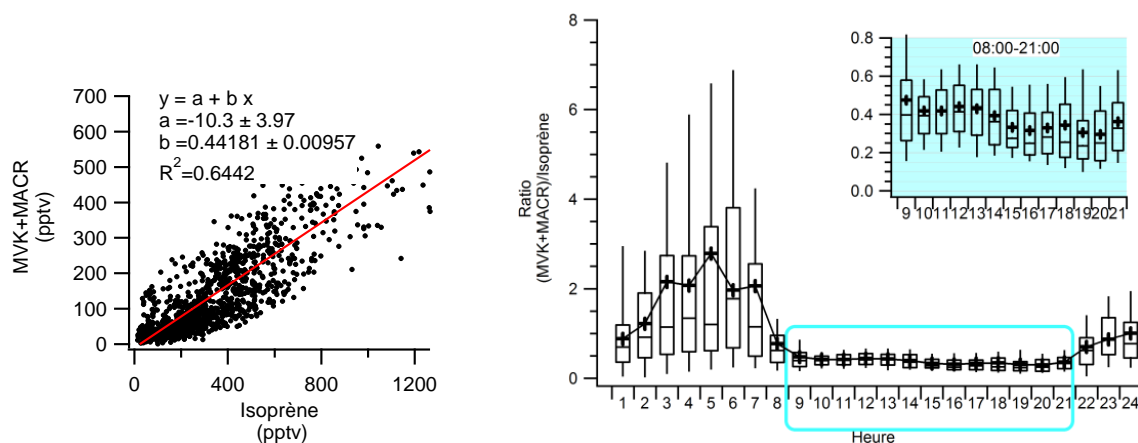


FIGURE 4. 31 Séries temporelles de l'isoprène, la somme MVK+MACR, oxydes d'azote et température. Un sous ensemble des données (24/07-31/07) est présenté pour plus de clarté.

Cette similitude dans la variabilité diurne entre l'isoprène et MVK+MACR se traduit par une bonne corrélation entre ces composés. Ainsi, en considérant l'ensemble du jeu de données de jour (du lever au coucher du soleil), une régression linéaire est obtenue avec un coefficient de détermination égal à 0.64 (FIGURE 4. 32). Il est intéressant de noter que l'intercept de la régression présente une valeur négative proche de zéro ( $\sim -10$  ppt). Le fait que dans la limite du zéro de l'isoprène, les concentrations en MVK+MACR ne soient pas statistiquement importantes implique qu'il n'y a pas d'autres sources de MVK et MACR autres que l'oxydation de l'isoprène.



**FIGURE 4. 32** (gauche) Régression linéaire entre MVK+MACR ( $m/z$  71.0) et isoprène ( $m/z$  69.0) mesurés par PTR-MS. Uniquement les données de jour (08-20 h) ont été prises en compte. (droite) Cycle diurne moyen de  $([MVK+MACR])/[isoprène]$  pour la période du 16/07 au 05/08/2013.

Le ratio de la somme des produits de dégradation sur l'isoprène est également représenté FIGURE 4. 32 car il apporte des renseignements quant à l'état de dégradation de la masse d'air étudiée. Ce ratio est faible de jour, et plus élevé la nuit, avec des valeurs moyennes respectives de  $0.38 \pm 0.22$  et  $2.44 \pm 1.24$ . Le faible ratio de jour traduit une masse d'air peu dégradée, et une source d'émission proche. Ce ratio est plus élevé la nuit, en raison de la réactivité plus faible de la MVK+MACR vis-à-vis des oxydants nocturnes, ozone et  $NO_3$ .

### 7.2.2. $\alpha$ - et $\beta$ -pinène, nopinone et pinonaldéhyde

De manière analogue, la nopinone et la pinonaldéhyde montrent une variabilité diurne semblable à celle des monoterpènes (FIGURE 4. 33), Les concentrations maximales sont observées en milieu de journée (12-15 h) en raison de l'importance de leur production via les réactions d'oxydation entre les monoterpènes fraîchement émis et les radicaux OH. Dans l'après-midi, nopinone et pinonaldéhyde voient leur niveau diminuer car la production ralentit par rapport au processus de perte chimiques ou physiques (mélange, dépôt et, conversion en aérosol).

Les droites de régression linéaires obtenues entre les produits et leurs précurseurs sont illustrées FIGURE 4. 34. La nopinone corrèle avec le  $\beta$ -pinène avec un coefficient de détermination égal à 0.41 et l' $\alpha$ -pinène corrèle avec la pinonaldéhyde avec un coefficient de détermination égal à 0.33. Ici encore, l'intercept des deux droites de régression est proche de zéro (20 pptv et 4 pptv pour nopinone et pinonaldéhyde respectivement), ce qui suggère que leur seule source de production est l'oxydation des monoterpènes.

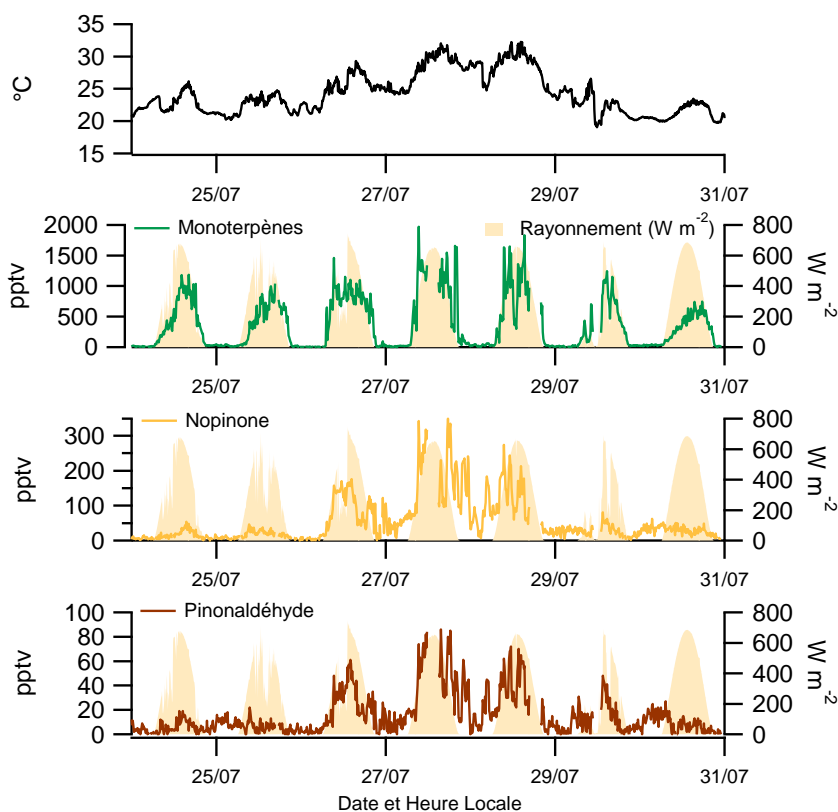


FIGURE 4.33 Séries temporelles de la somme des monoterpènes, de la nopinone et pinonaldéhyde mesurés par PTR-MS ainsi que de la température. Un sous ensemble des données (24/07-31/07) est présenté pour plus de clarté.

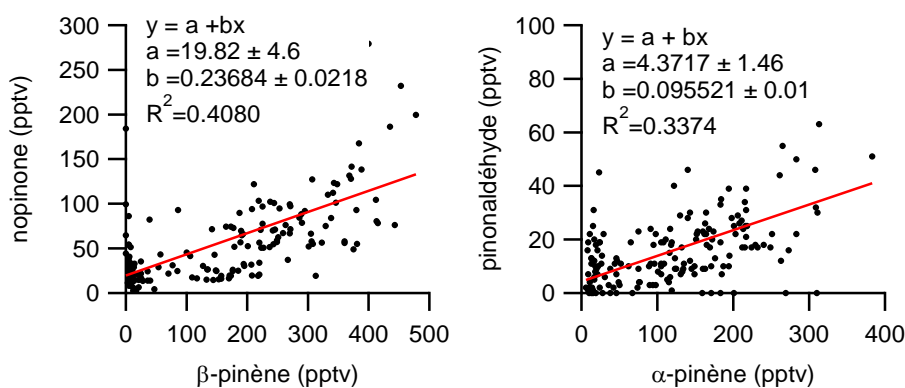


FIGURE 4.34 Régressions linéaires entre nopinone et  $\beta$ -pinène et pinonaldéhyde et  $\beta$ -pinène. Uniquement les données de jour (08-20 h) ont été prises en compte.

### 7.2.3. Age photochimique des COVB

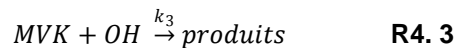
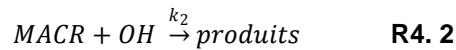
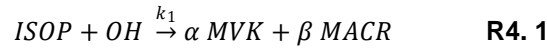
Afin d'avoir plus d'informations sur l'état de dégradation de la masse d'air étudiée, l'âge photochimique des COVB a été estimé pour les journées (10-16 h) du 26 au 29 juillet, caractérisées par des températures élevées et des concentrations de COVB maximales.

Lorsqu'un composé secondaire a un seul et unique précurseur, le rapport entre le composé secondaire et son précurseur peut être utilisé afin d'estimer l'âge photochimique de ce dernier (Stroud

et al. 2001). Pour cela, le schéma de réaction simplifié dans lequel le composé primaire et son produit de réaction réagissent avec OH est utilisé (Carter et Atkinson, 1996).

### 7.2.3.1. Estimé à partir du ratio ISOP/MVK

Dans le cas de l'isoprène et de ses premiers produits d'oxydation, ce schéma réactionnel est représenté selon les réactions suivantes :



avec  $\alpha$  et  $\beta$ , qui représentent les rendements de MACR et MVK issus de l'oxydation de l'isoprène,  $k_1 = k_{ISOP-OH} = 1,00 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_2 = k_{MACR-OH} = 2,90 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_3 = k_{MVK-OH} = 2,00 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec.}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

En supposant une réaction de pseudo-premier ordre (OH constant) l'expression suivante est alors dérivée :

$$\frac{[MVK]_t}{[ISOP]_t} = \frac{\alpha k_1}{(k_2 - k_1)} \times (1 - e^{(k_1 - k_2)[OH]_{moy}t}) \quad \mathbf{EQ 4.1}$$

(et respectivement :

$$\frac{[MACR]_t}{[ISOP]_t} = \frac{\beta k_1}{(k_3 - k_1)} \times (1 - e^{(k_1 - k_3)[OH]_{moy}t}) \quad \mathbf{EQ 4.2}$$

L'inconnu  $t$ , représentant l'âge photochimique, peut alors être extrait de l'équation EQ 4.1 (ou EQ 4.2) et estimé à partir des concentrations mesurées d'isoprène et MVK (ou MACR), et OH.

Le rendement  $\alpha$  (ou  $\beta$ ) utilisé, doit être choisi judicieusement, car il est d'une grande importance sur le résultat du calcul. Comme il a été montré dans le Chapitre I, (section 1.3.1.3), les rendements de production de MVK varient entre 3.8% et 35% selon les conditions de NO<sub>x</sub> (Miyoshi et al., 1994; Navarro et al., 2011, 2013; Orlando et al., 1999; Ruppert and Heinz Becker, 2000; Tuazon and Atkinson, 1990). Pour des conditions pauvres en NO<sub>x</sub>, comme celles de la campagne ChArMEx, le ratio HO<sub>2</sub>/RO<sub>2</sub> joue un rôle déterminant sur les voies d'oxydation de l'isoprène et donc sur le rendement de ses produits secondaires. D'après les données préliminaires de HO<sub>2</sub> et RO<sub>2</sub> mesurés pendant la campagne ChArMEx, le ratio HO<sub>2</sub>/RO<sub>2</sub> est proche de 0.4 (communication personnelle, Sacha Kukui). Par ailleurs, un ratio HO<sub>2</sub>/RO<sub>2</sub> de 0.7 a été estimé auparavant dans un site forestier émetteur d'isoprène, d'Amérique du Nord (Tan et al.2001). On estime ainsi que le ratio HO<sub>2</sub>/RO<sub>2</sub> se situe dans la gamme 0.4-0.7. A partir de cette valeur, et en utilisant le diagramme FIGURE 4. 35, le rendement de MVK choisi est de 10±3%.

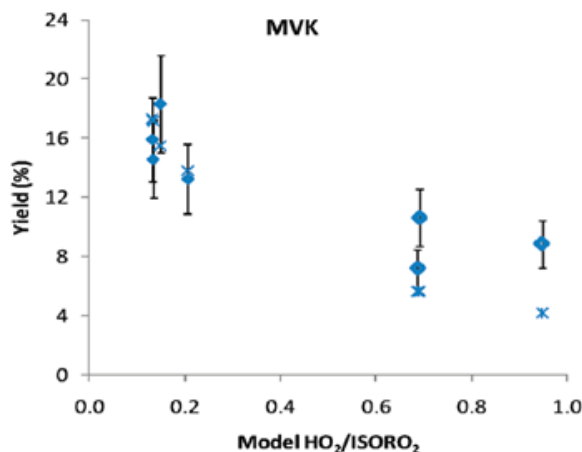


FIGURE 4. 35 Rendement de MVK formé après réaction de l'isoprène avec OH, en fonction du ratio HO<sub>2</sub>/ISORO<sub>2</sub>

Pour un rendement de MVK égal à 10±3%, l'âge photochimique de l'isoprène est estimé à 22±5 minutes. Ce temps photochimique calculé est en accord avec le délai observé au moment de l'augmentation des concentrations de MACR et MVK, après le lever du soleil. Il est relativement court et confirme la proximité des sources émettrices.

Il est important de noter les incertitudes liées à ce calcul. La première approximation réside dans le fait qu'une valeur moyenne des radicaux OH est utilisée ( $1.05 \times 10^7$  molec.cm<sup>-3</sup> pour les journées du 26-29 juillet de 10-16 h), tandis qu'en réalité les niveaux d'OH peuvent varier considérablement sur de courtes échelles spatiales.

De plus, les équations 4 et 5 sont dérivées uniquement à partir des schémas réactionnels chimiques et ne tiennent pas en compte des processus de mélange qui peuvent affecter les ratio [MVK]/[ISOP] et [MACR]/[ISOP] au cours de transport. Toutefois, cette dernière hypothèse est vérifiée dans la mesure où MVK et MACR sont issus du même précurseur et ont des durées de vie dans l'atmosphère très proches.

### 7.2.3.2. Estimé à partir du ratio nopinone/ β-pinène

En utilisant la même méthode analytique, l'âge photochimique des monoterpènes a été estimé, toujours pour les journées du 26 au 29 juillet.

$$\frac{[NOPI]_t}{[\beta\text{pinène}]_t} = \alpha' k_{1'} \times (1 - e^{(k_{1'} - k_{2'})[OH]_{\text{moy}} t}) / (k_{2'} - k_{1'}) \quad \text{EQ 4. 3}$$

$$(k_{1'} = k_{\beta\text{pinène} - \text{OH}} = 7.80 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec.}^{-1} \text{ s}^{-1}; k_{2'} = k_{\text{NOPI} - \text{OH}} = 1.43 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec.}^{-1} \text{ s}^{-1}).$$

Le choix a été fait d'utiliser le rapport entre le β-pinène et le nopinone plutôt que le rapport entre α-pinène et pinonaldéhyde, pour deux raisons principales :

- La première réside dans le fait que le β-pinène a montré des concentrations significativement supérieures à l'α-pinène, de même que la nopinone par rapport au pinonaldéhyde.
- La seconde raison provient du fait que la pinonaldéhyde est aussi un produit de la réaction entre l'α-pinène et l'ozone. Ainsi le ratio pinonaldéhyde/α-pinène ne peut pas être utilisé comme traceur de la seule réaction « α-pinène +OH ».

Bien que le β-pinène réagisse aussi avec l'ozone pour former du nopinone, sa constante de vitesse est beaucoup plus lente que celle de l'α-pinène ( $k_{\beta\text{pinène} - \text{O}_3} < k_{\alpha\text{pinène} - \text{O}_3}$ ), et que sa



vitesse de réaction avec les radicaux OH ( $k_{\beta\text{pinène}-\text{O}_3} < k_{\beta\text{pinène}-\text{OH}}$ ). On peut donc considérer que la nopinone formée par réaction avec ozone le jour est donc négligeable.

Les rendements de production de nopinone par l'oxydation OH du  $\beta$ -pinène présentent des valeurs typiquement entre 25% et 30% pour des conditions en  $\text{NO}_x$  élevés. A notre connaissance, il n'y a pas à ce jour d'études sur les rendements de nopinone en conditions de faibles  $\text{NO}_x$ . Ainsi, les rendements calculés en présence de  $\text{NO}_x$  ont été utilisés. Pour un rendement de  $25\pm 5\%$ , l'âge photochimique a été estimé à  $26\pm 7$  minutes.

#### 4.2.1.1. Comparaison des deux résultats.

Les deux estimations indépendantes de l'âge photochimique de l'isoprène et du  $\beta$ -pinène montrent des résultats très proches, avec des âges photochimiques qui varient entre  $22\pm 5$  et  $26\pm 7$  minutes. Ce bon accord indique que ces deux composés ont des âges photochimiques similaires, et que leurs sources d'émission sont situées à une distance équivalente du site de mesure. Ceci est en accord avec la bonne covariance du signal de l'isoprène et des monoterpènes qui suggère que les plantes émettrices en isoprène et monoterpènes sont réparties de manière assez homogène.

Ce bon accord donne aussi confiance à la méthode analytique utilisée et suggère ainsi que les rendements utilisés sont proches des rendements réels.

Pour la suite de l'analyse, l'âge photochimique de l'isoprène (22 minutes) sera utilisé pour tous les COVB, puisque les incertitudes sur les rendements de MVK sont plus faibles que sur ceux de nopinone en conditions de faibles  $\text{NO}_x$ .

Pour des vitesses moyennes de vent de  $2.2 \text{ m s}^{-1}$ , on peut donc estimer la distance des émetteurs de COVB du site de mesure à moins de 3 km.

### 7.2.4. Estimation de la part des COVB ayant réagi

Les COVB sont des molécules réactives, qui subissent des pertes chimiques importantes (en particulier via leur réaction avec OH) durant le transport depuis les sources. Les niveaux mesurés ne correspondent donc pas aux émissions. Ainsi, l'évaluation des impacts sur la qualité de l'air, par exemple sur leur potentiel à former de l'ozone, est souvent sous-estimée lorsqu'elle est basée sur les teneurs mesurées et ne prend pas en compte la part ayant réagi avant la mesure. Pour corriger de cet effet, une approche permettant d'extrapoler, les concentrations de COVB observés vers les concentrations initiales, est utilisée.

#### 7.2.4.1. Quantification de l'isoprène ayant réagi

A partir de l'âge photochimique calculé précédemment, la quantité d'isoprène ayant réagi peut être calculée selon les équations suivantes :

$$\Delta ISOP = [ISOP]_0 - [ISOP]_t \quad \text{EQ 4.4}$$

$$[ISOP]_0 = [ISOP]_t \times e^{k_{ISOP-OH} \times [OH]_{\text{moy}} \times t} \quad \text{EQ 4.5}$$

- Avec  $[ISOP]_0$  qui représente la concentration initiale de l'isoprène, soit la concentration qui aurait été observé dans l'hypothèse que l'isoprène n'avait pas réagi avec les radicaux OH,
- $[ISOP]_t$  l'isoprène mesuré,
- et  $t$  l'âge photochimique de l'isoprène (soit 22 minutes.)

Ce calcul repose sur l'hypothèse que le seul puit chimique de l'isoprène important est la réaction avec les radicaux OH. Il ne peut donc être appliqué que pour les données de jour (ici 10-16 h).

Ce calcul a été effectué pour chaque pas de temps (10 minutes), pour la période du 26 au 29 juillet, et de 10 h à 16 h. Pour une concentration moyenne d'isoprène mesuré égale à 770 pptv, la concentration initiale correspondante est de 3400 pptv. Entre le moment de l'émission et le moment de la mesure, plus de 70% de l'isoprène a donc réagi, ce qui s'explique par le fait que l'âge photochimique de l'isoprène (~22 minutes) est comparable à sa durée de vie dans l'atmosphère dans les conditions de la campagne (20-30 minutes).

#### 7.2.4.2. Quantification de la part des monoterpènes ayant réagi

Tandis que les mesures de la MVK et de la nopinone peuvent être utilisées pour évaluer l'étendue de la réaction de l'isoprène et du  $\beta$ -pinène, des traceurs similaires de réactions de photo-oxydation ne sont pas disponibles pour tous les composés organiques volatils. Par conséquent, une approche alternative proposée par Wiedinmyer et al. (2001) est utilisée afin d'évaluer l'étendue de la photo-oxydation du mélange de COVB mesurés. Cette approche est basée sur deux hypothèses. La première est que les radicaux hydroxyles sont les uniques agents d'oxydation des composés étudiés. La deuxième suppose que les sources émettrices des COVB en question, sont réparties de manière homogène ou situées à la même distance du point de mesure.

Ce calcul ne peut donc pas être effectué sur les composés très réactifs comme l' $\alpha$ - et  $\gamma$ -terpinène et limonène car leur temps de résidence dans l'atmosphère est inférieur à l'âge photochimique calculé pour l'isoprène et car leur puit d'ozone est significatif. En particulier, l' $\alpha$ -terpinène est extrêmement réactif vis-à-vis de l'ozone, ainsi son temps de résidence dans l'atmosphère est estimé à moins de 3 minutes.

Néanmoins, lorsque les deux hypothèses sont réunies, alors l'étendue de la réaction d'un COV sélectionné est estimée en fonction de l'isoprène ayant réagi,  $\Delta ISOP$ , du ratio entre le rapport de mélange d'isoprène et celui du COV étudié (pour tenir compte des différences dans les taux d'émission) et le rapport des constantes de vitesse avec les radicaux hydroxyles (pour tenir compte des différences de réactivité). La valeur de  $\Delta COV_i$  est alors calculée selon l'équation suivante :

$$\Delta COV_i = \Delta ISOP \times \frac{k_{COV_i-OH}}{k_{ISOP-OH}} \times \frac{[COV_i]_t}{[ISOP]_t} \quad \text{EQ 4.6}$$

Cette approche est donc utilisée pour l' $\alpha$ -pinène, le  $\beta$ -pinène, et le camphène, dont les durées de vie le jour dépendent des radicaux OH principalement, et sont supérieures à l'âge photochimique calculé pour l'isoprène.

Pour chacun de ces composés, ce calcul est effectué pour la période du 26 au 29 juillet (de 10 h à 16 h), à partir de la concentration moyenne de l'espèce considérée  $[COV_i]_{moyenne}$ , de la concentration moyenne de l'isoprène,  $[ISOP]_{moyenne} = 770$  pptv, ainsi que la quantité d'isoprène ayant réagi, estimé précédemment ( $\Delta ISOP = 2630$  pptv).

Les résultats de ce calcul sont représentés FIGURE 4. 36.

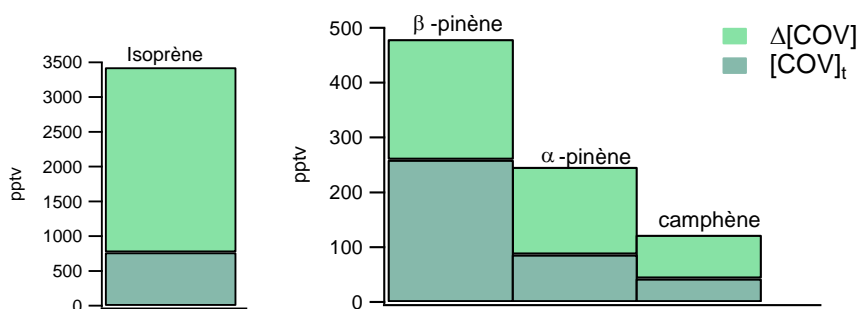


FIGURE 4.36 Teneurs mesurées en terpènes  $[COV]_t$  et  $\Delta COV_i$  moyennées pour la période du 26 au 29 juillet de 10 h à 16 h.

D'après cette estimation, environ 45%, 64% et 65% du  $\beta$ -pinène, de l' $\alpha$ -pinène et du camphène respectivement, a réagi avant le moment de la mesure.

Dans les conditions de forte photochimie de la campagne ChArMEx, la part des émissions de COVB qui « survivent » dans l'air assez longtemps pour pouvoir être détectés est donc très faible (<30%). Si le limonène, l' $\alpha$ - et le  $\gamma$ -terpinène avaient été également pris en compte, ce pourcentage serait certainement encore moins élevé.

Ces résultats démontrent bien, que même à proximité des sources, il est important de considérer la part des COVB ayant réagi lorsque l'on veut estimer leur impact (sur les niveaux d'ozone, d'OH ou d'aérosols par ex.) à partir des données mesurées.

Pour cela, la part de COVB ayant réagi sera utilisée dans le Chapitre 5 dans le but d'estimer le potentiel des composés biogéniques à former de l'ozone.

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

Le formaldéhyde (HCHO) fait partie des COV oxygénés réactifs, avec une durée de vie dans l'atmosphère de quelques heures. En site de fond, il est principalement produit à partir de l'oxydation du méthane par le radical l'hydroxyle OH (Arlander et al., 1995). Dans des régions rurales, l'oxydation des COVB peut être toutefois une autre source considérable de formaldéhyde selon l'importance des taux d'émission (Dufour et al., 2009). En effet, comme il a été expliqué dans le Chapitre I, le formaldéhyde est un produit majeur de l'oxydation de l'isoprène, et dans une moindre mesure des monoterpènes, par les radicaux hydroxyles.

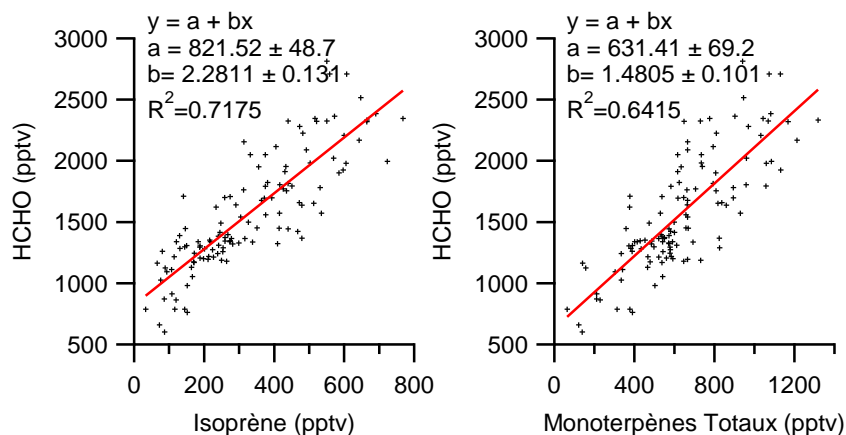


FIGURE 4. 37 Droites de régression linéaires entre le formaldéhyde et ses précurseurs potentiels : l'isoprène et les monoterpènes.

Sur le site du Cap Corse, le formaldéhyde a montré une bonne corrélation avec l'isoprène et les monoterpènes totaux, ce qui suggère qu'une part non négligeable du formaldéhyde mesuré provient de leur oxydation. Les régressions linéaires entre le formaldéhyde et l'isoprène et les monoterpènes (données de jour), sont représentées FIGURE 4. 37.

Afin d'estimer la contribution de l'isoprène aux niveaux de formaldéhyde enregistrés au Cap Corse, une comparaison est effectuée entre le rapport HCHO/MVK mesuré et le rapport théorique des rendements de production de MVK et de HCHO via l'oxydation de l'isoprène

La FIGURE 4. 38 indique une bonne corrélation entre HCHO et MVK, avec une pente égale à  $11 \pm 0.6$ , et un coefficient de détermination de 0.73. L'ordonnée à l'origine égale à 948 pptv correspond au niveau de fond du formaldéhyde. Si le formaldéhyde produit a comme unique source l'oxydation de l'isoprène, alors le rapport entre  $[HCHO]/[MVK]$ , soit la pente de la droite de régression, doit être égal au rapport des rendements de HCHO et MVK,  $\rho = \eta_{HCHO} / \eta_{MVK}$ . Pour une pente égale à  $11 \pm 0.6$  et en considérant un rapport  $\rho$  égal à  $1.9 \pm 0.3$ , on estime qu'environ  $17 \pm 4\%$  du formaldéhyde produit au Cap Corse (soit entre 200 et 500 pptv) en période estivale est issu de l'oxydation de l'isoprène.

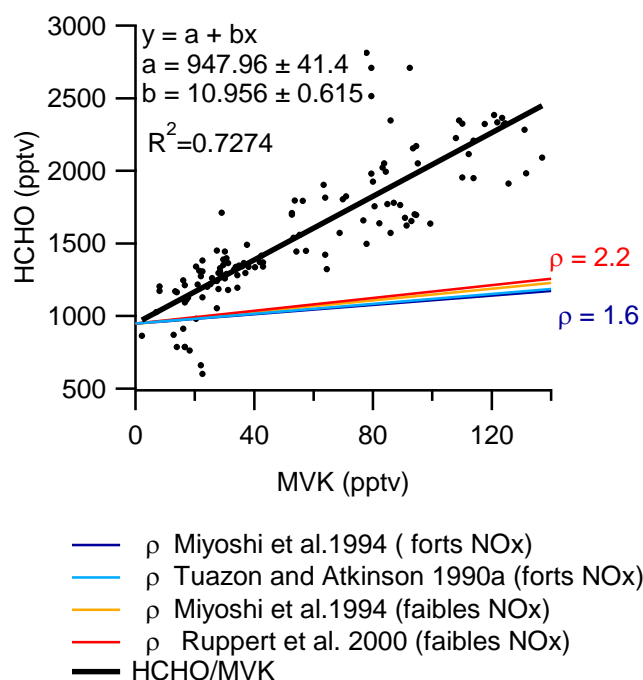


FIGURE 4. 38 Droite de régression entre le formaldéhyde et la MVK mesurés au Cap Corse, et rapports théoriques des rendements de production de HCHO et MVK

Notons ici, que cette analyse est basée sur l'hypothèse que les durées de vie de HCHO et MVK sont équivalentes et que ainsi le rapport  $[HCHO]/[MVK]$  n'est pas influencé par la déplétion chimique de ces deux composés, puisqu'elle est supposée égale. En réalité dans les conditions de forte photochimie observée, la MVK a une durée de vie plus courte que le formaldéhyde (1.7 h contre 2.6 h), ce qui pose la question de la validité de cette hypothèse. Ainsi, l'estimation réalisée est potentiellement sous-estimée. On en conclut que la valeur de  $17 \pm 4\%$  représente la contribution minimale de l'isoprène à la formation du formaldéhyde au Cap Corse.

Pour comparaison, la part de formaldéhyde issu de l'oxydation de l'isoprène  $[HCHO]_{\text{isoprène}}$ , calculée pour cette étude, est mise en perspective avec de précédentes estimations effectuées dans des sites (semi-) ruraux méditerranéens.

En utilisant la même méthodologie que nous, Duane et al.,(2002) ont estimé qu'environ 40% du formaldéhyde mesuré au mois de juillet sur le site semi-rural de la région d'Insubrie, en Italie est formé par oxydation de l'isoprène. Basé sur les mesures de COV dans la forêt de pinacées au Péloponnèse (Harrison et al., 2001), Tsigaridis et Kanakidou (2002) ont calculé qu'entre 1.4 et 4.3 ppbv de formaldéhyde peuvent être formés par photo-oxydation de l'isoprène. Ces deux études montrent des contributions supérieures à celles calculées dans cette étude pour le site du Cap Corse, mais sont effectuées pour des sites plus fortement émetteurs en isoprène. Les concentrations en isoprène dans le site semi-rural d'Insubrie et le site forestier grec, dépassent de plus d'un facteur 3, celles mesurées au Cap Corse. Par ailleurs, sur le site marin de Finokalia en Crète, site plus faiblement émetteur en isoprène, la part de formaldéhyde issu de l'oxydation de l'isoprène est inférieure à 70 pptv.

	$[ISOP]_{\text{moyen}}$ (jour)	$[HCHO]_{\text{moyen}}$	$[HCHO]_{\text{isoprène}}$ pptv/(%)	Référence
<b>Cap Corse, France</b> <i>rural-marin</i> <i>maquis</i>	0.3 <sup>a</sup>	1.3 <sup>a</sup>	0.2-0.5 <sup>b</sup> ( $>17\pm 4\%$ )	Cette thèse
<b>Insubrie, Italie</b> <i>semi-rural</i> <i>Arbres à feuilles</i> <i>caduques</i>	1.0-2.0 <sup>a</sup>	1,7 <sup>a</sup>	0.6 <sup>b</sup> (~40%)	Duane et al., 2002
<b>Finokalia, Grèce</b> <i>rural-marin</i> <i>maquis</i>	0.1 <sup>a</sup>	~1.0 <sup>c</sup>	0.07 <sup>c</sup>	Liakakou et al., 2007
<b>Pertouli, Grèce</b> <i>rural</i> <i>Forêt de pinacées</i>	3.0 <sup>a</sup>	1.7-4.8 <sup>c</sup>	1.5-4.3 <sup>c</sup>	Harrison et al., 2001 Tsigaridis and Kanakidou, 2002
<b>Tábua, Portugal</b> Forêt d'eucalyptus			(30%)	Trapp et al., 2001

<sup>a</sup> données expérimentales, <sup>b</sup> résultats de calculs basés sur les rapports  $[HCHO]/[MVK]$ ,  
<sup>c</sup> résultats issus de modèles OD.

## 8. Conclusions du Chapitre 4.

La campagne de mesure SOP (Special Observation Period) du projet ChArMEx (Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment) s'est déroulée durant les mois de juillet-août 2013 sur le site du Cap Corse. L'effort international et coordonné, et l'importance du parc instrumental mis en œuvre, a permis l'acquisition d'une base de donnée unique en Méditerranée, permettant la caractérisation physico-chimique de l'atmosphère du bassin occidental dans un site de fond marin.

Afin de répondre aux objectifs fixés dans le Chapitre I, des mesures de COV ont été réalisées au Cap Corse dans le cadre de cette campagne. Un grand nombre de COV a été mesuré, dont des composés biogéniques (isoprène et monoterpènes), des composés oxygénés (carbonyls et alcools) ainsi que des composés anthropiques. Les composés oxygénés, biogéniques et anthropiques ont représenté environ 70%, 6% et 25% respectivement des COV totaux en terme de concentration.

Au cours de ce chapitre l'analyse a été portée principalement sur les COV biogéniques primaires ainsi que leurs produits d'oxydation. Une sélection de composés anthropiques a été néanmoins étudiée et utilisée afin de tracer le transport long distance. Au final, 19 composés organiques volatils ont été retenus pour cette étude.

L'étude du jeu de donnée a permis dans un premier temps la caractérisation des COV en termes de concentration. Les niveaux des traceurs anthropiques sont restés faibles tout au long de la campagne ( $\text{NO}_x < 1$  ppbv,  $\text{CO} < 200$  ppbv), malgré un événement de transport longue distance.

En raison du fort potentiel biogénique, lié à la biodiversité du site et aux conditions favorables à l'émission, de nombreux COV biogéniques ont été mesurés dans des concentrations significatives. Ainsi, l'isoprène a montré les niveaux les plus élevés, (341 ppbv, moyenne de jour), suivi par le  $\beta$ -pinène (265 pptv) et l' $\alpha$ -pinène (182 pptv). D'autres monoterpènes ont été mesurés dans des concentrations plus faibles, en raison de leur forte réactivité. C'est le cas de l' $\alpha$ -terpinène (131 pptv), limonène (92 pptv), camphène (49 pptv) et  $\gamma$ -terpinène (12 pptv). Tous les COVB ont montré une dépendance à la température et dans une moindre mesure à l'ensoleillement. La réponse quasi-immédiate des COVB biogéniques aux variations de ces deux paramètres a démontré l'origine très locale des émetteurs responsables des concentrations mesurées.

Les composés oxygénés, de source majoritairement secondaire, ont constitué la classe dominante. L'ensemble des COVO a montré une variabilité diurne similaire, avec des concentrations minimales la nuit et maximales en milieu de journée, caractéristique des produits formés par photo-oxydation. Parmi les composés oxygénés étudiés dans ce chapitre, les concentrations les plus fortes ont été observées pour les composés les moins réactifs : le méthanol (moyenne sur 24-h de 3140 pptv), l'acétone (2563 pptv), et l'acide formique (1550 pptv). Dans l'ensemble, les composés oxygénés ont montré des concentrations supérieures à leurs potentiels précurseurs, tant biogéniques qu'anthropiques. Et ce, car en période estivale, lorsque les concentrations des photooxydants sont élevées, les COV oxygénés secondaires sont formés au détriment de leurs précurseurs primaires plus réactifs.

L'analyse factorielle a confirmé l'importance de la source biogénique (primaire ou secondaire) sur la production de COVO. En effet, le facteur biogénique explique 38 % de la variance des variables étudiées contre 21% pour le facteur anthropique. L'analyse factorielle a également mis en évidence une contribution additionnelle anthropique sur les COVO les moins réactifs, en particulier sur l'acétone. Selon nos calculs, la contribution biogénique à la formation d'acétone est de 7.9% en moyenne pour la période du 25 au 31 juillet, mais peut représenter jusqu'à 35% de l'acétone mesuré lorsque l'activité photochimique et les émissions en COVB sont maximales. Par ailleurs, l'étude du rapport  $[\text{HCHO}]/[\text{MVK}]$  a permis d'estimer que plus de  $17 \pm 4\%$  du formaldéhyde produit est issu de l'oxydation de l'isoprène. Parmi les autres COVO, on distingue des produits de 1<sup>ère</sup>, 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup>

génération de l'isoprène, tel que la MVK, MACR, nopinone, pinonaldéhyde, methylglyoxal ou l'hydroxyacétone. Dans l'ensemble, on en conclut que de par la forte biodiversité du site et les conditions de fort ensoleillement, les composés biogéniques et notamment leurs produits d'oxydation expliquent en grande partie la composition atmosphérique du site du Cap Corse et jouent un rôle prépondérant dans la photochimie locale

Une analyse basée sur les rapports entre les composés primaires biogéniques et leurs premiers produits d'oxydation a permis d'évaluer l'étendue de l'oxydation. L'âge photochimique des masses d'air chargées en isoprène et monoterpènes a été évalué à 20-30 minutes, ce qui confirme la proximité des sources émettrices. Malgré cette proximité des plantes émettrices, on estime qu'en milieu de journée, environ 70%, 45% et 64% de l'isoprène,  $\alpha$ -pinène et  $\beta$ -pinène a réagi entre le moment de l'émission et celui de la mesure. En effet, dans ces conditions de photochimie forte, les durées de vie dans l'atmosphère de ces composés sont courtes, variant entre 20 et 30 minutes.

La part des COV ayant réagi sera utilisée dans le Chapitre 5, afin d'évaluer leur impact sur la production locale d'ozone ainsi que sur la réactivité OH.

