



**HAL**  
open science

# **La pollution photo-oxydante en zone source et au cours de son transport : étude comparée aux moyennes latitudes Nord, en Méditerranée et en Afrique de l'Ouest**

Baye T. P. Thera

## **► To cite this version:**

Baye T. P. Thera. La pollution photo-oxydante en zone source et au cours de son transport : étude comparée aux moyennes latitudes Nord, en Méditerranée et en Afrique de l'Ouest. Sciences de la Terre. Université Clermont Auvergne, 2021. Français. ⟨NNT : 2021UCFAC042⟩. ⟨tel-03601206⟩

**HAL Id: tel-03601206**

**<https://theses.hal.science/tel-03601206v1>**

Submitted on 8 Mar 2022

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

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



HAL Authorization

## École Doctorale des Sciences Fondamentales

### THESE

Présentée pour obtenir le grade de

## Docteur de l'Université Clermont Auvergne

*Spécialité : Sciences de l'Atmosphère*

La pollution photo-oxydante en zone source et au cours de son transport : étude comparée aux moyennes latitudes Nord, en Méditerranée et en Afrique de l'Ouest.

Par **Baye Toulaye Pehan THERA**

*Soutenue le 11 Mai 2021 devant le jury composé de :*

<b>Laurent Deguillaume</b> Physicien, OPGC/LaMP	Président
<b>Gérard Ancellet</b> Directeur de recherche CNRS, LATMOS, Paris	Rapporteur
<b>Valérie Gros</b> Directrice de recherche CNRS, LSCE, Gif-sur-Yvette	Rapporteur
<b>Corinne Jambert</b> Maître de conférences, LAERO, Toulouse	Examinatrice
<b>Aurélie Colomb</b> Maître de conférences, UCA, LaMP	Co-encadrante
<b>Agnès Borbon</b> Chargée de recherche CNRS, UCA, LaMP	Directrice de thèse







# Remerciements



Au cours de ma vie en général et durant ces dernières années en particulier, j'ai eu la chance d'interagir, de travailler et de côtoyer des personnes exceptionnelles qui ont plus ou moins contribué à la réussite de cette thèse. Aujourd'hui, c'est avec une immense émotion et le cœur plein de gratitude que je rédige ces quelques mots afin de les remercier.

### ***Merci aux membres du jury d'avoir accepté d'expertiser mes travaux de recherche.***

J'adresse mes remerciements aux deux rapporteurs : Madame Valérie Gros et Monsieur Gérard Ancellet d'avoir accepté d'évaluer mes travaux. Je remercie Madame Corinne Jambert d'avoir participé au jury comme examinatrice, le président du jury Laurent Deguillaume ainsi que mes deux encadrantes.

### ***Merci à toute l'équipe de mon laboratoire d'accueil : le LaMP***

Particulièrement à l'ancien directeur du Laboratoire Monsieur Joël Van Baelen ainsi qu'à l'actuelle directrice Madame Andrea Flossmann Wobrock de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire. Je tiens à remercier également Madame Nadine Chaumerliac pour ses précieux conseils.

J'adresse ma profonde gratitude à Pamela Dominutti, Angelica Bianco, Ariane Dubost et Miao Wang pour les liens amicaux que nous avons tissés ainsi que pour leur soutien moral et professionnel.

Je remercie Sandra Banson, Edouard Bray, Laurent Deguillaume, Yahya Gour et Manon Rocco pour leur disponibilité et leur gentillesse. Enfin un grand merci aux gestionnaires du laboratoire : Véronique Grand, Marlène Mioche et Valérie Prat Bernachot pour leur efficacité.

### ***Mes chaleureux remerciements à mes encadrantes de thèse***

Aurélie Colomb, ma co-encadrante et Agnès Borbon, ma directrice de thèse, d'avoir cru en moi et de m'avoir confié ce projet de recherche. Je les remercie également pour leur suivi, leurs conseils précieux, leur bonne humeur, leur gentillesse, leur compréhension, leur expertise scientifique, leur pédagogie et leur soutien sans faille dans tous les aspects de ma vie pendant ces dernières années. A travers ces quelques lignes j'aimerais leur réitérer une fois de plus ma profonde gratitude et je les remercie du fond du cœur de m'avoir octroyé un environnement de travail serein et sain.

### ***Merci aux co-auteurs de mes articles***

Plus particulièrement, Thérèse Salameh et Stéphane Sauvage pour leurs apports sur l'analyse des résultats du Positive Matrix Factorization.

Enfin, je tiens à remercier du fond du cœur le responsable du Master SOAC, M. Patrick Rairoux qui m'a toujours encouragé à faire une thèse et m'a soutenu dans ce sens.

Au-delà de l'apport professionnel, la réussite de cette thèse provient également d'une grande armée sociale constituée de ma famille et de mes amis qui n'ont jamais cessé de me témoigner leur amour et leur soutien.

### **A ceux que je ne pourrais jamais assez remercier,**

Mes merveilleux parents : mon père et ma mère ; pour leur amour inconditionnel, leur soutien sans faille, leurs encouragements et leurs sacrifices.

Je remercie affectueusement mes extraordinaires frères et sœurs : Mamedi, Papa, Fouta et Mah pour leur amour, leur disponibilité et leur soutien.

### **Merci à toute la grande famille Théra**

Particulièrement, Vieux Thera ainsi que sa femme Youma jolie pour leur hospitalité pendant toutes ces années.

J'adresse mes remerciements à mon complice Adama Thera pour toute la considération et l'amour dont il me témoigne. Je remercie également Abdoulaye Théra et Mariam Théra.

Merci à mes gentils oncles Mambourou (Ba), Payeli (tonton Macina), ainsi que mes bienveillantes tantes Nana (Tènè) et feu Zasso (So) pour leur soutien.

### **Mes remerciements à la Famille Diarra,**

Plus particulièrement à mon super tonton Paul et mes superbes (gorobinè) tantes Sara, Deborah et Hawa Berthé pour leur bienveillance et leurs soutiens sans failles.

### **Un grand merci à mes fabuleux oncles,**

Oumar Traoré, Souleymane Dembélé, Lassi Ouologuem et Eric Mounkoro ainsi que leurs familles respectives pour leurs soutiens et encouragements.

### **Merci à mes formidables ami(e)s**

En particulier, Oumou Keita, Sira Keita, Djenebou Niéré Dembélé, Djenebou Makadji, Mohamed Seydou Dem, Victoire Kondi et Kakama sall pour leurs amitiés et leur soutien pendant toutes ces années.

### **A mon guide spirituel,**

Le sage Karamoko Ali Dembélé. Je le remercie d'avoir toujours été là et d'avoir suivi scrupuleusement ce cheminement. Je le remercie également d'avoir toujours su trouver les mots qu'il fallait quand je ne voyais pas le bout du tunnel.

**A mon bien aimé et adorable moitié, Lassina Diakité et à ma petite princesse Salomé Lalla-Khadidja,**

Merci pour votre amour inconditionnel, vos encouragements, votre soutien sans faille et vos sacrifices au quotidien. J'ai une chance incroyable de vous avoir et sachez que vous êtes l'incarnation de la miséricorde divine dans ma vie.

Lass, comme l'a si bien dit Barbe Blanche dans *One piece*: « les mots sont inutiles ». Néanmoins, je te remercie du fond du cœur d'être tout ce que tu es pour moi. Sans toi rien de tout ceci ne serait arrivé ! Donc je te dédie ma thèse.



# Résumés de la thèse



## **La pollution photo-oxydante en zone source et au cours de son transport : étude comparée aux moyennes latitudes Nord, en Méditerranée et en Afrique de l'Ouest.**

**Résumé:** L'ozone et ses précurseurs gazeux, les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) et les Composés Organiques Volatils (COV), restent encore aujourd'hui des polluants atmosphériques majeurs. Les concentrations en ozone sont gouvernées par les émissions de ses précurseurs, sa production et sa consommation photochimique, les phénomènes de transport atmosphérique et de dépôt. Réduire efficacement les niveaux d'ozone pour atténuer ses effets néfastes sur la qualité de l'air, le climat et l'environnement, implique une bonne représentation de l'ensemble de ces facteurs. Pourtant ces derniers sont encore entachés d'incertitudes parmi lesquelles celles relatives aux émissions des COV, aux transformations chimiques de ces derniers et à la relation complexe et non linéaire entre l'ozone et ses précurseurs.

Dans ce contexte, ces travaux de thèse ont eu un double objectif : (1) mieux comprendre les sources d'émission des COV anthropiques et (2) mieux comprendre leur devenir ainsi que ceux des photo-oxydants à partir des observations collectées dans trois régions contrastées du globe : les moyennes latitudes Nord (Paris), le Bassin de la Méditerranée et l'Afrique de l'Ouest. Les observations in-situ de surface et aéroportées des campagnes internationales MEGAPOLI, ChArMEx et DACCIWA avec l'ATR-42 français de Safire ont été analysées par une approche source-récepteur et la mise en œuvre de métriques originales ou communément utilisées.

Les sources urbaines des COV ont d'abord été évaluées pour la mégapole d'Istanbul grâce à la mise en œuvre du modèle multivarié PMF (Positive Matrix Factorization) et des rapports à l'émission appliqués aux données en COV de la campagne TRANSEMED, composante de ChArMEx. Les résultats montrent que le trafic n'apparaît pas comme la source dominante à Istanbul avec une contribution d'environ 16% contrairement aux autres villes de la Méditerranée de l'Est et que les inventaires globaux sous-estiment largement les émissions des COV.

Le système ozone-NO<sub>y</sub>-COV a ensuite été caractérisé et comparé dans les panaches de couche limite des trois régions d'intérêt à partir de l'évaluation de l'état photo stationnaire, des régimes chimiques, de la réactivité potentielle des COV mesurés par le spectromètre de masse à transfert de protons (PTR-MS) embarqué et de la production de photo-oxydants au cours du transport. L'état photo-stationnaire est atteint aux abords des panaches avec un rapport de Leighton proche de l'unité. Aux moyennes latitudes, le régime chimique de production d'ozone dans les panaches est sensible aux COV tandis qu'en Afrique de l'Ouest les deux régimes coexistent (NO<sub>x</sub> ou COV-sensible). La distribution des COV dans les panaches est relativement homogène dans les trois régions, dominée par les COV oxygénés à hauteur de 70%. En pondérant par la réactivité, les COV biogéniques dominent largement la réactivité vis-à-vis du radical OH et la production potentielle

d'ozone. La production d'oxydants ( $O_3 + NO_2$ ) et de COV oxygénés est observée et quantifiée au cours du transport du panache parisien.

**Mots clés:** Ozone, oxydes d'azote, Composés Organiques Volatils, panache urbain, campagne aéroportée, MEGAPOLI, ChArMEx, DACCIWA, émissions, Positive Matrix Factorization (PMF), réactivité.

**Photo-oxidant pollution in source and transport regions: a comparative study at northern mid-latitudes, in the Mediterranean and in West Africa.**

**Abstract:** Ozone and its gaseous precursors, nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ) and Volatile Organic Compounds (VOC), are still major air pollutants nowadays. Ozone concentrations are driven by the emissions of its precursors, its photochemical production and consumption, its atmospheric transport and deposition. Reducing effectively ozone levels to mitigate its adverse effects on air quality, climate, health and the environment requires a good representation of all these factors. However, the latter are still uncertain including those relating to VOC emissions, their chemical transformation and the complex and non-linear relationship between ozone and its precursors.

In this context, my thesis aims at : (1) a better understanding of the emission sources of anthropogenic VOC at urban scale and (2) a better understanding of their fate and the one of photo-oxidants from observations collected in three contrasting regions: Northern mid -latitudes (Paris), the Mediterranean Basin and West Africa. In-situ surface and airborne observations from the MEGAPOLI, ChArMEX and DACCIWA international campaigns with the French ATR-42 from Safire have been analyzed by a source-receptor approach and the implementation of original and commonly used metrics.

Urban sources of VOC were first assessed for the megacity of Istanbul through the implementation of the multivariate model PMF (Positive Matrix Factorization) and the emissions ratios applied to COV data of the TRANSEMED campaign, a sister project of ChArMEX. The results show that the traffic is not the dominant source of VOC in Istanbul (16%) contrary to the other cities in the East Mediterranean. Moreover, global inventories largely underestimate the emissions of VOC.

Secondly, the Ozone-NO<sub>y</sub>-VOC system has been characterized and compared within the boundary layer plumes of the three regions of interest from an evaluation based on the photostationary state and the chemical regimes, the potential reactivity of VOC measured by the airborne Proton Transfert Mass Spectrometer (PTRMS) and the production of photo-oxidants during atmospheric transport. The photostationary state is reached on the plume edges with a Leighton ratio close to unity. At mid-latitudes, the chemical regime of ozone production inside the plume is VOC sensitive while the two regimes coexist in West Africa ( $\text{NO}_x$  and VOC sensitive). The VOC distribution inside the plumes is relatively homogeneous in the three contrasting regions and is dominated by oxygenated VOC (70%). By weighting by the reactivity, biogenic VOC largely dominate the reactivity towards the OH radical and the ozone production potential. A production of oxydants ( $\text{O}_3 + \text{NO}_2$ ) and oxygenated VOC is observed and quantified during atmospheric transport in the Paris plume.

**Key words:** Ozone, nitrogen oxides, Volatile Organic Compounds, urban plume, aircraft campaign, MEGAPOLI, ChArME<sub>x</sub>, DACCIWA, emissions, Positive Matrix Factorization (PMF), reactivity.

Pour toi Lassina Diakité,  
Merci pour tout !  
Mon illiyun

Ta Baramouso !



# Table des matières

<b>Remerciements .....</b>	<b>1</b>
<b>Résumés de la thèse .....</b>	<b>7</b>
<b>Table des matières.....</b>	<b>15</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>21</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>25</b>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>27</b>
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique.....</b>	<b>33</b>
1 Caractéristiques de l'atmosphère.....	35
1.1 La troposphère.....	35
1.2 La dynamique troposphérique.....	35
1.2.1 Le transport vertical.....	35
1.2.2 Le transport horizontal.....	36
1.2.2.1 L'échelle locale : brise de mer et brise de terre.....	37
1.2.2.2 La grande échelle : le transport longue distance.....	37
1.3 L'atmosphère : un réacteur chimique .....	38
2 La capacité oxydante atmosphérique.....	39
2.1 La photolyse.....	41
2.2 Des sources du radical OH au cycle catalytique des HO <sub>x</sub> .....	42
2.2.1 Sources du radical OH.....	42
2.2.2 Rôle des COV dans le cycle des HO <sub>x</sub> .....	43
2.2.3 Les radicaux HO <sub>x</sub> et interconversion OH/HO <sub>2</sub> .....	43
2.2.4 Puits des radicaux HO <sub>x</sub> .....	44
2.3 Le cycle catalytique des NO <sub>x</sub> et la formation de l'ozone troposphérique.....	45
2.3.1 En absence de COV : le cycle de Leighton .....	45
2.3.2 En présence de COV .....	45
2.4 Les régimes chimiques.....	46

3	Bilan de l'ozone troposphérique .....	48
3.1	Bilan de l'ozone troposphérique à l'échelle globale .....	48
3.2	La pandémie de COVID-19 révélatrice de cette complexité.....	50
3.3	Les métriques : une alternative aux modèles.....	50
4	Lumière sur les COV précurseurs de l'ozone .....	51
4.1	Connaissances générales sur les COV.....	51
4.1.1	Définitions.....	51
4.1.2	Les grandes familles de COV .....	53
4.1.3	Effets des COV .....	54
4.1.3.1	Effets directs des COV.....	54
4.1.3.2	Effets indirects des COV via leur oxydation atmosphérique.....	55
	- Oxydation par l'ozone.....	55
	- Oxydation nocturne par le radical NO <sub>3</sub> .....	56
	- Les COV : précurseurs de l'AOS .....	56
4.2	Devenir des COV dans l'atmosphère.....	57
4.2.1	Durée de vie des COV .....	57
4.2.2	Métriques de réactivité pour appréhender le devenir des COV.....	58
4.2.2.1	Potentiel de formation des AOS .....	58
4.2.2.2	Réactivité des COV .....	59
	- Potentiel de formation de l'ozone.....	59
4.3	Sources primaires des COV.....	61
4.3.1	Sources anthropiques.....	61
	- Le transport routier .....	62
	- Emissions industrielles.....	62
	- Les usages domestiques .....	63
4.3.2	Sources naturelles.....	63
5	Méthodes de détermination des sources d'émission des COV .....	64
5.1	Les inventaires d'émissions.....	64
5.1.1	Prise en compte de la composition des émissions .....	65
5.2	Les approches source-récepteurs : une alternative aux inventaires des émissions .....	67
5.2.1	Principe .....	67

5.2.2	Le modèle PMF (Positive Matrix Factorization) .....	68
6	Conclusion, objectifs et cadre de la thèse .....	69
<b>Chapitre II : Méthodes de mesure - Cadre programmatique.....</b>		<b>73</b>
1	Les dispositifs de mesure des gaz traces .....	75
1.1	Les grands principes de la mesure des COV.....	75
1.1.1	Mesure « on-line ».....	75
1.1.1.1	Mesure on-line par CPG.....	75
1.1.1.2	Mesure on-line par PTR-MS .....	76
1.1.2	Mesure « off-line ».....	78
1.1.2.1	Méthodes de prélèvement .....	78
	- L'absorption dans un solvant par barbotage (Farmer et al., 1982).....	78
	- L'adsorption sur un support solide (West et al., 1958).....	78
1.2	La plateforme de mesure aéroportée des composés gazeux traces.....	80
1.2.1	Le PTR-MS à bord de l'ATR-42 pour la mesure des COV .....	80
1.2.2	Les autres instruments de mesure des composés gazeux traces.....	81
2	Les campagnes de mesure.....	84
2.1	Le projet MEGAPOLI en région parisienne .....	84
2.1.1	Contexte scientifique et objectifs du projet MEGAPOLI.....	84
2.1.2	Campagne de mesure aéroportée.....	86
2.2	Le projet ChArMEx en Méditerranée .....	88
2.2.1	Contexte et objectifs du projet ChArMEx .....	88
2.2.2	La composante TRANSEMED .....	90
2.2.2.1	Cadre général.....	90
2.2.2.2	La campagne TRANSEMED-Istanbul .....	92
2.2.2.3	Contrôle qualité des données .....	93
2.2.3	La campagne aéroportée SAFMED 2013 de ChArMEx .....	94
2.3	Le projet DACCIWA en Afrique de l'Ouest .....	96
2.3.1	Contexte scientifique et objectifs du projet DACCIWA.....	96
2.3.2	La campagne de mesure aéroportée de DACCIWA.....	97
3	Conclusion.....	99

<b>Chapitre III : Le carbone organique gazeux en zone source</b> .....	<b>101</b>
1 Préambule.....	103
2 Méthodologie d'application du model PMF .....	103
2.1 Préparation des données d'entrée .....	103
2.1.1 Matrice des observations.....	104
2.1.2 Matrice des incertitudes.....	104
2.2 Rapport signal sur bruit.....	106
2.3 Méthodologie de détermination du nombre de facteurs optimal.....	108
2.4 Robustesse des solutions PMF.....	110
2.5 Tests de sensibilité additionnels .....	111
3 Méthodologie d'évaluation des inventaires d'émissions .....	111
<b>Composition and variability of gaseous organic pollution in the port megacity of Istanbul: source attribution, emission ratios, and inventory evaluation .....</b>	<b>113</b>
<b>Annexes de l'article 1 .....</b>	<b>153</b>
<b>Chapitre IV : La pollution photo-oxydante au cours de son transport.....</b>	<b>165</b>
1 Préambule.....	167
2 Recherche des panaches de pollution de couche limite.....	168
3 Métriques : quelque exemples.....	169
3.1 Efficacité de la production de l'ozone .....	170
3.2 Taux de production des oxydants normalisé par CO : PROx.....	170
3.3 Réactivité kiCOVi .....	170
3.4 Consommation des COV primaires et production des COV secondaires .....	171
3.5 OH exposure.....	171
<b>A comparative study of O<sub>3</sub>-NO<sub>y</sub> photochemistry in polluted plumes: insights from the MEGAPOLI (Paris), SAFMED (West Mediterranean) and DACCIWA (South West Africa) aircraft campaigns.....</b>	<b>173</b>
<b>Annexes de l'article 2 .....</b>	<b>213</b>

<b>Primary and secondary production and reactivity of Volatile Organic Compounds (VOC) in contrasted polluted plumes: insights from the MEGAPOLI (Paris), ChARMEx (West Mediterranean) and DACCIWA (South West Africa) aircraft experiments.....</b>	<b>233</b>
<b>Annexe de l'article 3.....</b>	<b>267</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>271</b>
<b>Références Bibliographiques .....</b>	<b>277</b>



# Liste des figures

<b>Figure I.1:</b> Schéma de l'évolution diurne de la Couche Limite Atmosphérique continentale (Klein, 2018).....	36
<b>Figure I.2:</b> Synthèse de la formation d'une brise de mer et d'une brise de terre.....	37
<b>Figure I.3:</b> Schéma du transport longue distance intercontinental pour l'hémisphère nord (MetED, 2012).....	38
<b>Figure I.4:</b> Comparaison des temps de vie et des échelles spatiales pour quelques espèces (Delmas et al., 2005). .....	39
<b>Figure I.5:</b> Mécanismes principaux impliqués dans la formation de l'ozone troposphérique ainsi que l'oxydation des COV primaires( adapté de Camredon and Aumont, 2007). .....	40
<b>Figure I.6:</b> Schéma des sources, des puits et des interconversions chimiques rapides des radicaux HOx. Le cycle réactionnel constitué par les réactions 1, 2, 3 et 4 produit ou détruit de l'ozone en fonction des concentrations de NO présentes dans l'atmosphère (Delmas et al., 2005). .....	44
<b>Figure I.7 :</b> Diagramme isoplèthe des régimes chimiques de la production d'ozone (Oke et al.,2017).....	47
<b>Figure I.8 :</b> Evolution du profil de concentration de l'ozone et des oxydes d'azote dans un panache urbain (Solberg et al., 2004) .....	47
<b>Figure I.9:</b> Familles des principaux Hydrocarbures Non Méthaniques ciblés (à l'exception des acides carboxyliques) dans cette thèse.....	54
<b>Figure I.10:</b> Ozonolyse des alcènes (Salisbury et al., 2001) .....	55
<b>Figure I.11:</b> Profil des émissions des principales familles chimiques des COV pour les secteurs du transport routier et de la combustion domestique pour les Etats unis (Huang et al., 2017. ....	66
<b>Figure I.12 :</b> Les différentes approches sources-récepteurs en fonction du degré de connaissance préalable des sources d'émissions. Les modèles statistiques sont représentés par des flèches en pointillés (Viana et al., 2008).....	68
<b>Figure II.1:</b> Exemple de chaîne d'analyse par chromatographie en phase gazeuse avec une double colonne (on-line). TD : Thermo-désorption, MFC : régulateur de débit massique, GC: Chromatographie en phase gazeuse, FID : Flame ionization detector) (source : (Qin et al., 2007) .....	76
<b>Figure II.2:</b> Représentation schématique du PTR-MS (source : ionicon Analytic) .....	77
<b>Figure II.3:</b> Le PTR-MS à bord de l'ATR-42 (gauche) et le schéma fluidique à bord (droite) extrait de Borbon et al. (2013). .....	80
<b>Figure II.4:</b> a) Instrument MONA développé au LISA et avec la DT-INSU. b) MONA à bord de l'ATR-42. ....	83
<b>Figure II.5:</b> Mégapoles dans le monde en 2018 et 2030 (Unesco, 2021). .....	85
<b>Figure II.6:</b> Trajectoire des vols durant la campagne de mesure aéroportée de l'été 2009 du projet MEGAPOLI.....	87
<b>Figure II.7:</b> Représentation des sources d'émissions de polluants d'origine anthropiques et naturelles dans le Bassin de la Méditerranée (source : ChArMEx book, chapitre I). .....	89

<b>Figure II.8:</b> Zones urbaines cibles des campagnes de la composante TRANSEMED dans le bassin oriental. IOP : Intensive Observation Period). EOP : Extensive Observation Period. ....	91
<b>Figure II.9:</b> Site de mesure (gauche) et prélèvements ponctuels par canister ou cartouche sur un site trafic (haut-droite) et à proximité des couloirs maritimes (bas) dans la mégapole d'Istanbul..	91
<b>Figure II.10:</b> Sites de mesures pendant TRANSEMED : Besiktas (Bskts), Kagithane (Kag), Galata (Gal), Florya (Flo), and Sariyer (Sar) et roses de vents aux stations de Florya et Sariyer. Creative Commons BY-SA License (OpenStreetMap contributors, 2015).....	93
<b>Figure II.11:</b> Comparaison des concentrations mesurées en certains COV aliphatiques et aromatiques par les différents dispositifs instrumentaux déployés pendant la campagne TRANSEMED-Istanbul. ....	94
<b>Figure II.12:</b> Trajectoire des vols pendant la campagne de mesure aéroportée SAFMED 2013.	95
<b>Figure II.13:</b> Trajectoires des vols aéroportés par l'ATR-42 durant la campagne de mesure aéroportée DACCIWA.....	98
<b>Figure III.1 :</b> Logarithme représentant la méthodologie d'application du PMF pour cette étude (Salameh, 2014).....	108
<b>Figure III.2:</b> Représentation des indicateurs statistiques Q, IM et IS en fonction du nombre de facteurs.....	110
<b>Figure IV.1:</b> Identification des panaches urbains. Cas du vol 36 de MEGAPOLI. ....	169

## Article 1

<b>Fig. 1:</b> Different measuring sites during the TRANSEMED campaign: Besiktas (Bskts), Kagithane (Kag), Galata (Gal), Florya (Flo) and Sariyer (Sar) and wind roses at Florya and Sariyer stations. Map: ©OpenStreetMap contributors (OpenStreetMap contributors, 2015).....	117
<b>Fig. 2:</b> Surface residence time of representative air mass trajectories from FLEXPART model during the TRANSEMED-Istanbul campaign. ....	126
<b>Fig. 3:</b> Variations of meteorological parameters at the super site of Besiktas. Wind speed were recorded in the stations of Florya and Sariyer. Wind direction displayed in this Figure were recorded in the station of Sariyer. Periods 1 and 3 are in blue, transition periods are in white and period 2 is in grey.....	127
<b>Fig. 4:</b> VOC composition at various locations in Istanbul from tubes (a) and canister (b) sampling. ....	132
<b>Fig. 5:</b> Time series of NO <sub>x</sub> , CO and few VOC. Background colors represent the different periods relative to meteorological conditions (light grey period 1 and 3 and dark grey: period 2). Time series of NO <sub>x</sub> data from the super site are in pink and the ones from Besiktas site are in red. ....	134
<b>Fig. 6:</b> Diurnal profiles of some selected gaseous species (ppbv). Blue shaded-areas represent the minimum and maximum diurnal concentrations over all the measurement periods, blue lines, the average diurnal concentrations during period 1 and 3 and red lines the average concentrations during period 2.....	136
<b>Fig. 7:</b> Source composition profiles of the PMF factors. Source composition profiles of the PMF factors. The concentrations (ppbv) and the percent of each species apportioned to the factor are displayed as a pale blue bar and a red color box, respectively. ....	139
<b>Fig. 8:</b> Time series of factors contributions (in ppbv) extracted from the PMF. ....	140
<b>Fig. 9:</b> Diurnal variation of sources contributions (in ppbv). ....	141

**Fig. 10:** Comparison of speciated profiles issued from canisters (traffic source) and Factor 4 and 5 of PMF simulations. The species contributions are expressed in percentage volume.....143

**Fig. 11:** Comparison of the estimated emissions inventory from observations and PMF results and global emission inventories: a) MACCcity, b) EDGAR, c) ACCMIP, d) Road transport for ACCMIP and EDGAR inventory. ....149

**Article 2**

**Fig - 1:** Annual emissions of ozone precursors (NOx and ethylene) from 2000 to 2020 in Europe (France), Mediterranean (Italy, Turkey) and South Western Africa (Ivory Coast and Ghana. Emission data have been extracted from the CAMS emission inventory. (Granier et al., 2019). 176

**Fig - 2:** All MEGAPOLI, ChArME<sub>x</sub>/SAFMED and DACCIWA aircraft flights color-coded by ozone mixing ratios in ppbv. ....179

**Fig - 3:** Vertical profile of relative humidity (RH) and Ozone during MEGAPOLI (blue-top), SAFMED (grey-middle) and DACCIWA (green-bottom) campaigns.....183

**Fig - 4:** Flight trajectories color-coded by NOx mixing ratios during the MEGAPOLI, SAFMED and DACCIWA aircraft campaigns (left side) and corresponding time series of NOx and ozone mixing ratios (right side).....185

**Fig - 5:** Flights 46 and 47 during SAFMED color-coded by the altitude and back-trajectories calculated with the Hysplit in red.....186

**Fig - 6:** Averages and their standard deviations of key meteorological parameters during the MEGAPOLI, SAFMED and DACCIWA's flights (temperature, pressure, relative humidity – RH - , photolysis frequency - JNO<sub>2</sub> - and wind speed. ....192

**Fig - 7:** Mean mixing ratio of ozone, NO and NO<sub>2</sub> during the MEGAPOLI, DACIWA and SAFMED campaigns per flight. Red dotted lines are the range of ozone mixing ratios found in the literature. ....194

**Fig - 8:** Average Leighton ratio values ( $\pm$  standard deviation) calculated in the plumes of Paris (blue), WMB (grey) and SWA (green) (this study). The red shaded area is the photostationary range calculated in this study: [0.68-1.32]. On the right side, the values of the Leighton ratio from previous studies are reported : New Delhi, India (Masiwal et al., 2019), Sakai, Japan (Matsumoto et al., 2006), Claremont, California (Shetter et al., 1983), Amazonas State, Brazil (Trebs et al., 2012) and Ontario, Canada (Davis et al., 2019).....197

**Fig - 9:** Representative scatterplots of  $\Phi$  versus NO mixing ratios during the three campaigns: flight 36 for MEGAPOLI, combined flights 46 and 47 for SAFMED and flight 36 for DACCIWA. Scatterplots are color-coded with NOx mixing ratios and the red line is a  $\Phi$  of 1.....199

**Fig - 10:** Mean and standard deviations values of [RO<sub>x</sub>] and ozone production (PO<sub>3</sub>) calculated from the PSS in Paris, WMB and SWA. Only positive PO<sub>3</sub> are reported. Dashed lines and red symbols (SAFMED) are the range of values reported in the literature (see text for references). 202

**Fig - 11:** Time series of PO<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> (left) and scatterplot of PO<sub>3</sub> vs NO (right) for flight 36 during MEGAPOLI campaign, combined flights 46 and 47 during SAFMED and flight 36 during DACCIWA color-coded by NOx mixing ratios.....203

**Fig - 12:** Scatterplots of Ox (= O<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub>) versus NO<sub>z</sub> for flight 32 during MEGAPOLI (a), Scatterplot of Ox (= O<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub> + NO<sub>z</sub>) vs NO<sub>z</sub> for flight 32 during MEGAPOLI (c). OPE for each flight versus maximum NOx mixing ratio found inside the plumes during MEGAPOLI flights

(d). The black lines are the range of the OPE values found in the literature and reported in Table S20 .....206

**Fig - 13:** Scatterplot of the production of oxidants with the processing time inside urban plumes in Paris (MEGAPOLI), WMB (SAFMED) and SWA (DACCIWA). Le mean and the standard deviations of the production of oxidants inside each plume is also reported. ....209

### Article 3

**Fig- 1:** Comparison of the PTR-MS normalized sensitivities during aircraft and ground-based campaigns between 2009 and 2016. The values are from various publications indicated by the numbers on parenthesis on the x-axis: (1) Borbon et al. (2013); (2) Borbon et al. (in prep); (3) Freney et al., 2014; (4) Thera et al. (2019); (\*) unpublished results from our group during the TRAQA aircraft campaign. ....240

**Fig- 2:** Plot trajectories of the selected flights for MEGAPOLI, ChArMEx/SAFMED and DACCIWA aircraft flights color-coded by toluene mixing ratios in ppbv within the boundary layer. ....243

**Fig- 3:** Time series and plot trajectories of VOC for flight 36 during MEGAPOLI. ....248

**Fig- 4:** Time series CO and OVOC species and trajectories plots of NOX and OVOC for flight 33 during MEGAPOLI campaign. ....249

**Fig- 5:** Average mixing ratios and standard deviations of the VOC inside and outside plumes. MEGAPOLI campaign data are in bleu, CHARMEX in grey and DACCIWA in green. 1: methanol, 2: acetaldehyde, 3: acetone, 4: formaldehyde, 5: isoprene, 6: MACR+MVK, 7: MEK, 8: monoterpenes, 9: benzene, 10: toluene, 11: C8 aromatics, 12: C9 aromatics. ....253

**Fig- 6:** OH radical loss rate ( $k_iVOC_i$ ) and Ozone Formation Potential (OFP ppb relative) for BVOC, OVOC and aromatic compounds during MEGAPOLI, SAFMED and DACCIWA campaigns. ....258

**Fig- 7:** VOC reactivities observed inside (shaded bars) and outside (striped bars) plumes during each campaign in decreasing contribution order. ....259

**Fig- 8:** Scatterplots of  $\Delta O_x$  divided by  $\Delta CO$  versus cumulative OH exposure ( $\Delta OH$ ) for Paris plume during MEGAPOLI campaign. ....261

**Fig- 9:** Scatterplot of VOC decay vs processing time inside Paris plume. ....262

**Fig- 10:** Scatterplots of oxidant production vs processing time inside Paris plume observed during flight 33. ....263

**Fig- 11:** Emission ratios of selected VOC. Grey scatterplots represent SAFMED flights and coloured scatterplots are from MEGAPOLI flights. ....265

### Conclusion

**Figure- a:** Contribution des sources des COV dans trois villes de la méditerranée : Beyrouth au Liban (Salameh et al., 2016), Istanbul en Turquie (Thera et al., 2019) ET Athènes en Grèce (Crédit : A. Panopoulou). ....274

**Figure- b:** Niveau des COV dans quelques villes de la Méditerranée et à Paris et Los Angeles (LA). O = Ouest et E = Est (Salameh et al., 2015 ; Borbon et al., 2021 en préparation). ....274

# Liste des tableaux

<b>Tableau I.1:</b> Bilan global de l'ozone troposphérique par les modèles et les observations pour les années 2000. STE = échanges entre la stratosphère et la troposphère (IPCC, 2013).....	49
<b>Tableau I.2:</b> Valeurs guides de l'OMS pour les BTEX et l'ozone (WHO, 2005).....	54
<b>Tableau I.3:</b> Temps de vie de quelques espèces chimiques étudiés dans ce manuscrit (Atkinson, 2000; Atkinson and Arey, 2003).....	58
<b>Tableau I.4:</b> Réactivités PCOP et MIR des quelques familles de COV (Carter, 2008; Derwent et al., 2010).....	60
<b>Tableau II.1:</b> Liste des COV mesurés par le PTR-MS durant les 3 campagnes de mesure MEGAPOLI, SAFMED et DACCIWA. ....	81
<b>Tableau II.2:</b> Principaux instruments de mesure des composés gazeux d'intérêt utilisés à bord de l'ATR-42 pour les campagnes MEGAPOLI, SAFMED et DACCIWA. ....	82
<b>Tableau II.3:</b> Horaires de décollage, d'atterrissage de l'avion, zone survolée par l'avion et le Niveau de pollution de l'ozone pendant la campagne de mesure aéroporté MEGAPOLI 2009. ....	88
<b>Tableau II.4:</b> Horaires de décollage, d'atterrissage de l'avion, zone survolée par l'avion et le niveau de pollution de l'ozone pendant la campagne de mesure aéroporté SAFMED 2013. ....	95
<b>Tableau II.5:</b> Caractéristiques des vols pendant DACCIWA.....	98
<b>Tableau III.1:</b> Récapitulatif sur la liste des COV mesurés par le GCFID et le PTRMS (en gras), ainsi que sur les données d'entrées et de sortie du modèle PMF. La pente représente la pente de la régression linéaire des concentrations en fonction du model.....	107

## Article 1

<b>Table 1:</b> Contributions of each factor on each sensitivity test (in percentage) .....	124
<b>Table 2 :</b> Statistical summary of VOC concentrations (in ppbv) measured at the urban site of Besiktas from September 17 <sup>th</sup> to September 30 <sup>th</sup> . The initials N, GC, P, T and C stands for the number of samples and instruments measured by the GCFID, PTRMS, tubes and canisters respectively. ....	130
<b>Table 3:</b> Urban VOC-to-CO emission ratios determined during Istanbul field campaign and compared to the ones determined in Los Angeles (North America), Paris (Europe), Mexico (Central America) and Beirut (Middle East) during previous field campaigns. Bolded values are the ones within a range of factor of +/- 2 between Istanbul and at least one other urban area. ....	146

## Article 2

<b>Table 1:</b> Chemistry instrumentation deployed during the MEGAPOLI, SAFMED and DACCIWA campaigns .....	180
--	-----

**Article 3**

**Table 1:** Flights selected for this study. The mean of ozone and Total VOC (TVOC) mixing ratios is also reported. ....244

**Table 2:** Values of kOH and POCP found in this study. Formulas of kOH are taken from (Seinfeld & Pandis, 2016) (and reported in Table S1 of the supplement material) and those of POCP are from Derwent et al., (2010).....246

**Table 3:** Statistical values of the average VOC mixing ratios inside the plumes during the MEGAPOLI, CHARMEX and DACCIWA campaigns. ....255

**Table 4:** emissions ratios found in Paris and WMB and compared to the literature. ....264

# Introduction générale



Respirer de l'air pur est un besoin vital et fondamental pour la bonne santé et le bien-être de tout être vivant (WHO, 2005). Cependant, la pollution de l'air continue à prendre de l'ampleur et devient de plus en plus problématique pour la santé des hommes et des animaux et pour l'environnement. En effet, selon l'Organisation Mondiale de la Santé, plus de 9 personnes sur 10 respirent un air ambiant trop pollué. Pourtant, la pollution de l'air est très nocive pour la santé humaine et est reconnue pour causer des maladies respiratoires, cardiovasculaires, des allergies, des cancers et même des morts prématurées dans les cas les plus extrêmes. D'après l'Organisation Mondiale de la Santé, plus de 8.8 Millions de personnes en sont mortes en 2019. Elle est aussi néfaste pour l'écosystème en étant responsable de la baisse du rendement des cultures, de la perte de la biodiversité et de la destruction des bâtiments. Pour en limiter les impacts, il est nécessaire d'identifier la nature des polluants en jeu et de bien comprendre les processus qui contrôlent la variabilité de ces polluants.

Parmi les polluants atmosphériques, il y a d'abord ceux qui sont émis directement dans l'atmosphère par des sources anthropiques et naturelles ou encore appelés polluants primaires. Parmi eux, on peut citer le monoxyde de carbone (CO), les particules fines (PM), les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) et les Composés Organiques Volatils (COV). Il y a aussi ceux qui sont produits dans l'atmosphère à la suite de transformations chimiques, principalement par oxydation, des polluants primaires ou de photolyse : on les appelle les polluants secondaires. Les plus importants parmi les polluants secondaires sont l'ozone et les aérosols organiques secondaires. Ces polluants secondaires sont tout aussi ou encore plus néfastes que leurs précurseurs.

L'ozone occupe une place particulière dans la chimie atmosphérique en étant non seulement un polluant chimique, mais aussi le troisième gaz à effet de serre après le méthane et le dioxyde de carbone et également en étant le principal précurseur du radical hydroxyle (OH) qui est le nettoyeur de l'atmosphère. Il est produit par suite des réactions photochimiques faisant intervenir deux grands groupes de précurseurs : les NO<sub>x</sub> et les COV. Le niveau de pollution de l'ozone est gouverné par quatre facteurs principaux : les émissions de ses précurseurs, sa production et sa consommation photochimiques, son transport et son dépôt. Réduire les niveaux de pollution à l'ozone implique de bien représenter l'ensemble de ces facteurs afin, in fine, d'établir des politiques de réduction efficaces pour atténuer ses effets sur le climat, la qualité de l'air et l'environnement. Pourtant, ces facteurs sont entachés d'incertitudes. Ces incertitudes portent d'une part sur les émissions des COV et la chimie complexe et multiphasique associée à ces derniers. La grande diversité des COV et leurs sources, nombreuses et variées, à la fois anthropiques ou naturelles, rend la quantification de leurs émissions par les inventaires laborieuse et coûteuse. L'un des enjeux majeurs des inventaires d'émission actuellement est la représentation de la spéciation de leurs émissions. Les approches sources-récepteurs qui font appel à des modèles statistiques et aux observations ambiantes en COV sont apparues ces dernières années comme des outils efficaces permettant d'évaluer les inventaires.

Au-delà de la quantification des émissions des précurseurs de l’ozone, encore incertaine en particulier pour les COV, il est d’autre part nécessaire de bien comprendre la relation entre l’ozone et ses précurseurs principaux les NO<sub>x</sub> et les COV afin de soutenir les politiques de réduction. Cependant, la relation entre l’ozone et ses précurseurs est très complexe et non-linéaire. Cette complexité nous a été rappelée récemment au-travers de la crise sanitaire de la COVID-19 où, malgré les mesures de confinement et la réduction des émissions anthropiques associées, le niveau de l’ozone a continué d’augmenter dans certaines régions du monde. En dehors de cette crise sans précédent, si les politiques de réduction des précurseurs de l’ozone ont permis de diminuer le niveau de l’ozone dans certaines régions comme l’Europe, le niveau d’ozone continue d’augmenter notamment dans les régions soumises à de fortes pressions anthropiques et environnementales comme le bassin de la Méditerranée et l’Afrique de l’Ouest. En effet ces régions subissent une urbanisation croissante favorable aux émissions anthropiques et un rayonnement solaire intense favorable à la photochimie. Cependant, les données relatives à la pollution atmosphérique manquent cruellement dans ces régions du globe pour établir un bilan de l’ozone solide.

Dans ce contexte, ce travail de thèse a eu un double objectif : (1) mieux comprendre les sources d’émissions anthropiques des COV et (2) mieux comprendre leur devenir ainsi que, plus largement, celui des photo-oxydants au cours de leur transport loin des zones source. Pour répondre à ces objectifs, ces travaux ont consisté en l’exploitation et l’analyse des observations in-situ collectées au cours de campagnes de terrain intensives pendant la dernière décennie dans trois régions contrastées du globe les moyennes latitudes avec Paris et le Bassin de la Méditerranée et les tropiques, en Afrique de l’Ouest. Ces campagnes ont combiné des moyens de mesure au sol mais aussi aéroportés grâce, notamment, à la plateforme de mesure de chimie de l’avion de recherche ATR-42 opéré par Safire (Service des Avions Français Instrumentés pour le Recherche en Environnement). Ces campagnes s’inscrivaient dans le cadre de trois programmes internationaux: MEGAPOLI (Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLLution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation; 2009; <http://megapoli.info>), ChArMEx (Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment, 2013 ; <http://charmex.lsce.ipsl.fr>) et DACCIWA Dynamics Aerosol Chemistry Cloud Interactions in West Africa, 2016 ; <https://www.imk-tro.kit.edu/10052.php> ) pour l’Afrique de l’Ouest.

Ce manuscrit de thèse se décline en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les aspects théoriques qui seront abordées. Elle décrira tout d’abord les caractéristiques de l’atmosphère avec un focus sur la dynamique atmosphérique où les principaux mouvements de transport atmosphérique seront décrits. La capacité oxydante de l’atmosphère sera ensuite abordée. Dans cette partie les principales réactions impliquant les oxydants principaux de l’atmosphère seront abordés. Le bilan global de l’ozone sera ensuite établi

ainsi que l'introduction des métriques comme alternative aux modèles. Enfin, la dernière partie portera sur les COV, ses caractéristiques, ses sources, ses effets, son devenir dans l'atmosphère ainsi que l'analyse source-récepteur. Ce chapitre sera clôturé sur une conclusion sur ce qui a été fait ainsi qu'un rappel sur les objectifs de la thèse ainsi que la présentation des chapitres suivants.

La première partie du chapitre 2 portera sur la description des méthodes de mesures des gaz utilisés dans cette étude en commençant par les celles des COV de manière générale puis en se focalisant sur celles utilisés durant les campagnes de mesures aéroportés. La deuxième partie de ce chapitre se portera sur la description des trois campagnes de mesure aéroportée dans lequel s'inscrit le cadre de ma thèse. Elle se terminera également par une conclusion de synthèse.

Les troisième et quatrième chapitres présentent les résultats de ce travail de thèse sous forme d'un et deux articles, respectivement. Une introduction de chaque chapitre est proposée : elle rappelle les objectifs et fournit des éléments méthodologiques complémentaires ou plus détaillés de ceux développés dans les articles. Dans le troisième chapitre, les résultats de l'étude sur la composition, la variabilité et les sources des COV dans la mégapole d'Istanbul en Méditerranée de l'Est sont rapportés. Ces résultats font l'objet de l'article *Composition and variability of gaseous organic pollution in the port megacity of Istanbul : source attribution, emission ratios, and inventory evaluation* publié dans le journal *Atmospheric Chemistry and Physics*. Le quatrième chapitre, axé sur le second objectif de la thèse, se décline en deux volets sous forme de deux articles scientifiques :

Un premier volet portant sur l'analyse comparée de la photochimie de l'ozone en lien avec les oxydes d'azote au sein des panaches de pollution dans les trois régions d'intérêt citées plus haut *A comparative study of O<sub>3</sub>-NO<sub>y</sub> photochemistry in polluted plumes : insights from the MEGAPOLI (Paris), ChArME<sub>x</sub>/SAFMED (West Mediterranean) and DACCIWA (South West Africa) aircraft campaigns*.

Un second volet portant sur l'analyse comparée de la composition, des sources et du devenir des COV dans les panaches de pollution : *Composition, sources and reactivity of Volatile Organic Compounds (VOC) in polluted plumes from the French airborne PTRMS : insights from the MEGAPOLI (Paris), ChArME<sub>x</sub> (West Mediterranean) and DACCIWA (South West Africa) aircraft experiments*.

Cette thèse se terminera par une conclusion qui rappellera les principaux résultats obtenus et proposera les perspectives potentielles à l'issue de ce travail.



# **Chapitre I : Synthèse bibliographique**



## 1 Caractéristiques de l'atmosphère

L'atmosphère terrestre est la couche gazeuse qui entoure la Terre. Elle est composée majoritairement de 78% d'azote moléculaire ( $N_2$ ), de 21% de dioxygène ( $O_2$ ) et de 0.33%, en moyenne de vapeur d'eau ( $H_2O$ ). On trouve généralement cette dernière dans la basse atmosphère et sa concentration, contrôlée par l'évaporation et les précipitations, est très variable. En plus de ces constituants majoritaires, il existe une myriade d'autres espèces, qui bien que présentes en infime quantité (moins de 1% de la composition de l'atmosphère), sont suffisamment réactives pour jouer un rôle important dans la chimie atmosphérique avec un impact avéré sur la qualité de l'air et le bilan radiatif terrestre. Ce sont ces espèces qui sont au cœur de ce travail de thèse.

### 1.1 La troposphère

L'atmosphère se divise en plusieurs couches distinctes, caractérisées par des variations de température et de pression avec l'altitude. Nous ne décrivons ici que la première couche de l'atmosphère appelée la troposphère, car nous montrerons par la suite, que les constituants minoritaires franchissent rarement cette première couche sauf dans des conditions dynamiques particulières.

La troposphère est la zone de l'atmosphère où nous vivons. Elle s'étend du sol jusqu'à 10-15 km d'altitude en moyenne selon la latitude et les saisons. Elle est caractérisée par une forte diminution de la température avec l'altitude et un rapide mélange vertical. Elle est chauffée principalement par l'absorption du rayonnement visible et infrarouge provenant du sol. La troposphère contient 90% de la totalité de la masse d'air et presque toute la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère. Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons aux premiers kilomètres de la troposphère c'est-à-dire la basse troposphère en contact direct avec la surface encore appelée la Couche Limite Atmosphérique (CLA).

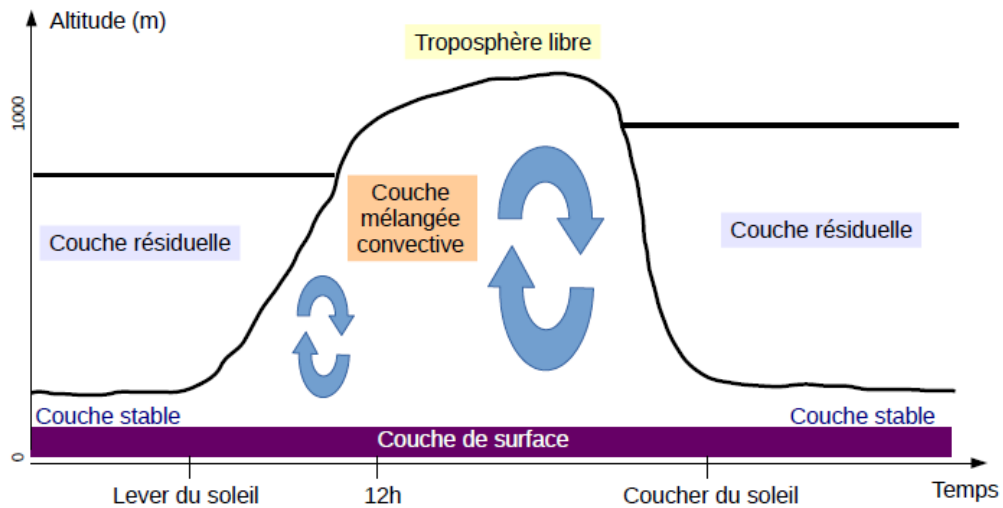
### 1.2 La dynamique troposphérique

Le transport des constituants atmosphériques se décline selon deux processus différents : le transport horizontal et le transport vertical.

#### 1.2.1 Le transport vertical

Le transport vertical des constituants dans la basse troposphère est conditionné par les caractéristiques thermiques et dynamiques de la CLA. La CLA, aussi appelée Planetary Boundary Layer en anglais (PBL), est la partie de la troposphère qui est la plus proche de la surface de la Terre. Elle est donc directement soumise à l'influence physique (relief, végétation, bâtiments), thermique (transfert de chaleurs, évaporation d'eau) et chimique (émissions) de cette dernière (Stull, 2012).

Compte tenu de ces différentes influences, la CLA présente un cycle d'évolution diurne représenté dans la Figure I.1. Durant la nuit, la surface terrestre se refroidit en réémettant le rayonnement infrarouge absorbé pendant la journée. La surface se refroidit plus rapidement que l'atmosphère. Une couche d'inversion thermique, stable, dite couche d'inversion nocturne se forme alors selon un gradient positif de température avec l'altitude. La couche résiduelle est la zone de la CLA qui se trouve au-dessus de cette couche d'inversion stable. Les constituants atmosphériques émis pendant la journée sont piégés dans cette couche. Cette situation reste stable jusqu'au lever du soleil. Pendant la journée, le réchauffement de la surface de la Terre dû au rayonnement solaire est plus rapide que celui de l'atmosphère. La couche d'inversion nocturne disparaît progressivement dues aux mouvements d'air ascendants créés par la convection thermique. Les couches d'inversion nocturne et résiduelle ne deviennent qu'une seule et forment une nouvelle couche dite couche de mélange qui favorise le mélange vertical des constituants atmosphériques. Les turbulences diminuent avec la descente du soleil et l'inversion nocturne est rétablie pendant la nuit. La hauteur de la CLA varie entre 1 et 2 km d'altitude pendant le jour et entre 100 et 300 m d'altitude pendant la nuit. Elle est aussi plus basse en hiver lorsque le rayonnement solaire n'est plus aussi intense. Dans la CLA, le temps de transport vertical est de l'ordre de l'heure à un jour (Seibert et al., 2000). Cependant les masses d'air peuvent mettre environ une semaine pour atteindre la troposphère libre.



**Figure I.1:** Schéma de l'évolution diurne de la Couche Limite Atmosphérique continentale (Klein, 2018).

## 1.2.2 Le transport horizontal

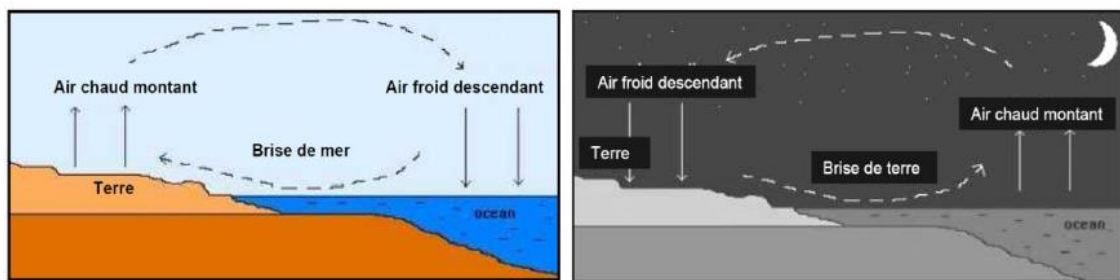
Le transport horizontal permet de déplacer les constituants à différentes échelles spatiales. Le vent, moteur essentiel de la dynamique de l'atmosphère, est le paramètre essentiel de ce transport horizontal. En plus du vent, il y a également d'autres paramètres importants comme les conditions météorologiques (pression, température) et la

topographie du milieu (relief, nature et rugosité de la surface) qui permettent de limiter ou de favoriser ces mouvements d'air.

### 1.2.2.1 L'échelle locale : brise de mer et brise de terre

Durant le jour, le rayonnement solaire provoque une augmentation plus importante de la température de surface de la terre que celle de l'eau (mer). L'air à la surface de la terre devient plus chaud que l'air au contact de la mer. Un gradient de température s'établit alors entre la terre et la mer. L'air plus chaud, moins dense, s'élève, conduisant à une diminution de la pression et à l'établissement d'un gradient de pression entre la mer et la terre : L'air de la mer (pression la plus élevée) va vers la terre (pression la moins élevée) : c'est la brise de mer.

Le phénomène inverse se produit pendant la nuit. En effet, la surface terrestre renvoie le rayonnement infrarouge absorbée pendant la journée vers l'atmosphère. Cela entrainera une diminution de température plus rapide à la surface de la terre qu'à la surface de la mer. Un cycle de brise de terre se met en place dans le sens opposé à celui de la journée : l'écoulement de l'air s'établit de la terre vers la mer (Figure I.2). Les cellules de brise peuvent s'étendre sur 20 à 30 km dans les zones tempérées.

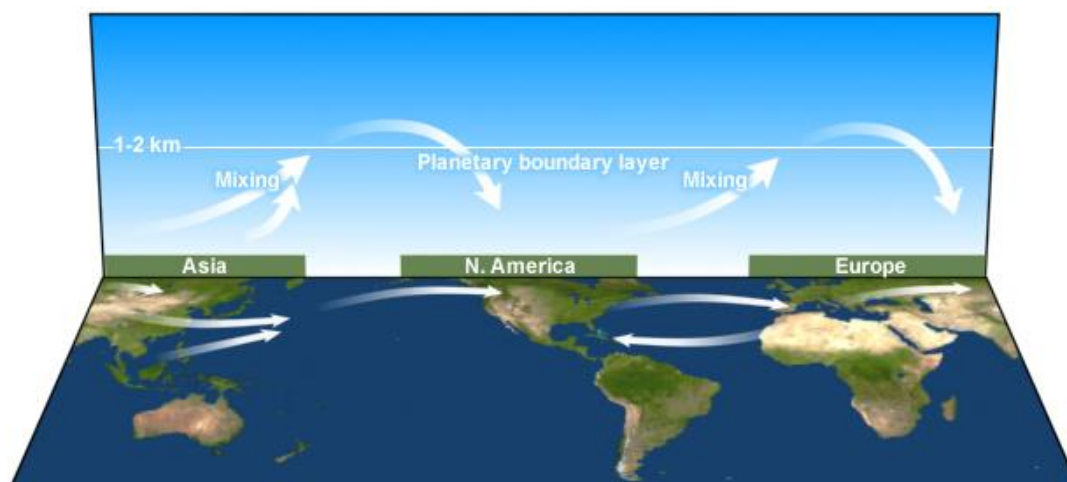


**Figure I.2:** Synthèse de la formation d'une brise de mer et d'une brise de terre

### 1.2.2.2 La grande échelle : le transport longue distance

L'échelle globale ou planétaire correspond au transport des constituants atmosphériques sur une fraction très importante du globe terrestre (supérieure à 5000 km). La méso-échelle recouvre le transport des polluants sur des centaines de kilomètres sur une période de quelques heures à deux jours. Les constituants transportés verticalement au niveau de la troposphère libre voire de la stratosphère peuvent être transportés à longue distance vers d'autres régions, pays ou continents. Cela est à l'origine de l'exportation des polluants à l'échelle planétaire (Barret et al., 2008; Stohl et al., 2002). A titre d'exemple, la Figure I.3 représente le transport des polluants entre les continents appelé transport intercontinental (MetEd, 2012). Il peut durer de 3 à 30 jours et peut avoir lieu aussi bien dans la CLA que dans la troposphère libre (Stohl et al., 2002). A travers le transport intercontinental, l'Amérique du Nord peut recevoir des masses d'air venant d'Asie (Barletta

et al., 2009; J. A. de Gouw et al., 2004), l'Europe peut à son tour recevoir celles de l'Amérique du Nord (Cain et al., 2012) et l'Afrique, celle de l'Asie du Nord (Im et al., 2013).



**Figure I.3:** Schéma du transport longue distance intercontinental pour l'hémisphère nord (MetED, 2012)

### 1.3 L'atmosphère : un réacteur chimique

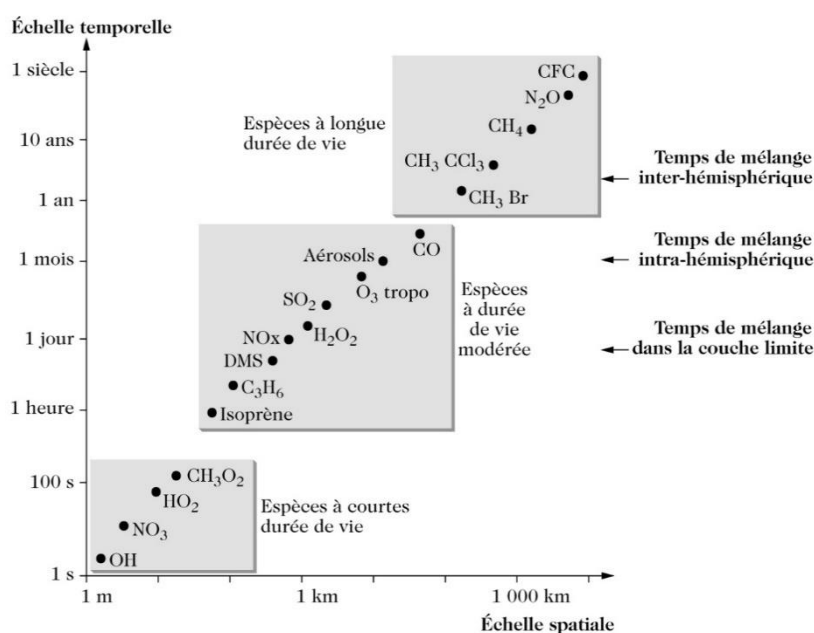
La composition de l'atmosphère terrestre est un mélange complexe et multiphasique, car les espèces chimiques qui s'y trouvent peuvent être à l'état gazeux, liquide ou solide. Deux grandes catégories de constituants y sont présentes : les composés primaires qui sont directement émis dans l'atmosphère et les composés secondaires issus de la transformation chimique des composés primaires.

Une myriade d'espèces chimiques primaires sont émises à la surface de la terre par une multitude de sources à la fois anthropiques (telles que les industries, le transport, l'agriculture, la combustion autre que le transport) et naturelles (sols, océan, volcans, végétation). Parmi les espèces émises directement dans l'atmosphère, on trouve les espèces gazeuses comme les Composés Organiques Volatils (COV), les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ), le monoxyde de carbone (CO) ou encore le méthane ( $\text{CH}_4$ ) mais aussi des particules comme les suies, les sels marins, les poussières minérales et les aérosols organiques primaires.

Une fois dans l'atmosphère, les espèces gazeuses vont subir des transformations dues à des réactions principalement d'oxydation et de photodissociation (cf. section 4.1.3.2) qui mèneront à la formation de composés secondaires : l'ozone, les composés organiques volatils secondaires et l'aérosol organique secondaire (AOS). La durée de vie de ces espèces dépend de la vitesse de ces transformations auxquelles vient s'ajouter un autre puits, le dépôt : dépôt humide par les précipitations ou dans les nuages et dépôt sec sur les surfaces.

Dans le même temps, les composés vont subir un transport horizontal et vertical sous l'effet des mouvements de l'air décrits dans la section précédente. La durée de vie de ces constituants détermine la portée spatio-temporelle de leur transport et, par conséquent, de leurs impacts. La Figure I.4 présente synthétiquement le temps de vie de certains composés

clés aux échelles de temps caractéristiques de mélange et la portée spatiale de leurs impacts. Tandis que les espèces à courte durée de vie (ex : radical OH) ont un impact local en générant des phénomènes de pollution atmosphérique (ex : zones urbaines ou industrielles), les espèces à longue durée de vie peuvent être transportées sur de grandes distances ou à haute altitude et ont donc potentiellement un impact à plus grande échelle, et pour certaines sur le climat (ex. : CH<sub>4</sub>) ou sur la couche d'ozone stratosphérique (ex. : CFC (Chlorofluorocarbure)) (Delmas et al., 2005).



**Figure I.4:** Comparaison des temps de vie et des échelles spatiales pour quelques espèces (Delmas et al., 2005).

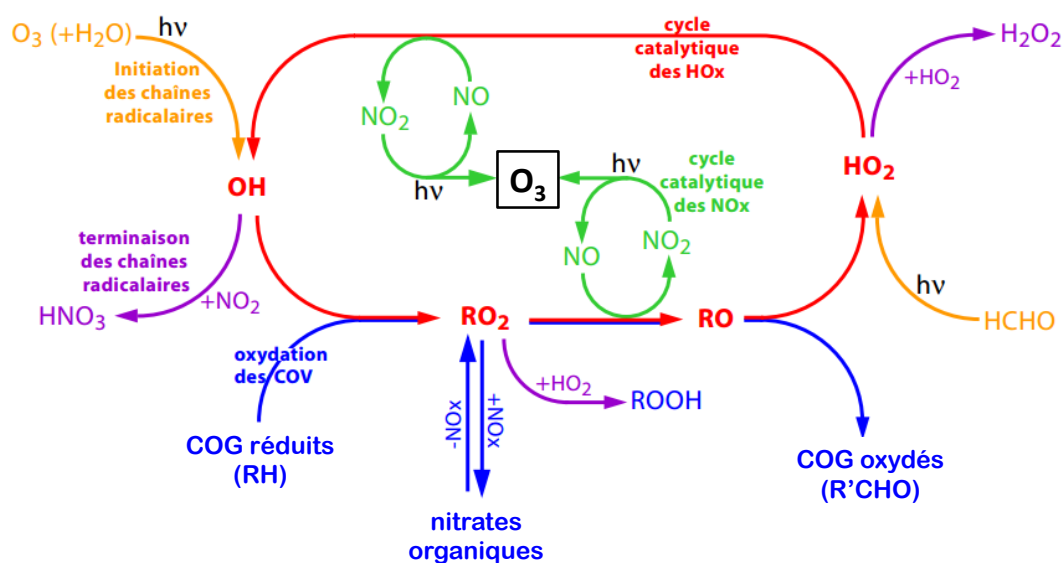
La composition chimique de l'atmosphère est finalement liée à quatre facteurs : les émissions primaires, les transformations chimiques, la dynamique de transport vertical et horizontal et le dépôt. La capacité oxydante de la troposphère qui évolue sous l'influence de ces facteurs va être maintenant décrite.

## 2 La capacité oxydante atmosphérique

La capacité oxydante de l'atmosphère est la capacité des agents oxydants à consommer les espèces présentes dans l'atmosphère. L'atmosphère est en effet un milieu très oxydant. Cependant, le dioxygène qui le caractérise majoritairement (après le diazote) étant une molécule stable, il n'intervient pas directement dans les transformations chimiques. La majeure partie des phénomènes d'oxydation est initiée par le rayonnement solaire le jour permettant ainsi la production d'espèces radicalaires réactives par photodissociation ou photolyse. Ces radicaux, bien que présents en quantité infime dans l'atmosphère sont les catalyseurs des réactions chimiques atmosphériques. Les principaux oxydants de l'atmosphère sont le radical OH, les radicaux nitrates (NO<sub>3</sub>) et l'ozone (O<sub>3</sub>). Ces trois oxydants sont au cœur d'un ensemble de cycles de réactions de photolyse et

catalytiques, au cours desquelles le radical OH est régénéré, et qui impliquent, par ailleurs, deux autres groupes d'espèces clés : les NO<sub>x</sub> et les COV. Cet ensemble de réactions est schématisé sur la Figure I.5 pour les processus en phase gazeuse. Ce sont ces réactions qui sont en particulier responsables de la formation de l'ozone troposphérique, au centre de ce cycle.

En effet, ce dernier joue un rôle cardinal dans la chimie de la troposphère en tant que précurseur dominant des radicaux hydroxyles et oxydant de certains COV. Il est également le troisième gaz à effet de serre (après le dioxyde de carbone et le méthane) dont les impacts sont visibles surtout en moyenne et haute troposphère (IPCC, 2013) ; il a donc un impact sur le climat (Shindell and Faluvegi, 2009). C'est un constituant trace de l'atmosphère dont seulement 10% de la concentration totale se trouve au niveau de troposphère et les 90% au niveau de la stratosphère. Il joue un double rôle dans l'atmosphère : au niveau de la stratosphère, il assure la vie à la surface de la Terre en filtrant les rayonnements ultraviolets du soleil qui sont très nocifs pour les hommes, les animaux et la végétation tandis qu'au niveau de la troposphère, il a des effets néfastes sur la santé en provoquant par exemple des problèmes respiratoires (Bell et al., 2006), la destruction des arbres (Krupa and Manning, 1988) et la diminution des rendements des cultures (Ashmore, 2005; Fiscus et al., 2005). Il contribue également aux pluies acides (Seinfeld and Pandis, 2016) et a des effets néfastes sur la qualité de l'air dans la basse troposphère.



**Figure I.5:** Mécanismes principaux impliqués dans la formation de l'ozone troposphérique ainsi que l'oxydation des COV primaires (adapté de Camredon and Aumont, 2007).

L'oxydation des COV primaires (ou Carbone Organique Gazeux (COG) réduits) par les radicaux conduit à la formation des espèces secondaires tels que les COV secondaires (ou COG oxydés), l'ozone ou les aérosols organiques secondaires (AOS) à travers un cycle radicalaire où ces radicaux sont régénérés (en rouge sur la Figure I.5). Cette oxydation

s'opère non seulement en présence de la lumière mais aussi en présence des NO<sub>x</sub> et met en jeu plusieurs autres radicaux importants : les radicaux peroxy (RO<sub>2</sub>), les radicaux alcoxy (RO) et le radical hydroperoxy (HO<sub>2</sub>) qui s'interconvertissent. La régénération du radical OH au cours de cette réaction d'oxydation permet d'oxyder à nouveau d'autres composés.

## 2.1 La photolyse

Les réactions en phase gazeuse entre deux molécules stables non radicalaires sont très peu probables et les réactions « possibles » se limitent quasi-exclusivement aux réactions radicalaires. Les réactions photochimiques induites par le rayonnement solaire jouent donc un rôle central dans la chimie de l'atmosphère car elles représentent la principale source des radicaux dans la troposphère et permettent ainsi d'initier les transformations en phase gazeuse représentées en orange sur la Figure I.5 (Delmas et al., 2005). Ces réactions induites par la lumière nécessitent l'absorption d'un photon par une molécule. Cette absorption du rayonnement solaire de longueur d'onde compris entre 290 et 800 nm amène la molécule à un état excité suivant la réaction R1.1 :

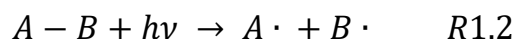


où AB\* représente un état électronique excité de la molécule AB et hν représente l'absorption de l'énergie du photon.

La molécule excitée (AB\*) doit nécessairement à son tour évoluer selon différents processus physiques et chimiques (Delmas et al., 2005) comme :

- Retourner à l'état fondamental par émission d'un photon (luminescence) :  
 $AB^* \rightarrow AB + h\nu$
- Réagir avec une autre molécule en induisant une réaction biomoléculaire :  
 $AB^* + C \rightarrow \text{produits}$
- Expulser un électron (ionisation) :  $AB^* \rightarrow AB^+ + e^-$
- Se désactiver par collision avec les molécules environnantes (quenching) :  
 $AB^* + M \rightarrow AB + M$
- Induire la rupture de liaisons chimiques (dissociation) :  $AB^* \rightarrow A\cdot + B\cdot$

Cette dernière est appelée photodissociation ou alors photolyse qui n'est possible que si l'énergie du photon absorbée est supérieure ou égale à l'énergie de liaison rompue. Elle conduit en général à la rupture d'une liaison chimique selon la réaction R1.2 :



où A· et B· sont des fragments radicalaires ou des atomes.

Les produits de la réaction de photolyse peuvent eux-mêmes être produits dans un état électronique excité (ex. : la photolyse de l'ozone) qui peut conduire à des atomes d'oxygène excités O(<sup>1</sup>D).

Une réaction de photolyse peut être représentée comme un processus unimoléculaire (Delmas et al., 2005) dont la vitesse v de la réaction s'exprime comme suit :

$$v = \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[AB]}{dt} = J[AB] \quad \text{Équation 1}$$

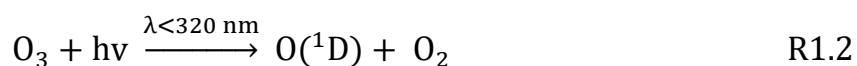
où  $J$  est la constante ou fréquence de photolyse en  $s^{-1}$ .  $J$  dépend de trois facteurs: l'intensité du rayonnement solaire ( $F(\lambda)$  en  $\text{photon}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{nm}$ ), l'efficacité d'absorption du rayonnement par la molécule  $AB$  ( $\sigma(\lambda)$  en  $\text{cm}^2\cdot\text{molécule}^{-1}$ ) et le rendement quantique primaire de photolyse ( $\Phi(\lambda)$ ) qui est la probabilité de la molécule  $AB$  à se photodissocier après l'absorption du rayonnement solaire.

## 2.2 Des sources du radical OH au cycle catalytique des HO<sub>x</sub>

La clé de la compréhension de la chimie troposphérique commence donc avec celle du radical hydroxyl (OH) qui est le principal oxydant dans la troposphère le jour (Levy, 1972). Comme le radical OH n'est pas réactif face au dioxygène, il survit pour réagir avec toutes les espèces traces de l'atmosphère. Il est l'initiateur de la chaîne radicalaire d'oxydation présentée dans la Figure I.5. Il agit comme « nettoyeur » de la troposphère avec une très grande variété d'espèces. C'est pour cela qu'on le dénomme : « détergent » de l'atmosphère (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Il possède un temps de vie court allant d'une seconde à une minute (Delmas et al., 2005).

### 2.2.1 Sources du radical OH

La principale source du radical OH dans la troposphère est la photolyse de l'ozone à des courtes longueurs d'onde ( $\lambda < 320$  nm), suivie par la réaction rapide entre un atome d'oxygène excité avec la vapeur d'eau (Monks, 2005 ; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000) selon le schéma réactionnel suivant :



Seulement une petite fraction (environ 10%) des atomes d'oxygène excités formés par la photolyse de l'ozone (R1.1) réagissent avec la vapeur d'eau. La majorité des atomes  $\text{O}({}^1\text{D})$  (90%) sont ramenés à l'état fondamental par collision avec les molécules  $M$  présentes dans l'atmosphère (majoritairement  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$ ). La molécule  $M$  absorbe l'excès d'énergie vibrationnelle afin de stabiliser la molécule ou l'atome formé :



En plus de la photolyse de l'ozone, un autre chemin de formation du radical OH est la photodissociation de l'acide nitreux ( $\text{HONO}$ ) à une longueur d'onde  $\lambda < 400$  nm et du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) selon les réactions R1.5 et R1.6 (Aumont et al., 2003 ; Acker et al., 2006 ; Seigneur, 2018) :



Par ailleurs, le radical OH peut aussi se former à partir des radicaux hydroperoxydes ( $HO_2$ ) provenant de la photolyse des aldéhydes comme le formaldéhyde (HCHO), de l'acétone et des peroxydes qui sont des COV à la fois primaires et secondaires. Ces radicaux vont réagir avec NO présent en quantités suffisantes pour recycler le radical OH (R1.7). Cependant, lorsque les concentrations de NO sont faibles,  $HO_2$  peut réagir avec l'ozone pour reformer le radical hydroxyle (R1.8) :



La photolyse de l'acide nitrique ( $HNO_3$ ) est également une autre source du radical OH.

### 2.2.2 Rôle des COV dans le cycle des $HO_x$

Une fois émis dans l'atmosphère, les COV subissent des réactions d'oxydation notamment par le radical OH. Ces réactions entraînent la formation des radicaux peroxydes qui réagiront ensuite avec NO pour former les radicaux alcoyles (RO) et  $NO_2$ . Les radicaux alcoyles mèneront à la formation des COV oxygénés (ou COG oxydés) et des radicaux hydroperoxydes ( $HO_2$ ). Ces derniers réagiront finalement avec le NO pour reformer OH et  $NO_2$  selon la Figure I.5. Les COV oxygénés formés peuvent à leur tour réagir avec le radical OH et le cycle radicalaire reprend jusqu'à la formation de composés de moins en moins volatils.

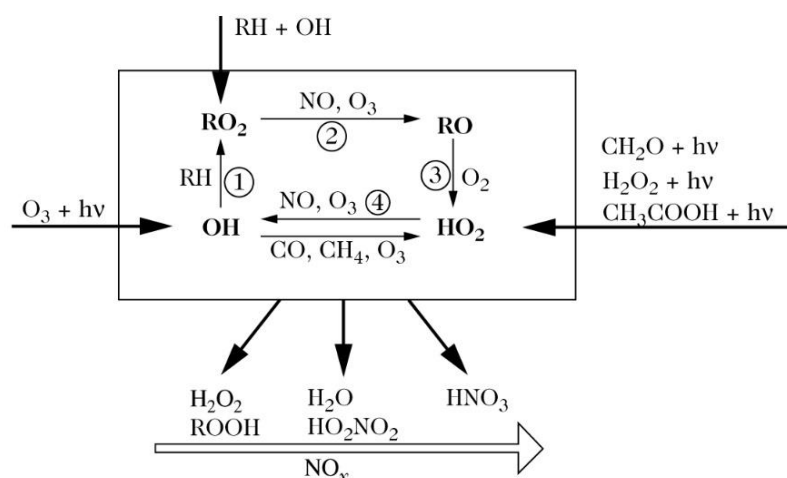
Finalement, la concentration du radical OH dépend de l'intensité de ses sources et du rayonnement solaire d'où sa grande variabilité spatiale et temporelle. Ses concentrations sont de l'ordre de  $10^6$  molécules. $cm^{-3}$  dans la troposphère libre (Delmas et al., 2005).

### 2.2.3 Les radicaux $HO_x$ et interconversion OH/ $HO_2$

Comme présenté sur la Figure I.5, les radicaux OH,  $HO_2$  et  $RO_2$  sont impliqués dans un même cycle radicalaire où chacune de ces espèces est régénérée. Elles sont converties tour à tour via des réactions de propagation. Ces réactions d'interconversion sont plus rapides que celles représentant les sources effectives de OH (la photolyse de l'ozone) ou de  $HO_2$  (photolyse des aldéhydes et des peroxydes).

Les radicaux OH,  $HO_2$ , RO et  $RO_2$  sont en équilibre stationnaire (Delmas et al., 2005) et ont les mêmes sources dans la mesure où l'un peut former l'autre et inversement. On

regroupe les radicaux OH, HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub> et RO au sein d'une même famille chimique : les HO<sub>x</sub>. La Figure I.6 résume schématiquement les sources, les interconversions et les puits des radicaux HO<sub>x</sub>.



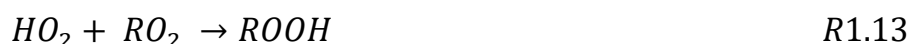
**Figure I.6:** Schéma des sources, des puits et des interconversions chimiques rapides des radicaux HO<sub>x</sub>. Le cycle réactionnel constitué par les réactions 1, 2, 3 et 4 produit ou détruit de l'ozone en fonction des concentrations de NO présentes dans l'atmosphère (Delmas et al., 2005).

## 2.2.4 Puits des radicaux HO<sub>x</sub>

La réaction d'oxydation des COV dans lequel les radicaux HO<sub>x</sub> sont régénérés et consommés prend fin à la suite des réactions de terminaison. Dans les zones urbaines, où les concentrations des NO<sub>x</sub> sont élevées, le principal puits du radical OH est la formation de l'acide nitrique à travers sa réaction avec NO<sub>2</sub> (R1.9). L'oxydation des COV par le radical OH est également un puits des radicaux hydroxyles (Emmerson et al., 2005). Le radical OH peut aussi réagir avec NO pour former l'acide nitreux (HONO) même si ce dernier par photolyse directe permet de régénérer OH (R1.10). Ce dernier n'est donc pas un puits effectif du radical OH. La réaction de RO<sub>2</sub> avec NO constitue également un puits des radicaux hydroxyles (R1.11).



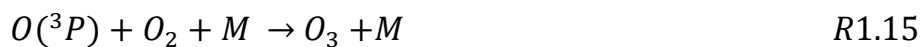
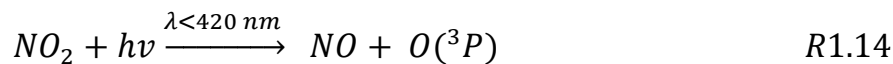
Dans les milieux où les concentrations des NO<sub>x</sub> sont faibles, les majeurs puits des HO<sub>x</sub> sont les recombinaisons des radicaux peroxyes selon les schémas réactionnels suivants :



## 2.3 Le cycle catalytique des NO<sub>x</sub> et la formation de l'ozone troposphérique

### 2.3.1 En absence de COV : le cycle de Leighton

L'ozone est formé à partir de la photodissociation du dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) à une longueur d'onde  $\lambda < 420$  nm. Cette réaction aboutira à la formation d'une molécule d'oxyde d'azote et de l'oxygène atomique (R1.14). Ce dernier réagira rapidement avec une molécule d'oxygène à la présence d'un troisième corps M pour former une molécule d'ozone (R1.15). La molécule d'ozone formée va réagir ensuite avec NO pour reformer NO<sub>2</sub> (R1.16) selon les schémas réactionnels suivants :



Les réactions R1.14 à R1.16 forment un cycle de bilan nul dans lequel il n'y a pas de formation additionnelle d'ozone car chaque molécule d'ozone produite est immédiatement consommée. L'équilibre photochimique établi entre NO<sub>2</sub>, NO et O<sub>3</sub> est appelé cycle de Leighton (Leighton, 1961) représenté par les lignes vertes dans la Figure I.5. Le cycle de Leighton est quantifié par le rapport de Leighton noté  $\Phi$  exprimée selon l'équation 2 :

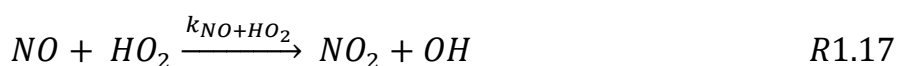
$$\Phi = \frac{J(NO_2)[NO_2]}{k_{O_3+NO}[NO][O_3]} \quad \text{Équation 2}$$

où  $J(NO_2)$  est la fréquence de photolyse de NO<sub>2</sub> (s<sup>-1</sup>),  $k_{O_3+NO}$  est la constante de la réaction entre O<sub>3</sub> et NO (cm<sup>3</sup>.molécule<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) (R1.16),  $[NO_2]$ ,  $[NO]$  et  $[O_3]$  sont les rapports de mélanges de NO<sub>2</sub>, NO et O<sub>3</sub> respectivement (molécule.cm<sup>-3</sup>).

L'équilibre photostationnaire est atteint lorsque le rapport de Leighton est égal à 1 ou proche de 1. Lorsque ce rapport dévie positivement de l'unité, l'équilibre photostationnaire n'est plus atteint. Cela signifie que le cycle de Leighton est perturbé par la présence des radicaux peroxy qui convertissent NO en NO<sub>2</sub> sans consommer de l'ozone. Ce rapport a été calculé dans plusieurs études qui ont montré par le passé que, dans les zones urbaines riches en NO<sub>x</sub>, l'état photostationnaire était atteint avec une valeur de  $\Phi$  proche de l'unité (Thornton et al., 2002; Volz-Thomas et al., 2003; Yang, 2004; Matsumoto et al., 2006; Griffin et al., 2007).

### 2.3.2 En présence de COV

En présence des COV, le cycle de Leighton est perturbé par la présence des RO<sub>2</sub> et HO<sub>2</sub> qui convertissent NO en NO<sub>2</sub> sans consommer d'ozone (Figure I.5) selon les schémas réactionnels suivants :



En présence de COV, le cycle conduit à la production nette de l’ozone. Dans les zones rurales, isolées et loin des sources d’émission des NO<sub>x</sub>, les valeurs du rapport de Leighton sont généralement supérieures à l’unité (Ridley, 1992; Cantrell et al., 1993; Hauglustaine et al., 1996; Mannschreck et al., 2004; Yang, 2004; Ma et al., 2017).

## 2.4 Les régimes chimiques

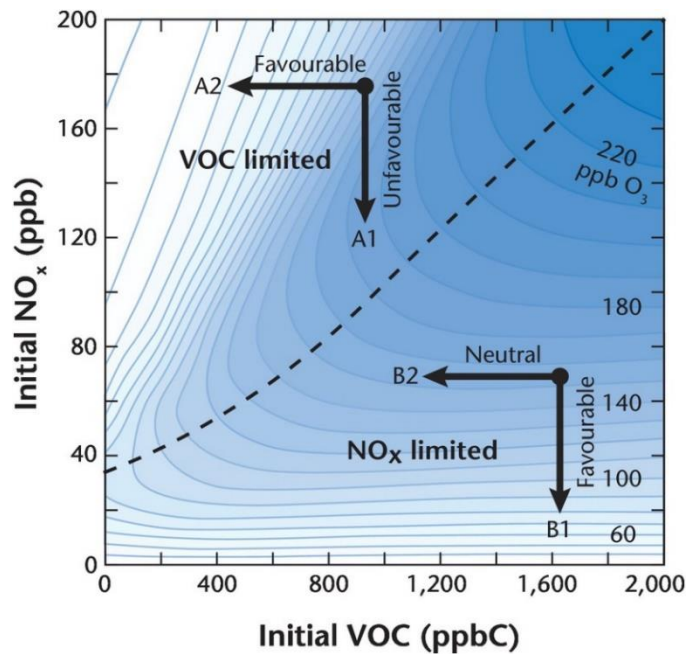
La relation entre l’ozone et ses précurseurs n’est pas linéaire (Liu et al., 1987). La compréhension de cette relation est un point crucial de la chimie atmosphérique pour notamment soutenir les mesures de régulation des COV et des NO<sub>x</sub> afin de réduire la production d’ozone. La production d’ozone se décline par des régimes chimiques qui dépendent des rapports COV/NO<sub>x</sub> au travers de diagrammes isoplèthe permettant de distinguer trois domaines de variation de l’ozone en fonction des concentrations initiales en NO<sub>x</sub> et en COV (Figure I.7) :

- Régime saturé en NO<sub>x</sub> ou régime limité en COV (*VOC-limited or -sensitive* sur le diagramme) : COV/NO<sub>x</sub> < 4. Ce régime est rencontré dans les atmosphères urbaines où les concentrations des NO<sub>x</sub> sont élevées (plusieurs dizaines de ppb). Les concentrations d’ozone diminuent lorsque celles des NO<sub>x</sub> augmentent.
- Régime standard : COV/NO<sub>x</sub> > 15 (partie centrale du diagramme). Dans ce régime, la production d’ozone dépend des concentrations des deux groupes de précurseurs : une diminution des NO<sub>x</sub> et/ou des COV entrainera également une diminution de l’ozone.
- Régime limité en NO<sub>x</sub> ou saturé en COV (*NO<sub>x</sub>-limited* ou *-sensitive*) sur le diagramme) : COV/NO<sub>x</sub> < 15. Ce régime est rencontré dans les milieux ruraux ou éloignés des sources d’émission avec des concentrations en NO<sub>x</sub> faibles. La production d’ozone augmente avec celle des NO<sub>x</sub> quasi-linéairement et n’est que très peu perturbée par les variations des COV.

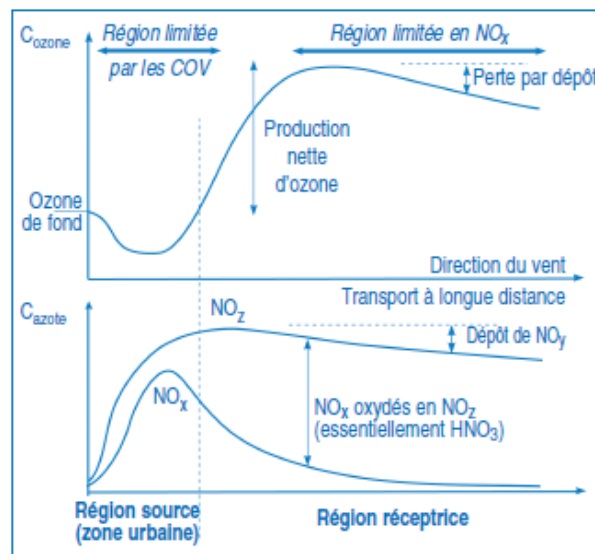
Ces régimes mettent en relief la difficulté de la mise en place de politiques de réduction des émissions de COV et de NO<sub>x</sub>. Bien connaître le régime chimique de la zone où les mesures doivent être prises est nécessaire pour que ces mesures de réduction soient efficaces.

Dans les centres urbains, les concentrations des NO<sub>x</sub> étant élevées, le rapport COV/NO<sub>x</sub> est donc faible : la production d’ozone est lente et n’excède pas la centaine de ppbv. Au fur et à mesure que l’on s’éloigne des panaches urbains, et donc des sources des NO<sub>x</sub>, les concentrations de ces derniers diminuent du fait de leur temps de vie court, de la

dilution et de sources plus limitées en zone rurale. Le régime chimique bascule d'un caractère saturé en  $\text{NO}_x$  à limité en  $\text{NO}_x$ . Contrairement aux  $\text{NO}_x$ , les COV ont une charge plus élevée dans les panaches due à leur émission importante par les sources biogéniques d'une part et de leur temps de vie plus élevée que celle des  $\text{NO}_x$  en moyenne. Dans les panaches, le rapport COV/ $\text{NO}_x$  augmente donc à mesure que l'on s'éloigne du centre urbain. La diminution de la charge en  $\text{NO}_x$ , et l'augmentation du rapport COV/ $\text{NO}_x$  induit une augmentation de la production d'ozone : la production d'ozone est maximale à plusieurs dizaines de kilomètres des centres urbains (Council, 1992). L'évolution de la concentration des  $\text{NO}_x$  et de l'ozone dans un panache urbain est illustrée dans la Figure I.8.



**Figure I.7 :** Diagramme isoplèthe des régimes chimiques de la production d'ozone (Oke et al.,2017)



**Figure I.8 :** Evolution du profil de concentration de l'ozone et des oxydes d'azote dans un panache urbain (Solberg et al., 2004)

### 3 Bilan de l'ozone troposphérique

#### 3.1 Bilan de l'ozone troposphérique à l'échelle globale

Depuis la période préindustrielle jusqu'en 2000, le niveau d'ozone n'a cessé d'augmenter avec les émissions de ses précurseurs. Plusieurs études basées sur des observations ont montré que le niveau de l'ozone est entrain de réduire avec la réduction de ses précurseurs en Amérique du Nord, dans certaines partie de l'Asie (Lefohn et al., 2010; Cooper et al., 2012; Simon et al., 2015; Lin et al., 2017; Young et al., 2018), ainsi qu'en Europe (Derwent et al., 2010). Par ailleurs, dans certaines régions du globe, l'ozone continue d'augmenter comme dans le bassin de la Méditerranée et en Afrique (Lelieveld et al., 2012). Ces régions sont caractérisées par un rayonnement solaire intense favorable à la photochimie ainsi qu'une urbanisation croissante favorisant les émissions anthropiques des précurseurs de l'ozone.

Dans le cinquième rapport de l'IPCC (2013), le bilan global de l'ozone troposphérique et les contributions respectives de ses puits et de ses sources ont été calculés pour les années 2000 à partir de différents modèles dont le plus récent est celui du projet ACCMIP (Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparaison Projet (Young et al., 2013)) (Tableau I.1).

La charge globale annuelle de l'ozone au niveau de la troposphère est estimée à  $337 \pm 23$  Tg en moyenne dans la plupart des modèles récents. Cette estimation moyenne de plusieurs modèles de la charge annuelle globale de l'ozone troposphérique n'a pas beaucoup changé depuis Stevenson et al. (2006) ( $344 \pm 39$  Tg) et est aussi cohérente avec la plupart des observations par satellite à la même période (Osterman et al., 2008; Ziemke et al., 2011).

La production photochimique de l'ozone (décrite dans la section 2) est sa principale voie de formation au niveau de la troposphère (oxydation du méthane, de CO et des COV en présence des NO<sub>x</sub>) et représente environ 90 % des sources de l'ozone troposphérique (Seinfeld and Pandis, 2016). La production annuelle globale d'ozone est estimée à  $4877 \pm 853$  Tg par le model ACCMIP (Young et al., 2013) et sa production nette qui est la différence entre la production et la perte est estimée à  $618 \pm 275$  Tg. Cette production est plus élevée que les résultats d'ACCENT (Atmospheric Composition Change: a European Network ; Stevenson et al., 2006) estimée à  $442 \pm 309$  Tg. Cette production nette varie fortement selon la latitude, les saisons et les hémisphères. En effet, elle est plus élevée dans l'hémisphère nord que dans l'hémisphère sud (Seinfeld and Pandis, 2016).

Le transport de l'ozone depuis la stratosphère à la troposphère (STE), bien qu'étant une voie de production mineure, représente 10 % des sources dans le bilan de l'ozone (Seinfeld and Pandis, 2016) avec une estimation globale annuelle de  $477 \pm 96$  Tg (Young et al., 2013). Cette estimation a légèrement diminué depuis Stevenson et al. (2006) ( $552 \pm 168$  Tg). Cependant, les estimations par les observations satellitales se trouvent entre ces deux intervalles ( Murphy and Fahey, 1994; Gettelman and Rosenlof, 1997; Olsen et al., 2001) ainsi que celles par deux autres modèles (Hegglin and Shepherd, 2009; Hsu and Prather, 2009).

Les puits de l'ozone troposphérique sont : sa photodissociation aboutissant à la formation du radical hydroxyle (Seinfeld and Pandis, 2016) et son dépôt sec sur les plantes ou les végétaux (Fowler et al., 2001). Tandis que le premier terme représente environ 74 % des puits de l'ozone, le dépôt quant à lui est estimé  $1094 \pm 264 \text{ Tg}\cdot\text{an}^{-1}$  (Young et al., 2013) et représente 26 % des puits de l'ozone. Le dépôt domine à la surface des continents surtout au niveau de forêts tropicales et est quasi nulle à la surface des océans (Wesely and Hicks, 2000; Matsuda et al., 2006).

**Tableau I.1:** Bilan global de l'ozone troposphérique par les modèles et les observations pour les années 2000. STE = échanges entre la stratosphère et la troposphère (IPCC, 2013).

Burden	Production	Loss	Deposition	STE	Reference
Tg	Tg yr <sup>-1</sup>	Tg yr <sup>-1</sup>	Tg yr <sup>-1</sup>	Tg yr <sup>-1</sup>	
<b>Modelling Studies</b>					
337 ± 23	4877 ± 853	4260 ± 645	1094 ± 264	477 ± 96	Young et al. (2013); ACCMIP
323	N/A	N/A	N/A	N/A	Archibald et al. (2011)
330	4876	4520	916	560	Kawase et al. (2011)
312	4289	3881	829	421	Huijnen et al. (2010)
334	3826	3373	1286	662	Zeng et al. (2010)
324	4870	4570	801	502	Wild and Palmer (2008)
314	N/A	N/A	1035	452	Zeng et al. (2008)
319	4487	3999	N/A	500	Wu et al. (2007)
372	5042	4507	884	345	Horowitz (2006)
349	4384	3972	808	401	Liao et al. (2006)
344 ± 39	5110 ± 606	4668 ± 727	1003 ± 200	552 ± 168	Stevenson et al. (2006); ACCENT
314 ± 33	4465 ± 514	4114 ± 409	949 ± 222	529 ± 105	Wild (2007) (post-2000 studies)
N/A	N/A	N/A	N/A	515	Hsu and Prather (2009)
N/A	N/A	N/A	N/A	655	Hegglin and Shepherd (2009)
N/A	N/A	N/A	N/A	383-451	Clark et al. (2007)
<b>Observational Studies</b>					
333	N/A	N/A	N/A	N/A	Fortuin and Kelder (1998)
327	N/A	N/A	N/A	N/A	Logan (1999)
325	N/A	N/A	N/A	N/A	Ziemke et al. (2011); 60S-60N
319-351	N/A	N/A	N/A	N/A	Osterman et al. (2008); 60S-60N
N/A	N/A	N/A	N/A	449 (192-872)	Murphy and Fahey (1994)
N/A	N/A	N/A	N/A	510 (450-590)	Gottelman et al. (1997)
N/A	N/A	N/A	N/A	500 ± 140	Olsen et al. (2001)

En somme, l'estimation des sources et des puits globaux de l'ozone troposphérique apparaît moins robuste que l'estimation du bilan global elle-même. En effet, les estimations des productions et des dépôts de l'ozone varient d'un modèle de simulation à un autre (Tableau I.1). Approximativement 10 % de ces variations inter-modèles peuvent être expliqués par les différences dans la définition de la tropopause (Wild, 2007). De plus, l'utilisation des modèles de chimie-transport implique une bonne représentation des processus chimiques et physiques qui affectent la distribution de l'ozone. Cependant, les modèles ont besoin d'être évalués par les observations.

Si certains des modèles actuels peuvent bien reproduire une grande partie de la climatologie de l'ozone, certaines études ont aussi observé des différences avec les observations (notamment une sous-estimation par le modèle) (Lamarque et al., 2010). De plus, la relation entre l'ozone et ses précurseurs étant non linéaire et très complexe, cela peut rendre difficile le bilan de l'ozone.

### 3.2 La pandémie de COVID-19 révélatrice de cette complexité

Durant le confinement lié à la pandémie du COVID-19 en 2020, plusieurs études ont été menées afin d'évaluer si la réduction des émissions des précurseurs de l'ozone était suffisamment large pour réduire le niveau de l'ozone dans la troposphère. Tandis qu'une réduction du niveau de l'ozone a été observée dans plusieurs zones urbaines à travers l'hémisphère nord (Steinbrecht et al., 2021), une augmentation du niveau d'ozone est observée dans d'autres études (Sicard et al., 2020; Collivignarelli et al., 2020; Lee et al., 2020; Shi and Brasseur, 2020; Siciliano et al., 2020; Venter et al., 2020). Cela montre non seulement que les impacts du COVID-19 sur la qualité de l'air n'est pas uniforme dans le monde, mais il souligne également la grande complexité et la non-linéarité des relations entre l'ozone et ses précurseurs. En particulier, les conditions météorologiques jouent un rôle très important dans cette complexité (Goldberg et al., 2020; Keller et al., 2020; Shi and Brasseur, 2020).

### 3.3 Les métriques : une alternative aux modèles

Comme nous venons de voir, la compréhension des sources et des puits de l'ozone passe par l'utilisation des modèles de chimie-transport à 3 dimensions (3D) permettant d'établir son bilan. Ces modèles ont pour enjeu de décrire les relations complexes et non linéaires entre les émissions de ses précurseurs, la météorologie ou encore le transport atmosphérique. La crise sanitaire du COVID-19 a rappelé cette non-linéarité.

De plus, la durée de vie de l'ozone varie fortement avec la latitude, les saisons et la localisation. En effet, elle peut aller de quelques jours (dans les tropiques) à 1 an dans la haute troposphère. Elle est plus courte en été qu'en hiver dû à l'intensité élevée du rayonnement solaire pendant cette période. Sa durée de vie est aussi courte à la surface due à la concentration élevée de la vapeur d'eau. Dans les altitudes élevées, sa durée de vie augmente dû à la réduction de l'intensité du rayonnement solaire (Seinfeld and Pandis, 2016). Sa durée de vie globale moyenne est estimée à  $23.4 \pm 2.2$  jours (Young et al., 2013). L'enjeu pour les modèles est de pouvoir représenter l'ensemble des termes très variables qui déterminent la durée de vie de l'ozone à l'échelle globale.

En complément des modèles numériques, les métriques sont utilisées afin d'appréhender l'impact des COV (et autres précurseurs de l'ozone) sur la production de l'ozone. C'est ainsi que les métriques comme le rapport de Leighton ( $\Phi$ ), le taux de production de l'ozone ( $PO_3$ ), le potentiel de formation de l'ozone par les  $NO_x$  (PFO), l'estimation de la concentration des radicaux peroxy définis dans la section 2.3, ainsi que d'autres métriques sur la réactivité des COV et la formation des AOS (section 4.4.3.1) ont été mis en place. Ces métriques ont la particularité de s'appuyer sur des mesures au laboratoire permettant de connaître la réactivité des composés individuels.

Nous avons montré précédemment (cf. équation 2) que le bilan de l'ozone troposphérique pouvait être appréhendé par le rapport de Leighton. Lorsque les oxydes d'azote et l'ozone sont en équilibre photostationnaire, le rapport de Leighton est proche de

l'unité. L'estimation de la concentration de l'ozone à l'état photostationnaire peut être déduite de l'équation 2 suivant l'équation 3 (Seinfeld and Pandis, 2016) :

$$[O_3] = \frac{J_{NO_2}[NO_2]}{k_{O_3+NO}[NO]} \quad \text{Équation 3}$$

Le taux de production d'ozone (noté  $PO_3$ ) qui est la quantité d'ozone produite par unité de temps peut être alors calculée selon l'équation 4 :

$$PO_3 = J_{NO_2}[NO_2] - k_{O_3+NO}[NO][O_3] \quad \text{Équation 4}$$

Le potentiel de formation de l'ozone est aussi une métrique de la mesure de la formation de l'ozone troposphérique par les  $NO_x$ . Par définition c'est le nombre de molécules d'ozone produits par molécules de  $NO_x$  émis (Seinfeld and Pandis, 2016). Il est déterminé comme étant la pente des  $[O_x]$  en fonction de  $[NO_z]$  (Liu et al., 1987; Trainer, 1993).  $O_x$  est la somme des oxydants ( $O_3 + NO_2$ ) et il est utilisé à la place de  $O_3$  car elle n'est pas affectée par la réaction de titrations R1.16.  $NO_z$  est la différence de la somme de tous les composés azotés avec les oxydes d'azotes. Cela inclut  $HNO_3$ , les PAN, l'acide peroxy-nitrique, etc. (Seinfeld and Pandis, 2016).

Lorsque les oxydes d'azote et l'ozone ne sont plus à l'équilibre photostationnaire (quantifiée par  $\Phi > 1$ ), cela indique la présence des radicaux peroxydes qui peuvent convertir  $NO$  en  $NO_2$  sans consommer de l'ozone (cf. section 2.3.2). La concentration de ces radicaux peut être estimée. En notant  $RO_x$ , la somme des radicaux  $RO_2$  et  $HO_2$ , on obtient :

$$[RO_x] = (\Phi - 1) \frac{k_{O_3+NO}[O_3]}{k_{NO+RO_2}} \quad \text{Équation 5}$$

Le taux de production d'ozone devient dans ce cas :

$$PO_3 = (k_{NO+RO_2}[RO_2] - k_{NO+HO_2}[NO])[NO] \quad \text{Équation 6}$$

## 4 Lumière sur les COV précurseurs de l'ozone

### 4.1 Connaissances générales sur les COV

#### 4.1.1 Définitions

Les COV peuvent être définis de plusieurs manières. Selon l'agence américaine de la protection de l'environnement (US Environmental Protection Agency USEPA), un COV

est tout composé contenant au moins un atome de carbone et qui, une fois émis, dans l'atmosphère, y demeure suffisamment longtemps pour participer à des réactions photochimiques. Selon la Directive Européenne du 11 Mars 1999 (1999/13/CE), un COV est tout composé à l'exception du méthane contenant des atomes de carbone et d'hydrogène substitué à d'autres composés (oxygène, halogènes, soufre, l'azote, le phosphore...) ayant une pression de vapeur saturante supérieure ou égale à 0,01kPa à une température de 293,15 K et ayant une volatilité correspondante à des conditions d'utilisation particulière. Finalement, les COV se caractérisent par leur grande volatilité qui peut être définie par leur capacité à se vaporiser ou la vitesse à laquelle ils se vaporisent.

La volatilité d'un composé peut être estimée selon différents critères comme la température d'ébullition, la pression de vapeur saturante et la concentration de saturation effective (Shiraiwa and Seinfeld, 2012). Plus la température d'ébullition est faible, ou plus la pression de vapeur saturante est élevée, plus un composé est volatil. L'union Européenne utilise la température d'ébullition plutôt que la volatilité dans sa définition des COV. Un COV est tout composé organique qui a une température d'ébullition initiale de 250 °C aux pressions atmosphériques de 101.3 kPa (Directive 2004/42/CE of the European Parliament and the Council" EUR-Lex. European Union Publications Office. Retrieved on 2007-09-27). La concentration de saturation effective ( $C_i$ ) quant à elle est définie suivant l'équation 7:

$$C_i^* = \frac{10^6 \times M_i \times \rho_i^\circ}{760 \times R \times T} \quad \text{Équation 7}$$

où  $C_i$  correspond à la concentration de saturation effective du composé organique  $i$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $M_i$  représente la masse molaire du COV  $i$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $\rho_i^\circ$  est la pression de vapeur saturante du composé  $i$  (Torr),  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits ( $\text{m}^3\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et  $T$  est la température (Kelvin, K).

Sur cette base, les composés organiques peuvent être classés en fonction de leur concentration de saturation effective. :

- Les COV constitués tout au plus de 11 atomes de carbones et pour lesquels  $C^* > 10^6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .
- Les Composés Organiques à Volatilité Intermédiaire (COVI), constitués de 12 à 18 atomes de carbones et pour lesquels  $10^3 < C^* < 10^6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .
- Les Composés Organiques Semi-Volatils (COSV), constitués de 18 à 32 atomes de carbone et pour lesquels  $10 < C^* < 10^3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .
- Les Composés Organiques Non-Volatils (CONV), composés de plus de 32 atomes de carbones et pour lesquels  $C^* < 10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Toutes ces définitions excluent le méthane ( $\text{CH}_4$ ) en raison de sa faible réactivité et, de fait, de sa longue durée de vie dans l'atmosphère (8 ans), de sa large présence naturelle dans l'air et de son impact sur l'environnement comme gaz à effet de serre.

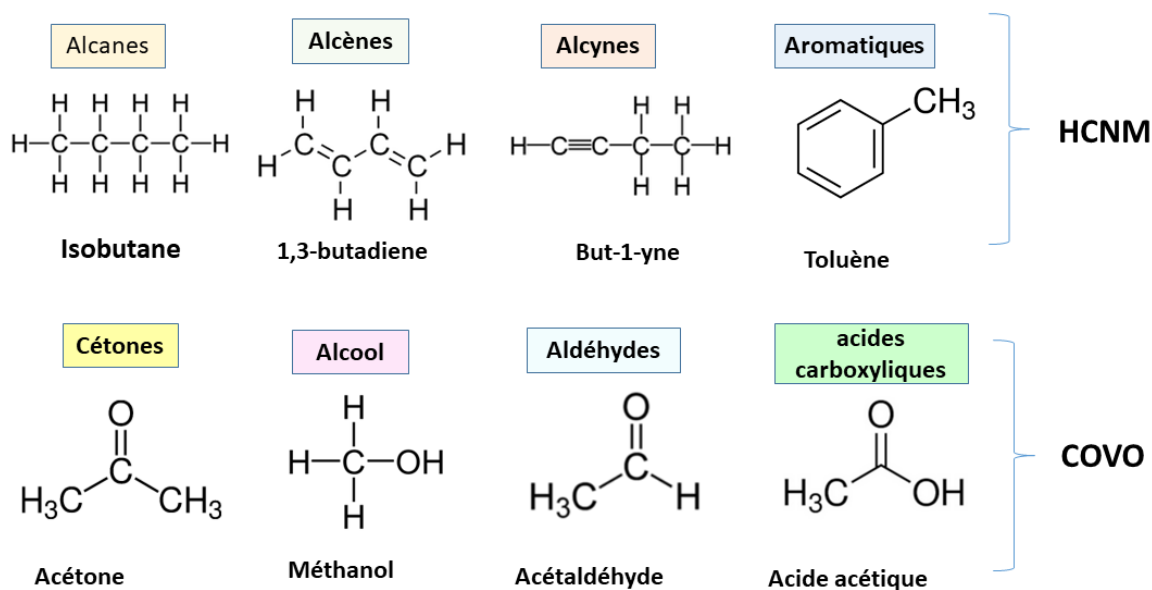
Dans ce manuscrit, les COV font référence aux Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM).

#### 4.1.2 Les grandes familles de COV

Les COV regroupent un grand nombre d'espèces organiques aux propriétés physico-chimiques et réactivités variées. Selon leur structure moléculaire (fonctions chimiques et degré d'insaturation), ils sont classés en plusieurs familles et parmi elles nous trouvons :

- **Les alcanes :** les alcanes sont des hydrocarbures saturés de formule  $C_nH_{2n+2}$ . Ils sont constitués de simples liaisons C-C et C-H. Leur structure peut être linéaire (éthane, propane, n-butane...), ramifiée (i-butane, 2,4-dimethylhexane, 2-methylpentane...) ou cyclique (cyclopentane). Les alcanes sont stables en raison de leur faible réactivité et réagissent généralement en remplaçant un atome d'hydrogène en formant un radical libre : le radical alcy (méthyl, éthyle, n-propyl...).
- **Les alcènes :** les alcènes sont des hydrocarbures insaturés caractérisés par la présence d'au moins une double liaison covalente entre deux atomes de carbone. Tout comme les alcanes, leur structure peut être linéaire (formule  $C_nH_{2n}$  : éthylène ou éthène, propène, 1-butène), ramifiés (trans-2-pentène) ou cycliques (cyclopentène).
- **Les alcynes :** les alcynes sont des hydrocarbures insaturés caractérisés par la présence d'une triple liaison covalente entre deux atomes de carbone. Leur structure peut aussi être linéaire (acétylène), ramifiée (ou cyclique). Ils ont pour formule générale brute :  $C_nH_{2n-2}$ .
- **Les composés aromatiques :** les composés aromatiques sont des composés dont les atomes forment des structures cycliques particulièrement stables comprenant le benzène, le toluène, les xylènes et les triméthylbenzènes. Cette structure cyclique est appelée cycle benzénique et possède des doubles liaisons délocalisées.
- **Les aldéhydes :** les aldéhydes sont les COV faisant partie du groupe des carbonylés, c'est à dire comportant un groupe carbonyle (CO). Leur formule générale est R-CHO.
- **Les cétones :** Les cétones sont également des COV faisant partie de la famille des carbonylés. Leur formule brute est R-CO-R'.
- **Les alcools :** ce sont les COV contenant la fonction R-OH.
- **Les acides carboxyliques :** ce sont des COV contenant la fonction R-COOH.

Les alcanes, les alcènes, les alcynes et les composés aromatiques sont appelés les Hydrocarbures Non Méthaniques (HCNM). Ils sont uniquement constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène. Les aldéhydes, cétones, alcools et les acides carboxyliques sont regroupés sous l'appellation COVO pour COV oxygénés. La Figure I.9 montre la structure chimique de quelques composés étudiés dans ce manuscrit ainsi que leurs familles chimiques.



**Figure I.9:** Familles des principaux Hydrocarbures Non Méthaniques ciblés (à l'exception des acides carboxyliques) dans cette thèse.

### 4.1.3 Effets des COV

#### 4.1.3.1 Effets directs des COV

Les COV ont des impacts directs sur la santé des hommes en provoquant des gênes olfactives (composés soufrés et azotés), des troubles respiratoires et cardiovasculaires, des irritations de la peau (aldéhydes), des cancers (benzène, 1,3-butadiène) et des effets mutagènes et tératogènes (WHO, 2018). Ces effets peuvent varier en fonction des composés, de la durée de l'exposition, du mode de contamination et de la quantité absorbée. Le benzène a été classé comme cancérogène pour l'homme par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) en 2013 (IARC, 2013). Le toluène et les xylènes irritent la peau et peuvent aussi provoquer des troubles nerveux, de la mémoire, du sommeil ou encore de la personnalité. En raison de leur dangerosité pour la santé, des normes de qualité de l'air et des valeurs réglementaires ont été établies pour certains COV comme les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes). Ces valeurs sont reportées dans le Tableau 1.2.

**Tableau I.2:** Valeurs guides de l'OMS pour les BTEX et l'ozone (WHO, 2005).

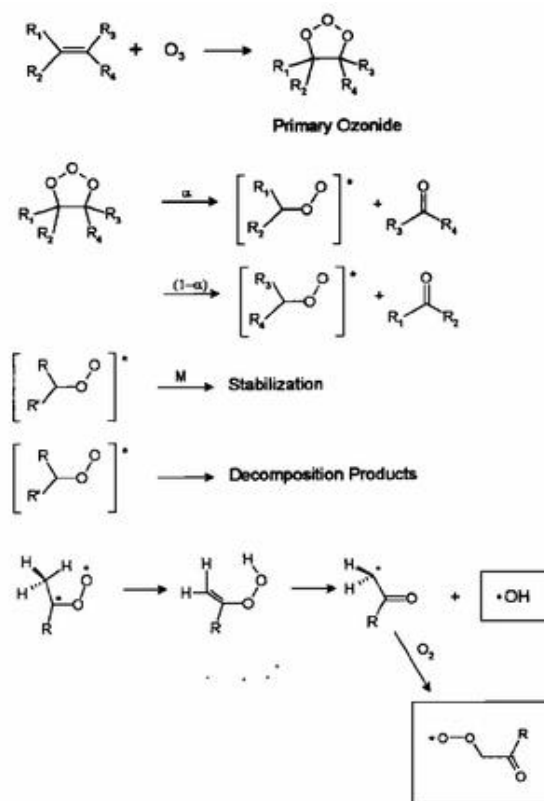
COV	Valeur guide $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Base de temps
Benzène	5	Année
Toluène	260	Semaine
Ethylbenzène	22000	Année
Xylènes	4800	Journée

### 4.1.3.2 Effets indirects des COV via leur oxydation atmosphérique

En plus de leurs impacts nocifs directs sur la santé, les COV ont un impact sanitaire lié à leur réactivité chimique atmosphérique décrite dans la section 2. Les COV primaires présents dans l'atmosphère sont soumis à des phénomènes d'oxydation principalement par le radical OH le jour, qui conduit à la formation de l'ozone troposphérique (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Delmas et al., 2005; Seinfeld and Pandis, 2016). L'oxydation des COV par le radical OH ayant été discutée dans les sections précédentes, nous nous intéresserons dans les sections suivantes, à l'oxydation par les autres oxydants que sont l'ozone et le radical nitrate.

#### - Oxydation par l'ozone

L'oxydation par l'ozone est déterminante lorsque les concentrations de OH sont faibles surtout la nuit et lorsque les concentrations des NO<sub>x</sub> (et donc de NO<sub>3</sub>) sont faibles. En effet, l'ozone n'oxyde que les COV possédant une ou plusieurs doubles liaisons entre deux atomes de carbone. L'ozonolyse d'un alcène débute par addition d'une molécule d'ozone sur la double liaison pour former un ozonide primaire dans un état excité (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Monks, 2005). Cet ozonide se décomposera ensuite rapidement pour former un aldéhyde et un oxyde de carbonyle excité (un biradical de Criegee) qui à son tour se stabilise soit par collision avec un tiers corps (M), soit par décomposition rapide aboutissant à la formation du radical OH et d'un radical peroxyde (RO<sub>2</sub>) (Delmas et al., 2005) selon la Figure I.10.



**Figure I.10:** Ozonolyse des alcènes (Salisbury et al., 2001).

Ces intermédiaires de Crigee sont susceptibles de moduler la capacité oxydante atmosphérique et de jouer un rôle sur la formation de l'AOS. A la fin, l'ozonolyse des alcènes conduit à la formation de radicaux RO<sub>2</sub> et HO<sub>2</sub>. Ce mécanisme est la principale source d'OH durant la nuit en absence de la lumière. L'ozone est un oxydant nocturne mais aussi diurne.

– **Oxydation nocturne par le radical NO<sub>3</sub>**

Le radical NO<sub>3</sub> se forme par réaction de NO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> et il est rapidement photolysé pendant le jour. Pendant la nuit, il entraîne une oxydation des COV notamment des alcènes. Les réactions des COV avec NO<sub>3</sub> ne sont importantes que lorsque les concentrations de l'ozone sont assez élevés pour réduire la proportion de NO par rapport à NO<sub>2</sub> (Delmas et al., 2005). L'oxydation des COV par NO<sub>3</sub> débute comme pour la réaction avec le radical OH, soit par l'abstraction d'un atome d'hydrogène (pour les alcanes) , soit par addition sur la double liaison pour les alcènes avec dans les deux cas la formation de HNO<sub>3</sub> (Delmas et al., 2005) :



Lorsque les concentrations du radical NO<sub>3</sub> augmentent, les concentrations de NO diminuent et sont faibles, donc la réaction R1.18 est remplacée par la réaction de RO<sub>2</sub> avec NO<sub>3</sub>, ce qui permet d'obtenir un cycle réactionnel permettant la production nocturne de radicaux HO<sub>x</sub>.

– **Les COV : précurseurs de l'AOS**

Quant aux aérosols secondaires, ils résultent de la conversion d'un gaz atmosphérique en particule par condensation ou nucléation (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). En effet, l'oxydation des COV primaires par les principaux oxydants OH, NO<sub>3</sub> et O<sub>3</sub> peut conduire à la formation des COV semi-volatils. Ces composés ont une pression de vapeur saturante assez faible pour permettre leur condensation sur les aérosols préexistants et contribuer ainsi à la formation des aérosols organiques secondaires (Delmas et al., 2005; Kroll and Seinfeld, 2008). Le processus dominant qui contrôle la partition de ces espèces entre phase gaz et phase particulaire est un mécanisme d'absorption (Pankow, 1994). On peut définir cette distribution par un équilibre de phase thermodynamique représenté par la loi de Raoult :

$$P_i = \gamma_i x_i P_i^{vap} \quad \text{Équation 8}$$

Où P<sub>i</sub> est la pression de vapeur partielle de l'espèce chimique i en équilibre avec la phase condensée ; P<sub>i</sub><sup>vap</sup> est la pression de vapeur saturante de l'espèce i ; γ<sub>i</sub> et x<sub>i</sub> sont respectivement le coefficient d'activité et la fraction molaire de l'espèce i dans la phase condensée considérée. Plus γ<sub>i</sub> est faible, plus le composé est stable dans la phase liquide et plus il aura d'affinité avec les autres composés qui constituent la phase condensée. A l'inverse, plus γ<sub>i</sub> est élevé, plus le composé est instable et moins il aura d'affinité avec les

autres composés. Lorsque  $\gamma_i$  est inférieur à 1, le composé se stabilise par la présence de certains composés dans le mélange ; et lorsqu'il est supérieur à 1, le composé se déstabilise.

Les aérosols jouent un rôle important sur le changement climatique. En effet, ils peuvent absorber ou diffuser le rayonnement solaire et modifier le bilan radiatif terrestre en ayant ainsi un impact sur le climat. (Delmas et al., 2005; M. Kanakidou et al., 2005). Ils favorisent également la formation des nuages en servant de noyaux de condensation pour les gouttelettes d'eau ; ils permettent aussi d'augmenter leurs temps de vie. Ils ont des impacts sanitaires en provoquant des irritations oculaires, des problèmes respiratoires, un accroissement de la mortalité ainsi qu'une réduction de la visibilité.

## 4.2 Devenir des COV dans l'atmosphère

Une fois que les COV sont émis dans l'atmosphérique, leur devenir est déterminé non seulement par les transformations chimiques et les phénomènes de transport subis par ces derniers, mais aussi par les phénomènes de dépôt qui les caractérisent.

### 4.2.1 Durée de vie des COV

Les COV peuvent réagir avec au moins l'un des trois oxydants atmosphériques majeurs : l'ozone, le radical OH et le radical  $\text{NO}_3$ . Chaque espèce gazeuse a une réactivité propre vis à vis de l'oxydant. Le temps de vie atmosphérique noté  $\tau$  d'une espèce gazeuse dépend de cette capacité à réagir avec les oxydants. Il dépend des conditions physiques environnantes ainsi que des puits de l'espèce (oxydation par les radicaux ou l'ozone, la photolyse, dépôt sec et humide).

$$\tau = \frac{1}{([OH] \times k_{OH} + [O_3] \times k_{O_3} + [NO_3] \times k_{NO_3} + k_{photolyse})} \quad \text{Équation 9}$$

où  $k_{OH}$ ,  $k_{O_3}$  et  $k_{NO_3}$  sont les constantes cinétiques de la réaction d'oxydation de l'espèce considérée vis-à-vis du radical OH, de l'ozone et du radical  $\text{NO}_3$ . Elles sont exprimées en  $\text{molécules.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ .  $k_{photolyse}$  est la constante de photolyse exprimée en  $\text{s}^{-1}$ .

Le temps de vie d'une espèce chimique est un paramètre clé pour la détermination de son impact à échelle locale, régionale ou globale. Les espèces les plus réactives auront plutôt un impact local même si leurs produits d'oxydation peuvent avoir un temps de vie plus long. Les espèces à plus longue durée de vie (les moins réactives) quant à elles seront transportées à grande distance loin des sources d'émissions en peuvent avoir un impact planétaire. En s'appuyant sur ces bases, on peut dire que l'échelle de la pollution photochimique créée par l'ozone troposphérique, ainsi que les  $\text{NO}_x$ , est continentale due à leur temps de vie modéré (quelques jours).

La durée de vie des COV est liée aux constantes cinétiques de leurs réactions avec le radical OH car ce dernier est la principale voie de dégradation des COV dans l'atmosphère (Atkinson et al., 2008). Les COV ont un temps de vie de l'ordre de quelques heures (isoprène) à des dizaines de jours (voir Tableau I.3).

## 4.2.2 Métriques de réactivité pour appréhender le devenir des COV

### 4.2.2.1 Potentiel de formation des AOS

Le potentiel de formation des AOS noté Y est la capacité d'un COV à former de l'AOS (Pandis et al., 1992). C'est la quantité de COV précurseur (d'AOS) qui est convertie en AOS selon l'équation 10 :

$$Y = \frac{M_0}{\Delta COV} \quad \text{Équation 10}$$

où  $M_0$  représente la concentration totale d'AOS produits ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et  $\Delta COV$  la concentration de COV précurseur ayant réagi. Ce dernier peut être exprimé en ppm ou en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Y s'exprime soit en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppm}^{-1}$  soit en pourcentage. En multipliant Y par la quantité de COV précurseurs ayant réagi, on obtient la masse d'AOS formé par ce précurseur.

**Tableau I.3:** Temps de vie de quelques espèces chimiques étudiés dans ce manuscrit (Atkinson, 2000; Atkinson and Arey, 2003).

COV / puits	OH <sup>a</sup>	O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>c</sup>	Photolyse
N-butane	4.7 j	> 4.5 ans	2.8 ans	
N-pentane	1.5 j			
N-hexane	1.1 j			
N-heptane	0.9 j			
N-octane	1.3 j	>4.5 ans	240 j	
1,3-butadiène	2.1 h			
1-pentène	4.4 h			
Isoprène	1.4 h	1.3 j	1.6 h	
Benzène	9.5 j	> 4.5 ans	> 4.2 ans	
Toluène	1.9 j	> 4.5 ans	1.8 ans	
Éthylbenzène	19.8 j			
M-xylène	5.9 h	> 4.5 ans	200 j	
O-xylène	10.2 h			
1,2,3-triméthylbenzène	4.2 h	> 4.5 ans	24 j	
1,2,4-triméthylbenzène	4.3 h	> 4.5 ans	26 j	
1,3,5-triméthylbenzène	2.4 h	> 4.5 ans		

Méthanol	12 j	> 4.5 ans	2 ans	
Acétaldéhyde	8.8 h	> 4.5 ans	17 j	6 j
Acétone	68 j	> 4.5 ans	> 8 ans	129 j
Formaldéhyde	1.2 j	> 4.5 ans	80 j	4 h
Méthacroléine (MACR)	4.8 h	15 j	28 j	1 j
Méthylvinyl cétone (MVK)	6.9 h	3.4 j	> 2.1 ans	2 j
Méthyl Ethyl Cétone (MEK)	10 j			
Camphène	2.6 h	18 j	1.7 h	
Limonène	49 min	2 h	5 min	
$\alpha$ -Pinène	2.6 h	4.6 h	11 min	
$\beta$ -pinène	1.8 h	1.1 j	27 min	
$\alpha$ -terpinène	23 min	1 min	0.5 min	

a. Concentration moyenne diurne en OH sur 12 h =  $2.10^6$  molécule.cm<sup>-3</sup> b. Concentration moyenne journalière en O<sub>3</sub> =  $7.10^{11}$  molécule.cm<sup>-3</sup> c. Concentration moyenne nocturne (sur 12 h) en NO<sub>3</sub> =  $5.10^8$  molécule.cm<sup>-3</sup>

#### 4.2.2.2 Réactivité des COV

##### - Potentiel de formation de l'ozone

Le Potentiel de Création de l'Ozone Photochimique (PCOP) permet de quantifier la capacité d'un COV à produire de l'ozone troposphérique. Il a été développé par (Derwent et al., 1998). PCOP caractérise la modification de la production d'ozone photochimique lorsque l'émission d'un COV considéré est modifiée. Pour le déterminer, le modèle chimique MCM (Master Chemical Mechanism) a été utilisé pour stimuler des épisodes de forte production d'ozone au Nord de l'Europe et aux Etats unis dans des environnements urbains. Le calcul consiste à ajouter successivement un COV à une situation de référence fixée et à attribuer la variation des évolutions de l'ozone obtenue à ce COV. L'éthylène est pris comme le COV référent et la valeur de son POCP est de 100.

$$PCOP_i = 100 \times \frac{I_{cov_i}}{I_{éthylène}} \quad \text{Équation 11}$$

où  $I_{COV_i}$  est l'incrément d'ozone avec un  $COV_i$  et  $I_{éthylène}$  est l'incrément d'ozone avec l'éthylène.

Une autre échelle de réactivité des COV vis-à-vis de la formation de l'ozone est utilisée : Le MIR (Maximum Incremental Reactivity) développée par Carter (1994). Dans cette approche, les conditions les plus favorables à l'observation du maximum de réactivité pour chaque COV sont représentées après la mise en place d'une très grande variété de

scenarios de pollution. Contrairement au PCOP, la référence est un mélange de gaz organiques réactifs et non un composé individuel. La méthode MIR s'exprime comme suit :

$$MIR = \frac{\text{quantité d'ozone formée}}{\text{quantité de COV ajoutée}} \quad \text{Équation 12}$$

Le Tableau I.4 donne les valeurs des PCOP ainsi que des MIR pour quelques familles de COV. On voit une grande différence de réactivité entre les COV ainsi qu'entre les familles de composés. Les alcènes sont les plus réactifs avec une valeur de PCOP compris entre 70 et 173. L'isoprène et le trans-2-butène sont les COV qui produisent le plus d'ozone avec un PCOP égale à 173. Ils sont suivis par les composés aromatiques à 9 atomes de carbones puis par la méthacroléine qui est un produit d'oxydation de l'isoprène. Le benzène a la plus faible contribution à la production d'ozone en termes de PCOP suivie par les alcanes. En termes de MIR, les mêmes grandes familles de composés dominant même si la dominance diffère légèrement par COV individuel.

**Tableau I.4:** Réactivités PCOP et MIR des quelques familles de COV (Carter, 2008; Derwent et al., 2010).

Familles	COV	PCOP	MIR
Alcanes	Éthane	3	0.26
	Propane	9	0.46
	N-butane	18	1.08
	Isobutane	20	1.18
	N-pentane	22	1.22
	Isopentane	21	0.88
	N-hexane	20	1.14
	2-methylpentane	26	1.4
	N-heptane	15	0.97
	Octane	13	0.8
	Nonane	11	0.68
	Décane	12	0.59
	Undécane	12	0.52
	Dodécane	12	0.47
Cyclohexane	20	1.14	
Alcènes	Éthylène	100	8.88
	1-butène	108	9.57
	Trans-2-butène	173	15.2
	1-pentene	89	7.07

	<b>Isoprène</b>	173	10.48
	<b>1,3-butadiène</b>	120	12.45
	<b><math>\alpha</math>-pinène</b>	109	4.49
	<b><math>\beta</math>-pinène</b>	70	3.43
<b>Alcynes</b>	<b>Acétylène</b>	4	0.95
	<b>Propyne</b>	101	6.67
<b>Aromatiques</b>	<b>Benzène</b>	1	0.69
	<b>Toluène</b>	33	3.93
	<b>O-xylène</b>	79	7.58
	<b>M-xylène</b>	94	9.73
	<b>P-xylène</b>	74	5.78
	<b>Éthylbenzène</b>	36	2.96
	<b>1,2,3-triméthylbenzène</b>	125	11.94
	<b>1,2,4-triméthylbenzène</b>	137	8.83
<b>COVO</b>	<b>1,3,5-triméthylbenzène</b>	141	11.75
	<b>Méthanol</b>	8	0.66
	<b>Acétaldéhyde</b>	69	6.46
	<b>Acétone</b>	4	0.35
	<b>Méthacroléine (MACR)</b>	136	5.96
	<b>Méthylvinylcétone (MEK)</b>	18	1.45
	<b>Formaldéhyde</b>	78	9.59

Au vu des impacts la fois sur l'ozone mais aussi la formation de l'AOS, il est primordial de bien identifier et quantifier les sources primaires des COV.

### 4.3 Sources primaires des COV

Les sources des COV sont tout aussi nombreuses que variées. Comme nous l'avions déjà mentionné dans les sections précédentes, les sources des COV peuvent être anthropiques ou naturelles. Il existe également une autre grande catégorie de source qui, bien que d'origine naturelle soit largement influencée par les activités humaines : les feux de biomasse. Ces derniers sont importants et sont responsables de 55 % des émissions anthropiques à l'échelle globale (Delmas et al., 2005 ; Karl et al., 2007).

#### 4.3.1 Sources anthropiques

Les émissions globales des COV d'origine anthropique sont estimées à 142 Tg.an<sup>-1</sup> (Goldstein and Galbally, 2007). Les activités anthropiques expliquent la majorité des concentrations ambiantes en milieu urbain. Les sources majoritaires anthropiques primaires sont : le transport routier, le secteur résidentiel et le secteur industriel.

### - Le transport routier

Les COV émis par le transport routier peuvent être d'origine mobile (échappement et évaporation de carburant) ou fixe (fuites évaporatoires au sein de la réception, du stockage ou de la distribution des carburants comme les stations-services). Les activités liées aux sources mobiles (trafic automobile) sont liées à deux processus : la combustion incomplète et l'évaporation des essences.

En plus d'émettre du CO et du CO<sub>2</sub>, la combustion peut émettre une fraction non-oxydée comme les alcènes (éthylène, 1,3-butadiène), les alcynes et les aromatiques et une fraction oxydés partiellement comme les composés carbonylés, et des fraction totalement oxydées ou obtenues suite à plusieurs réactions chimiques (Olson et al., 2009 ; Nguyen et al., 2009). La nature des COV émis et la quantité émise dépendent également du type de véhicule utilisé : par exemple les véhicules diesels émettent majoritairement des alcènes tandis que les véhicules à essence émettent majoritairement des alcanes et des composés aromatiques (Delmas et al., 2005). En plus de la composition du carburant, plusieurs autres paramètres entrent en jeu comme la motorisation, la vitesse ou encore la durée du trajet. Les traceurs des émissions automobiles fréquemment utilisés dans la littérature sont l'acétylène et le benzène (Borbon et al., 2003; Hoshi et al., 2008)

Les émissions par évaporation sont quant à elle constituées principalement d'alcanes à 4 et 5 atomes de carbone (butanes (iso/n) et pentanes (iso/n) (Borbon et al., 2002; Passant, 2002) et de composés aromatiques. Selon Borbon et al. (2002), 30% des émissions totales de COV sont liées aux pertes par évaporation de carburant en ville. La composition de ces émissions dépend également d'un certain nombre de paramètres comme la composition initiale du carburant, sa volatilité et de la température ambiante avec pour conséquence des émissions par évaporation plus importantes en été (Wang et al., 2012).

Les émissions par la source trafic sont bien marquées dans les zones urbaines. Elles connaissent une importante variation temporelle avec une évolution diurne typique marquée par des pics d'émissions entre 7h et 10h au cours de la matinée et entre 16h et 18h dans l'après-midi. Ces pics correspondent aux heures de pointes du trafic (Baudic et al., 2016; Borbon et al., 2002; Salameh et al., 2014).

### - Emissions industrielles

Ce secteur regroupe une multitude d'activités diverses comme l'usage des solvants, les industries de papier, agro-alimentaires, matériaux et verres, la chimie ou encore la pétrochimie. La quantité ainsi que la nature des composés dépend du procédé mis en œuvre. La composition des émissions dépendra donc du type d'activité (Passant, 2002).

En France, à l'instar des pays réglementés, les émissions industrielles ont connu une baisse de 60 % entre 1990 et 2015 en France (CITEPA, 2015) dues aux réglementations de plus en plus exigeantes, la technologie visant à utiliser des dispositifs de réductions des émissions des COV, l'utilisation des produits contenant de moins en moins de solvants, etc.

Les variations temporelles de ce secteur dépendent du rythme des activités à différents échelles temporelles : ainsi elles sont maximales la journée et minimales la nuit, plus intenses pendant les jours ouvrés que le weekend end et plus faibles pendant les congés.

### - Les usages domestiques

Le secteur résidentiel regroupe plusieurs sources différentes dont les principales sont le chauffage domestique ou urbain, l'utilisation des solvants domestiques ou tertiaires, Les gaz pour la cuisson. Ces sources ne peuvent être étudiées ou analysés individuellement : elles sont dites surfaciques.

La proportion de COV émis dépend de la nature du chauffage utilisé (Passant, 2002). Tandis que la combustion de la biomasse et du bois émettent de grandes quantités de COV à faible volatilité comme le naphthalène (Passant, 2002), le chauffage au gaz émet quant à lui majoritairement des alcanes légers à forte volatilité. Les émissions liées au chauffage sont aussi dépendante de la saison car elles sont plus marquées en hiver dues à leur utilisation accrue pendant cette période (Airparif, 2016).

Les sources de COV liées aux à l'usage des solvants sont très diverses et de surcroit difficile à appréhender. Alors que les produits d'entretien ménagers émettent majoritairement des alcools (éthanol) et des cétones (acétone), les produits cosmétiques émettent une grande proportion d'éthanol, d'alcanes (n-heptane, n-hexane) et de composés aromatiques (toluène, éthylbenzène, xylènes) (Borbon et al., 2002; Guo et al., 2011). Des travaux récents (McDonald et al., 2018) ont montré que les émissions du secteur résidentiel étaient très largement sous-estimées et qu'une grande part de la diversité des COV, au-delà de ceux cités plus haut, n'était peu voire pas prise en compte, en particulier à l'échelle des villes Nord-Américaines.

### 4.3.2 Sources naturelles

Les sources naturelles des COV sont les océans et la végétation (Guenther, 1995; Broadgate et al., 1997). Les émissions biogéniques représentent 90% des émissions globales des COV et varient entre 760 et 1150 Tg.an<sup>-1</sup> (Guenther, 1995 ; Kesselmeier and Staudt, 1999).

Selon Guenther et al. (1995), l'isoprène et les monoterpènes représentent 60% des émissions biogéniques. Ces derniers sont émis principalement par la végétation (99%) (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Borbon et al. (2002) a montré que l'isoprène pouvait cependant être aussi émis par des sources anthropiques comme le trafic routier expliquant 100 % de sa présence en hiver. Les émissions globales d'isoprène varient entre 503 et 660 Tg.an<sup>-1</sup> (A. Guenther, 1995) et proviennent essentiellement des arbres à feuilles; celles des monoterpènes varient entre 83 et 127 Tg.an<sup>-1</sup> (A. Guenther, 1995) et proviennent essentiellement des arbres résineux et des conifères.

D'autres COV peuvent être émis par la végétation comme les COV oxygénés comme le méthanol, ainsi que les composés carbonylés (formaldéhyde, acétone et les aldéhydes de 6 à 12 atomes de carbone (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Fuentes et al., 2000; Seco et al., 2007). Les émissions biogéniques des COVO sont estimées à 530 Tg.an<sup>-1</sup> (A. Guenther, 1995).

Les émissions biogéniques varient selon les saisons : elles sont importantes en été dues à la photosynthèse qui se trouve à son maximum et moins importantes en hiver. En effet, la nature et la quantité des COV biogéniques émis dépendent de l'intensité du rayonnement solaire, de la température, de l'humidité foliaire, de la nature des espèces végétales et même du stade de maturité des plantes (Owen et al., 2002). Les COV biogéniques sont généralement très réactifs avec des temps de vie courts (quelques heures) (Atkinson, 2000; Atkinson and Arey, 2003) en raison de la présence d'insaturations.

Nous venons de voir que les sources des COV ont des origines diverses et variées. Compte tenu de cette grande diversité de sources d'émission des COV, leur caractérisation et quantification apparaissent comme complexe mais reste pourtant nécessaires et importantes car elles permettront d'instaurer des politiques efficaces de réduction des émissions de ces polluants (Butler et al., 2008; Vautard et al., 2003). La caractérisation d'une source dépend de la connaissance de plusieurs éléments : la connaissance de sa composition chimique et de sa variation spatiale et temporelle. L'un des moyens d'y parvenir est la mise en place des inventaires d'émission.

## 5 Méthodes de détermination des sources d'émission des COV

### 5.1 Les inventaires d'émissions

Les inventaires d'émissions fournissent des informations qualitatives et quantitatives des sources d'émissions et sont utilisés en données d'entrée des modèles déterministes de chimie-transport. Ils estiment la quantité d'un polluant émis pour un émetteur donné, pour une zone géographique, durant une période donnée et sa distribution spatio-temporelle. L'équation fondamentale pour quantifier la plupart des émissions des polluants atmosphériques est exprimée par l'équation 13 :

$$E_{i,s,t} = A_{s,t} \times FE_{i,s} \quad \text{Équation 13}$$

où  $E_{i,s,t}$  est la quantité de polluant  $i$  de la source  $s$  pendant un temps  $t$ .  $A_{s,t}$  représente l'activité de la source  $s$  pendant un temps  $t$  et  $FE_{i,s}$  est le facteur d'émission du polluant  $i$  par la source  $j$ .

La quantité totale d'émission du polluant  $i$  par  $n$  sources différentes est la somme des émissions de chacune des sources selon l'équation 14 :

$$E_{i,t} = \sum_{a=1}^{a=n} E_{i,s,t} \quad \text{Équation 14}$$

La construction d'un inventaire nécessite la prise en compte d'un certain nombre de facteurs notamment, les espèces à étudier, les sources d'émission, la période de référence, la zone d'étude, la résolution spatiale, les facteurs d'émission et les activités des sources. Ces dernières doivent être les plus précises possible afin d'être réalistes.

La répartition spatiale est aussi appelée maillage et dépend de la nature de la source : il existe des sources ponctuelles (cheminées), les sources surfaciques (chauffage résidentiel), les sources linéiques (axes routiers), sources volumiques (émissions diffuses de certaines industries) (Seigneur, 2018).

L'activité d'une source dépend de la nature de la source. Par exemple pour le trafic routier, elle est définie en termes de kilomètres parcourues par le véhicule roulant par unité de temps (véhicules.km.h<sup>-1</sup>), pour les centrales électriques en production d'énergie par unité de temps.

Le facteur d'émission est le socle même de l'inventaire. Il relie l'émission d'un composé à la grandeur de son activité. On peut l'obtenir à travers les mesures directes à la source, un bilan matière sur le processus d'émission ou la simulation du processus afin d'obtenir la spéciation chimique par exemple. Cependant les facteurs d'émissions ont des origines diverses et ne sont pas toujours connus.

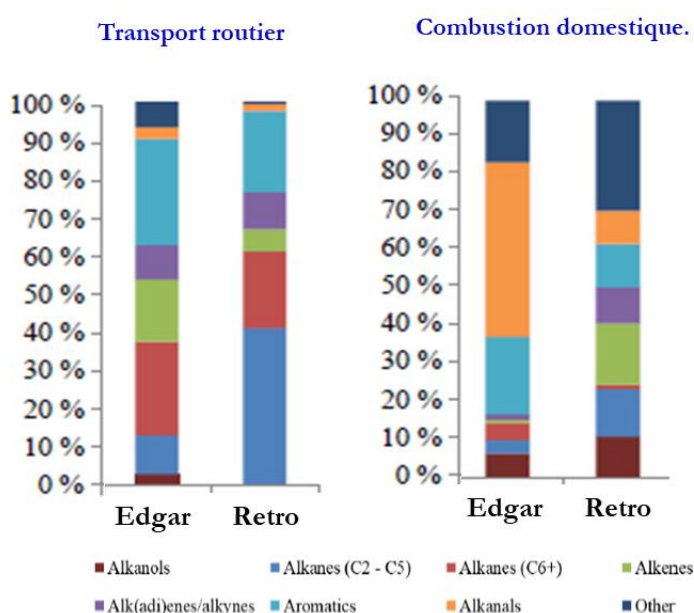
Il existe deux types de méthodes pour le calcul des émissions : les méthodes « bottom-up » et « top down ». Dans la méthode « bottom-up », les émissions sont calculées individuellement sur une échelle spatiale plus fine que celle de l'inventaire avant d'être agrégées pour fournir les informations sur les émissions à une échelle spatiale et temporelle plus importante (François et al., 2005; Zheng et al., 2009). Cette méthode bien que plus fiable et plus réaliste nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de données (Fontelle, 2005). La méthode « top down » réalise un calcul global des émissions à l'échelle régionale ou nationale avant de les désagréger sur de plus fines échelles correspondant aux échelles de l'inventaire d'émission. Cette méthode fournit une vue d'ensemble grossière des sources d'émissions Elle est facile à réaliser et permet d'accéder à une résolution spatiale et temporelle des sources d'émissions plus rapidement. Cependant, elle est accompagnée de très grandes incertitudes (Fontelle, 2005).

### 5.1.1 Prise en compte de la composition des émissions

L'élaboration des inventaires est un travail long et onéreux, exigeant la constitution d'une base de données riche et détaillée. Les facteurs et la composition des émissions (ou spéciation) sont très nombreux et souvent méconnus. La représentation de la spéciation des émissions pour les COV et de leur variabilité spatiale et temporelle est un enjeu majeur compte tenu des réactivités variées de chaque COV. Il correspond au pourcentage massique des COV individuellement présents dans les émissions d'une source donnée. Tandis que

certaines sources ont leur composition bien renseignée comme le transport routier, d'autres le sont moins comme les sources résidentielles ou rares (sources industrielles). Plusieurs études ont établi des profils de sources dans plusieurs régions du monde : aux Etats-Unis (EPA SPECIATE Database), en Australie (Duffy et al., 1999), au Royaume uni (Passant, 2002), en Chine (Liu et al., 2008), au Liban (Salameh et al., 2014), en France (Baudic et al., 2016). Cependant, les profils de sources sont très variables d'une région à une autre car plusieurs paramètres doivent être pris en compte comme la nature des carburants ou la réglementation des véhicules dans le cas du secteur transport routier par exemple. De nombreuses études ont aussi trouvé de la disparité entre les profils de sources dans différents régions du monde soulignant ainsi la nécessité d'établir des profils de sources localement (Na et al., 2004; Zheng et al., 2013).

A titre d'exemple, la Figure I.11 extraite des travaux de Huang et al. (2017) compare la spéciation des émissions de COV par deux inventaires de référence globaux : EDGAR (Emissions Database for Global Atmospheric Research) et RETRO (REanalysis of TROpospheric chemical composition) aux Etats Unis pour deux secteurs : le transport routier et la combustion domestique. La composition des émissions diffère d'un inventaire à un autre quel que soit le secteur d'émission, en particulier pour des familles chimiques clé comme les aldéhydes jusqu'à un facteur 4. Par ailleurs, l'utilisation des observations a montré des erreurs importantes sur les inventaires d'une différence de facteurs allant jusqu'à 4 pour les COV à Paris (France) (Borbon et al., 2013) et de trois ordres de grandeurs à Abidjan (Côte d'Ivoire) (Dominutti et al., 2019).



**Figure I.11:** Profil des émissions des principales familles chimiques des COV pour les secteurs du transport routier et de la combustion domestique pour les Etats unis (Huang et al., 2017).

## 5.2 Les approches source-récepteurs : une alternative aux inventaires des émissions

Les modèles source-récepteurs sont de plus en plus utilisés au sein de la communauté scientifique afin d'identifier et de quantifier l'importance relative des sources d'émissions des polluants atmosphériques sur un site de mesure dit récepteur. Ce site récepteur reçoit les différentes masses d'air chargées en polluants émis par des sources à la fois proches mais parfois éloignées. Contrairement aux modèles de chimie-transport, les modèles sources-récepteurs prennent en compte les processus de transformation, de dilution et de transport entre la source et le site récepteur (Hopke, 2003).

### 5.2.1 Principe

L'approche source-récepteur a pour fondement la conservation de la masse entre l'émission et le site récepteur (Hopke, 2003; Viana et al., 2008). Ce bilan de masse est utilisé pour identifier les différentes sources et déterminer les contributions de ces sources. Afin d'appliquer correctement le modèle source-récepteur, il faudrait recueillir un grand nombre d'échantillons ou observations ( $\mathbf{n}$ ) de plusieurs espèces chimiques  $\mathbf{m}$  en un site récepteur. Chaque observation s'écrit comme la somme des contributions de chacune des sources  $p$  identifiées et d'une part non expliquée par le modèle :

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad \text{Équation 15}$$

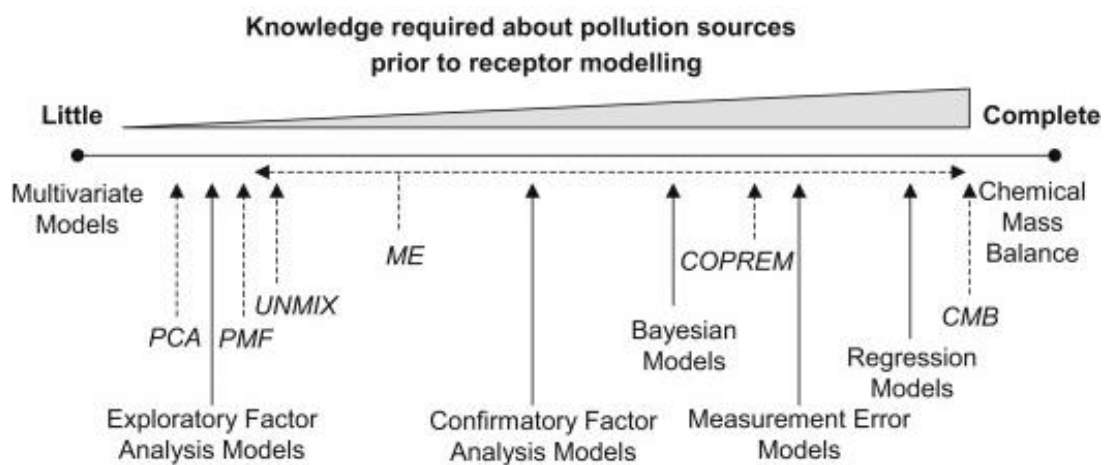
où  $x_{ij}$  est la concentration de l'espèce  $j$  dans l'échantillon  $i$ ,  $f_{kj}$  est la fraction massique de l'espèce  $j$  par la source  $k$ ,  $g_{ik}$  est la contribution de la source  $k$  pour l'échantillon  $i$ ,  $p$  est le nombre de sources ou de facteurs,  $e_{ij}$  est la partie de  $x_{ij}$  qui n'est pas expliquée par le modèle.

Afin que le modèle soit validé, plusieurs contraintes doivent être respectées :

- (i) Le modèle doit être capable d'expliquer les observations : cela se traduit un résidu  $e_{ij}$  tendant vers 0.
- (ii) Les sources doivent obligatoirement avoir une contribution positive ou nulle (mais jamais de contribution négative) :  $g_{ik} \geq 0$
- (iii) Les concentrations des sources doivent obligatoirement être positives :  $f_{kj} \geq 0$
- (iv) La somme des contributions de chaque source doit être inférieure ou égale à la somme totale des observations :  $\sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} \leq x_{ij}$

La Figure I.12 montre les différentes approches sources récepteurs. La différence majeure entre ces différentes approches est la connaissance préalable des sources d'émission des polluants et leurs champs d'applications adéquats (gaz, aérosols, etc.). Par exemple, l'application du modèle PMF (Positive Matrix Factorisation) (Paatero and Tapper, 1994) et de l'ACP (Analyse en Composante Principale-PCA : Principal Component Analysis) (Blifford and Meeker, 1967) et UNMIX seront privilégiées lorsque peu de

connaissances relatives aux sources sont disponibles. Le modèle CMB (Chemical Mass Balance) quant à lui requiert la connaissance des profils de sources en données d'entrée. Ces modèles source-récepteurs ont également d'autres avantages ou limites. Le modèle ACP ne respecte pas la contrainte de non-négativité des sources et est donc susceptible de fournir des résultats négatifs qui n'ont aucun sens physique. Le modèle UNMIX est quant à lui très sensible aux valeurs extrêmes des observations, ce qui peut fortement affecter les résultats de l'analyse. Enfin le modèle PMF a l'avantage de respecter la non-négativité des sources et de leurs contributions et n'est pas affecté par les valeurs extrêmes. Cela fait de lui un outil robuste d'analyse des COV.



**Figure I.12 :** Les différentes approches sources-récepteurs en fonction du degré de connaissance préalable des sources d'émissions. Les modèles statistiques sont représentés par des flèches en pointillés (Viana et al., 2008).

### 5.2.2 Le modèle PMF (Positive Matrix Factorization)

Le modèle PMF est un modèle d'analyse statistique multivarié développé par Paatero et Tapper (1994). Il identifie et caractérise les  $p$  sources des  $m$  espèces (aérosols, COV) observées  $n$  fois. Le principe général du modèle PMF est le suivant : toute matrice  $X$  ( $n \times m$ ) peut être décomposée en un produit vectoriel de deux matrices  $G$  ( $n \times p$ ) et  $F$  ( $p \times m$ ) et une part  $E$  ( $n \times m$ ) non expliquée par le modèle suivant l'équation 16 :

$$X = FG + E \quad \text{Équation 16}$$

La matrice  $F$  représente les émissions de chaque facteur  $p$  pour les espèces  $m$  mesurées. Chaque facteur représente un profil de source qui doit être identifié. La matrice

G présente les contributions de chaque facteur p aux n observations. La résolution de l'équation 16 consiste à minimiser la valeur de Q(E) définie comme suit :

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left( \frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right)^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left( \frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{s_{ij}} \right)^2 \quad \text{Équation 17}$$

où  $s_{ij}$  représente l'incertitude sur la mesure l'espèce i se trouvant dans l'échantillon j,  $e_{ij}$  est la valeur résiduelle. Dans un premier temps, la matrice G est fixée et la minimisation de Q(E) s'effectue par la détermination des éléments de F en utilisant la méthode des moindres carrés. Puis, F est fixé et les éléments de G sont obtenus en minimisant Q(E). Ces deux étapes se poursuivent jusqu'à ce que Q(E) converge.

La méthodologie du model PMF sera discutée en détails dans la partie introduction du chapitre III.

## 6 Conclusion, objectifs et cadre de la thèse

Ce premier chapitre a abordé les différentes facettes de la capacité oxydante atmosphérique qui pilote l'oxydation des composés gazeux traces dans l'atmosphère. Nous avons montré l'importance d'étudier l'ozone troposphérique qui est le principal polluant chimique et le troisième gaz à effet de serre après le méthane et le dioxyde de carbone.

Les niveaux et la variabilité spatiale et temporelle de l'ozone dépendent de sa production chimique, de sa consommation, des phénomènes de transport et de dépôt. L'un des enjeux majeurs des modèles aujourd'hui est notamment la représentation des émissions des COV, ses précurseurs principaux avec les NO<sub>x</sub>, ainsi que la chimie complexe associée à l'oxydation de ces derniers. Les COV ont des impacts bien au-delà de ceux conduisant à la formation de l'ozone : effets nocifs sur la santé des hommes, des animaux, précurseurs de l'aérosol organique secondaire. Bien représenter les émissions de COV fournira les éléments nécessaires pour atténuer leurs nombreux effets sur les êtres vivants, sur la qualité de l'air et sur le climat. La grande variété de leurs sources qui peuvent être anthropiques ou naturelles rend difficile leur quantification. L'un des moyens pour parvenir à les caractériser est l'établissement d'inventaire d'émissions. Une des difficultés des inventaires est d'accéder à la spéciation des émissions en COV. En plus d'être des exercices laborieux et coûteux, les inventaires conduisent à de grandes incertitudes. Les approches sources-récepteurs, à partir des observations en COV, se sont révélées efficaces ces dernières années et sont une alternative pertinente aux inventaires.

Bien quantifier les émissions ne suffit pourtant pas. En effet, il a été montré que la relation entre l'ozone et ses précurseurs gazeux (les COV et les NO<sub>x</sub>) n'est pas linéaire et que la compréhension de cette relation dans son ensemble est nécessaire pour établir des stratégies efficaces de réduction de l'ozone. La crise sanitaire en cours nous en rappelle d'une part toute la complexité. D'autre part, malgré la réduction des émissions des

précurseurs de l'ozone, les niveaux de ce dernier continuent d'augmenter dans certaines régions du globe, notamment dans des régions soumises à une pression anthropique forte comme le bassin de la Méditerranée et l'Afrique de l'Ouest. Ces deux régions du globe sont caractérisées par une urbanisation croissante, favorable aux émissions anthropiques, et un rayonnement solaire intense, favorable à la photochimie. Les phénomènes de pollution atmosphériques à l'ozone et la réactivité des COV associée restent par ailleurs difficile à évaluer à cause du manque cruel de données dans ces régions.

Dans ce contexte, l'objectif de la thèse est de (1) mieux comprendre les sources des émissions des COV précurseurs en région source (2) mieux comprendre leur devenir et celui, plus largement, des photo-oxydants au cours de leur transport à partir des observations collectées au cours de la dernière décennie dans trois régions contrastées du globe : les moyennes latitudes Nord (Paris), le bassin de la Méditerranée et l'Afrique de l'Ouest. Cette thèse s'inscrit dans le cadre de trois programmes internationaux : MEGAPOLI (Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLLution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation; 2009; <http://megapoli.info>) pour Paris, ChArMEx (Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment, 2013) pour le bassin de la Méditerranée et DACCIWA Dynamics Aerosol Chemistry Cloud Interactions in West Africa, 2016) pour l'Afrique de l'Ouest. Ces trois programmes ont eu pour point commun le déploiement de la plateforme de mesure aéroportée française à bord de l'ATR-42 au cours des étés 2009, 2013 et 2016.

Pour répondre à ces deux objectifs, nous nous sommes appuyées sur l'analyse des données d'observations de surface et aéroportées par une approche comparée. Le manuscrit se décline pour la suite en trois volets avec des résultats présentés sous forme d'articles.

- Dans un premier volet (chapitre II), les dispositifs de mesure déployés et le cadre des campagnes sont présentés.
- Dans un second volet (chapitre III), les résultats de l'évaluation des émissions des COV précurseurs dans la mégapole d'Istanbul, en Méditerranée orientale, sont rapportés. Ces résultats font l'objet d'un article publié dans le journal *Atmospheric Chemistry and Physics* *Composition and variability of gaseous organic pollution in the port megacity of Istanbul : source attribution, emission ratios, and inventory evaluation*.
- Dans un troisième et dernier volet (chapitre IV), les résultats de l'analyse comparée de la photochimie au sein des panaches de pollution au travers d'une part du système Ozone-NO<sub>y</sub> et, d'autre part, de la réactivité des COV sont exposés. Ce troisième volet se décline sous la forme de deux articles qui seront prochainement soumis :
  - *A comparative study of O<sub>3</sub>-NO-NO<sub>2</sub> photochemistry in polluted plumes: insights from the MEGAPOLI (Paris), ChArMEx/SAFMED (West Mediterranean) and DACCIWA (South West Africa) aircraft campaigns* et
  - *Composition, sources, and reactivity of Volatile Organic Compounds (VOC) in polluted plumes from the airborne PTRMS: insights from the MEGAPOLI (Paris),*

*ChARMEx (West Mediterranean) and DACCIWA (South West Africa) aircraft experiments.*

Le manuscrit se termine par une conclusion générale et des perspectives.



**Chapitre II:**  
**Méthodes de mesure**  
**Cadre programmatique**



Ce deuxième chapitre présente les dispositifs de mesure ayant permis la collecte des observations utilisées dans ces travaux de thèse, principalement pour la mesure des composés gazeux traces, et les différents programmes dans lesquels ces dispositifs ont été déployés : MEGAPOLI, ChArME<sub>x</sub>/SAFMED et DACCIWA. Ces dispositifs de mesure ont été principalement déployés sur la plateforme de mesure aéroportée de l'ATR-42, l'avion de recherche opéré par Safire, le Service des Avions Français Instrumentés pour la Recherche en Environnement.

## **1 Les dispositifs de mesure des gaz traces**

### **1.1 Les grands principes de la mesure des COV**

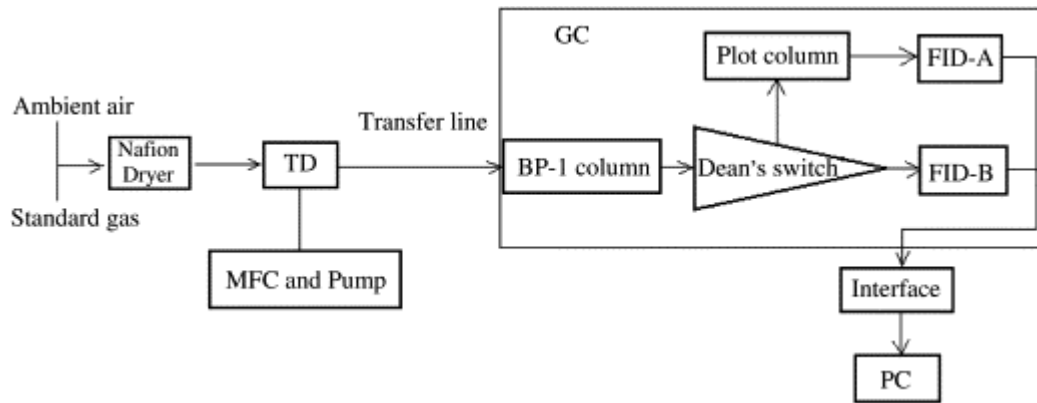
La mesure des COV est souvent complexe compte tenu de leur très grande diversité en termes de familles chimiques, de sources, de réactivité chimique et de rapports de mélange. Par conséquent, il existe plusieurs techniques de mesure, souvent complémentaires, selon la nature des COV et des moyens à disposition. Les méthodes se divisent en deux grandes catégories : les mesures en continu dites « on-line » et les mesures nécessitant le prélèvement des échantillons in situ sur des supports adaptés suivies d'une analyse au laboratoire dites « off-line ».

#### **1.1.1 Mesure « on-line »**

A ce jour, il existe différentes techniques de mesures « on-line », les deux principales étant : la chromatographie en phase gazeuse (CPG) (James and Martin, 1952) et par spectrométrie de masse à transfert de protons (PTR-MS) (Hansel et al., 1995; Badjagbo et al., 2007).

##### **1.1.1.1 Mesure on-line par CPG**

La mesure par chromatographie en phase gazeuse (CPG) permet la séparation des différents COV en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire de la colonne chromatographique. La chaîne d'analyse comprend généralement 3 étapes (cf. Figure II.1) qui sont : (i) l'échantillonnage au moyen d'un pré-concentrateur qui sert à piéger les COV ; (ii) l'injection et le passage de l'échantillon dans la colonne après désorption thermique permettant la séparation des composés étudiés; (iii) l'identification et la quantification des COV grâce au détecteur placé au bout de la chaîne chromatographique. Le détecteur peut être à ionisation de Flamme (FID), à spectrométrie de masse (MS) ou encore à Photo-Ionisation (PID).



**Figure II.1:** Exemple de chaîne d'analyse par chromatographie en phase gazeuse avec une double colonne (on-line). TD : Thermo-désorption, MFC : régulateur de débit massique, GC: Chromatographie en phase gazeuse, FID : Flame ionization detector) (source : (Qin et al., 2007)

Ce dispositif permet la mesure des concentrations des COV avec des limites de détection faibles (5 à 10 ppt) ainsi que la séparation des composés avec une détection spécifique contrairement au PTRMS. Cela le rend parfaitement adapté pour les études en milieu rural de fond, urbain ou industriel (Badol et al., 2004).

La CPG permet la mesure d'un large spectre de COV depuis les hydrocarbonés aux composés les plus polaires. Cependant, l'analyse chromatographique en phase gazeuse est longtemps restée incompatible avec la présence de l'eau dans les échantillons qui pouvait entraîner la formation de bouchons de glace dans le piège dû au système de refroidissement (Ras et al., 2009). Pour pallier ce problème, des systèmes de séchage (i.e. membrane Nafion) ont été utilisés. Cependant, ces derniers entraînaient la perte des composés oxygénés. Des avancées récentes (nouveaux adsorbants, meilleure optimisation des systèmes de séchage) permettent de nos jours, la mesure des COV oxygénés sans aucune perte (Roukos et al., 2009).

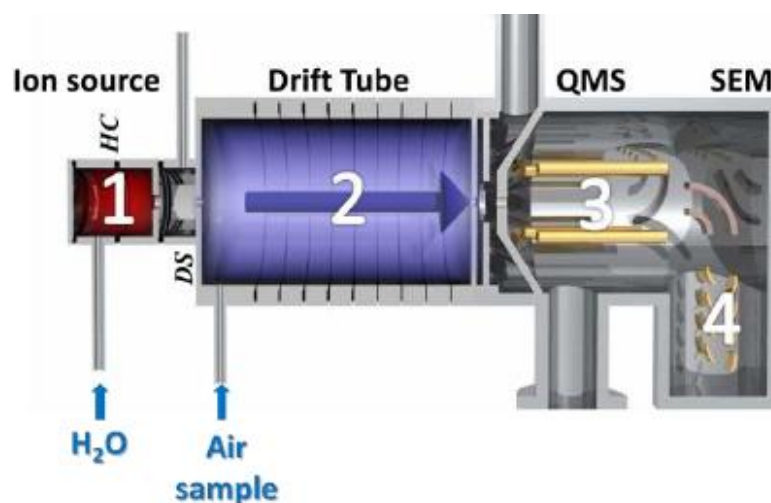
Cependant, cette technique de mesure peut souvent s'avérer volumineuse (donc peu transportable), coûteuse et contraignante. De plus, elle nécessite l'usage de gaz (air zéro, hélium dihydrogène) souvent contenus dans des bouteilles comprimées dont la sécurité peut être problématique. Toutefois, elle est mise en place dans plusieurs études en raison de sa sensibilité, de sa spécificité et de sa robustesse ( Borbon et al., 2002; Gaimoz et al., 2011; Ait-Helal et al., 2014; Salameh et al., 2014; Baudic et al., 2016). En parallèle, cela a conduit au développement de systèmes de CPG commerciaux comme ceux de la société Chromatotech décrits dans (Gaimoz et al., 2011) avec un déploiement plus flexible et qui ont été déployés pendant la campagne TRANSEMED à Istanbul (cf. chapitre III).

### 1.1.1.2 Mesure on-line par PTR-MS

Le PTR-MS (Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry) (Lindinger et al., 1998a, 1998b) est un instrument analytique sensible (10-100 ppt) à haute résolution temporelle (de la minute à la seconde) qui permet la quantification en temps réel d'un très grand nombre

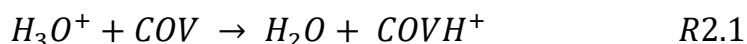
de COV dans l'air. Il a été développé par Lindinger en 1997 et commercialisé ensuite par la société IONICON Analytik (Innsbruck, Autriche). C'est un spectromètre de masse dont le principe repose sur l'ionisation chimique des composés d'intérêt. L'instrument comprend quatre parties principales (Figure II.2) :

1. Une source d'ions permettant la formation des protons  $H_3O^+$
2. Une chambre réactionnelle (drift tube) dans laquelle a lieu la réaction d'ionisation des COV
3. Un quadripôle (Quadripole Mass Spectrometer (QMS)) qui permet de séparer les COV en fonction de leurs masses molaires
4. Un détecteur multiplicateur d'électrons (Secondary Electron Multiplier (SEM)) qui convertit le signal ionique en signal électrique.



**Figure II.2:** Représentation schématique du PTR-MS (source : ionicon Analytic)

Dans la source d'ionisation du PTRMS (1), la vapeur d'eau injectée génère à travers une décharge électrique des ions  $H_3O^+$ . Cependant, d'autres ions secondaires ou impuretés peuvent également être formés (clusters d'eau de premier ou second ordre). Puis les ions  $H_3O^+$  sont dirigés dans la chambre réactionnelle dans laquelle ils réagissent avec les COV à analyser à la suite d'une seconde décharge électrique (2). Seuls les COV ayant une affinité protonique supérieure à celle de l'eau peuvent réagir avec  $H_3O^+$  suivant la réaction R2.1 :



Les molécules protonées sont ensuite extraites via une pompe turbo-moléculaire, puis injectées dans le quadripôle (3) dans lequel les COV sont séparés en fonction de leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ). Elles sont ensuite analysées après leur séparation par un détecteur SEM (4).

Le PTRMS permet de détecter les traces de COV avec un temps de réponse très court de l'ordre de la seconde. Son temps de mesure rapide le rend adapté à la mesure aéroportée. Cependant, malgré la performance de cet appareil en air sec, il peut montrer des interférences avec l'humidité en rendant la mesure des composés ayant une affinité protonique proche de l'eau très difficile (i.e. formaldéhyde). Puisque le PTRMS permet d'analyser et de quantifier les COV à travers leur masse moléculaire +1, il ne peut donc pas dissocier les isomères ainsi que les COV ayant la même masse. Par conséquent, plusieurs composés peuvent interférer sur une même masse. Pour pallier ce problème, le couplage GC-PTR-MS est utilisé pour identifier les isotopes (Warneke et al., 2003). Le PTRMS a été utilisé dans plusieurs études partout dans le monde (Baudic et al., 2016; Borbon et al., 2013; Gaimoz et al., 2011).

### 1.1.2 Mesure « off-line »

Les techniques off-line reposent sur le prélèvement des échantillons sur différents supports avant leur analyse au laboratoire. Différentes techniques et différents supports peuvent être utilisés pour le prélèvement des échantillons.

#### 1.1.2.1 Méthodes de prélèvement

L'échantillonnage peut se faire dans les conteneurs métalliques comme les canisters, des ampoules en verres, ou des sacs en Téflon. Ces techniques ont l'avantage de pouvoir conserver l'ensemble des composés échantillonnés mais nécessite que les teneurs de ces composés soient suffisamment élevés afin d'être détecté ultérieurement. L'échantillonnage peut également se faire par préconcentration. Cette technique permet la mesure des composés à l'état de trace (5 ppt).

Deux méthodes de pré-concentration des COV, basées sur des modes de piégeage différents, sont couramment utilisées :

- **L'absorption dans un solvant par barbotage (Farmer et al., 1982)**

Cette technique consiste à faire barboter l'atmosphère à analyser dans une série de solutions. Elle ne conduit cependant qu'à une récupération souvent partielle des composés dissous. De plus, sa mise en œuvre se prête mal à une utilisation dans des conditions difficiles (campagnes de mesures sur le terrain, par exemple).

- **L'adsorption sur un support solide (West et al., 1958)**

Cette technique est souvent utilisée pour l'échantillonnage des COV à l'état de trace dans des atmosphères de types différents. Sa mise en œuvre est simple et présente un moindre coût. Le principe de cette méthode est le suivant : le volume d'air à analyser est aspiré au moyen d'une pompe au travers d'une cartouche en verre ou en acier remplie d'adsorbant. Le piégeage des molécules sur le support solide met alors en jeu des

phénomènes d'adsorption soit physique (physisorption), les forces attractives étant celles de Van der Waals ; soit chimique (chimisorption), les forces attractives étant alors celles mises en jeu lors d'une réaction chimique. Dans le cas de la physisorption, on a une adsorption non sélective d'autant plus efficace que la température est abaissée, tandis que pour la chimisorption, l'adsorption est sélective. La restitution des composés adsorbés pour l'analyse peut se faire soit par extraction par solvant ou par extraction thermique selon le type d'adsorbant solide utilisé.

Les performances du système (efficacité d'adsorption et de désorption) vont dépendre :

- De la nature et des propriétés physico-chimiques des composés étudiés : polarité, polarisabilité, volatilité, fonctionnalité, point d'ébullition,
- De la nature et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant : polarité, fonctionnalité, porosité, surface spécifique, granulométrie, inertie chimique,
- De la température et de l'humidité relative du milieu,
- Des conditions de prélèvements (débit et durée, concentration des composés).

Il existe plusieurs types d'adsorbants solides spécifiques pour une catégorie de composés : noirs de carbone graphités (Carbotrap, Carbopack), adsorbants non poreux, et les polymères carbonés en forme de tamis moléculaires (Carbosieve, Carboxen, Carbosphère, Ambersorb). Un adsorbant est idéal lorsqu'il est capable de piéger efficacement les composés ciblés en tenant compte des caractéristiques du milieu (concentration des composés, humidité, température) ainsi que les libérer lors de la désorption. La nature de l'adsorbant utilisé dépend de la nature des espèces ainsi que les conditions de mesure. Pour la mesure d'une grande variété de composés, il est nécessaire d'utiliser des cartouches avec plusieurs couches successives d'adsorbants avec des capacités différentes (Ras et al., 2009).

La thermodésorption comme l'extraction par solvant sont applicables pour ces supports. Les noirs de carbone graphités conviennent pour le prélèvement d'une large gamme de composés organiques de C2 à C14 dont les composés polaires. Les tamis moléculaires sont essentiellement utilisés pour collecter les composés de petite taille. Ils sont de nature hydrophobe mais ce caractère n'est pas très marqué et ils ont tendance à retenir l'eau. Des cartouches composées de plusieurs de ces adsorbants peuvent également être employées.

Depuis les années 1970, plusieurs polymères ont été élaborés comme support de prélèvement. Certains étaient même utilisés comme phase stationnaire chromatographique. Ces supports sont moins polaires que les adsorbants inorganiques, ils piègent moins facilement l'eau, ce qui permet de prélever des volumes d'air plus importants. Parmi ces polymères, le Tenax est un adsorbant très utilisé. Il présente une stabilité thermique lors de la désorption plus importante que celle des autres phases. De plus, il est hydrophobe et

possède une performance de piégeage satisfaisante pour une gamme étendue d'hydrocarbures.

Le type d'analyse des échantillons dépend de la nature de l'adsorbant et des composés ciblés qui peut être soit une extraction via un solvant suivie d'une analyse par chromatographie gazeuse ou liquide, soit une thermodésorption couplée à analyse en chromatographie gazeuse.

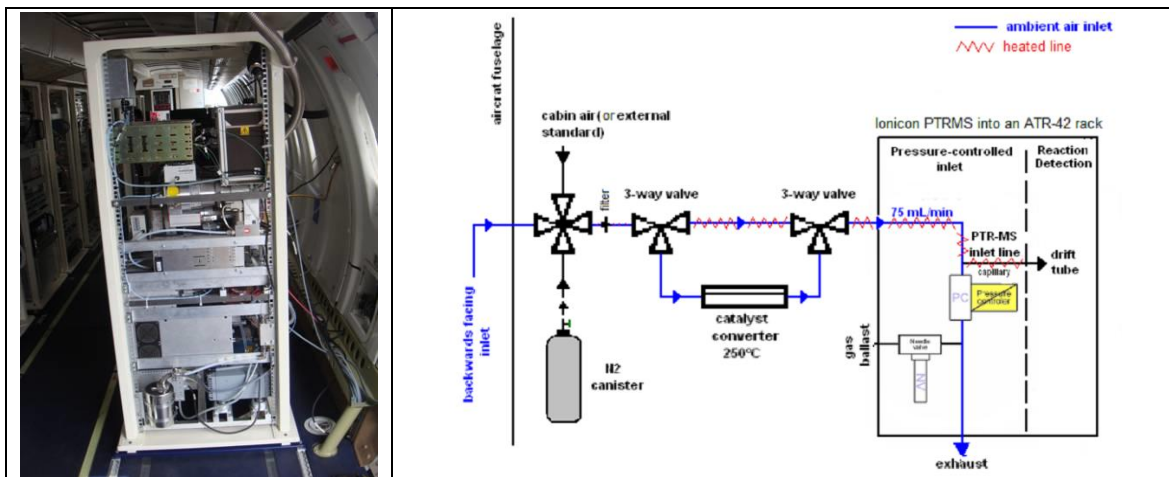
Durant les campagnes sur lesquelles s'appuient ces travaux de thèse, les instruments de mesure déployés pour la mesure des COV ont fait appel à l'ensemble de ces techniques on-line et off-line complémentaires : un PTR-MS haute sensibilité et des GC-FID associés à des prélèvements sur tubes d'adsorbants et des canisters.

## 1.2 La plateforme de mesure aéroportée des composés gazeux traces

Le dispositif de mesure aéroporté à bord de l'ATR 42 a permis de recueillir une grande partie des données utilisées pendant cette thèse. L'ATR-42 était équipé avec des instruments sophistiqués fournis par des partenaires des projets et l'équipe Safire. Ces instruments permettaient entre autres la mesure des COV par PTRMS et par fluorescence UV et la mesure d'autres composés gazeux traces : le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote ( $\text{NO}_y$ ) et l'ozone ( $\text{O}_3$ ). D'autres paramètres météorologiques comme la température, la pression, l'humidité, les vitesses et direction du vent et les paramètres de rayonnement comme la fréquence de photolyse  $J(\text{NO}_2)$  ont également été mesurés. Nous allons ci-après décrire l'instrumentation dédiée à la mesure aéroportée des composés gazeux traces.

### 1.2.1 Le PTR-MS à bord de l'ATR-42 pour la mesure des COV

Au début des années 2010, un PTRMS a été acquis par quatre laboratoires franciliens. L'un de ses laboratoires, le LISA (Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques) a eu en charge l'avionisation de cet instrument en collaboration avec la société Ionicon. Sa mise en œuvre est décrite dans Borbon et al. (2013). Une illustration est proposée dans la Figure II.3.



**Figure II.3:** Le PTR-MS à bord de l'ATR-42 (gauche) et le schéma fluide à bord (droite) extrait de Borbon et al. (2013).

En amont du PTRMS, une ligne d'échantillonnage avec deux vannes multipositions à 3 et 4 voies permet plusieurs modes de mesure dont un mode « air ambiant », un mode « cabine » et un mode « background » ; ce dernier permettant de mesurer le bruit de fond instrumental, grandeur clé, déduite des signaux ambiants pour la quantification des concentrations. Le mode « cabine » permet de mesurer l'air de la cabine. Ce mode est plus particulièrement utilisé au moment du décollage de l'avion : l'air passe alors par le catalyseur chauffé à 250°C. Une des contraintes de la mesure aéroportée est la compensation en pression avec l'altitude. Des tests au laboratoire avaient montré en amont que l'instrument était capable à son débit de 75 mL.min<sup>-1</sup> jusqu'à 600 hPa, valeur seuil compatible avec les vols de couche limite. Un bilan des performances de l'instrument est proposé dans le troisième article (cf. chapitre IV).

Le Tableau II.1 reporte les masses protonées majeures détectées par le PTRMS aéroportée traceurs des processus d'émission primaires et secondaires de nature anthropique et biogénique. Les interférents connus sont également reportés.

**Tableau II.1:** Liste des COV mesurés par le PTR-MS durant les 3 campagnes de mesure MEGAPOLI, SAFMED et DACCIWA.

Masse protonée m/z	COV	Interférences connues (Yuan et al., 2017) en air ambiant
33	Méthanol	
42	Acétonitrile	
45	Acétaldéhyde	
59	Acétone	Propanal
63	Sulfure de diméthyle (DMS)	Acétaldéhyde avec cluster de l'eau
69	Isoprène	Furane, fragments du 2-méthyl-buten-2-ol (MBO) et du cyclohexane
71	Méthacroléine + Méthyl vinyl cétone (MACR+MVK)	Crotonaldéhyde, ISOPOOH
73	Méthyl ethyl ketone (MEK)	Butanal, méthylglyoxal, acide acrylique
79	Benzène	
93	Toluène	
107	C8 aromatiques	Benzaldéhyde
121	C9 aromatiques	Tolualdéhyde dans feux de biomasses
137	Monoterpènes	

### 1.2.2 Les autres instruments de mesure des composés gazeux traces

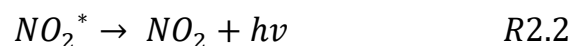
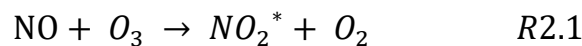
Un récapitulatif des instruments de mesure des composés gazeux traces utilisés lors des campagnes de mesure aéroportées MEGAPOLI, SAFMED et DACCIWA a été reporté dans le Tableau II.2 en incluant le PTRMS décrit plus haut. Parmi ces instruments,

nous avons choisi de décrire l'instrument MONA (Measurement Of Nitrogen on Aircraft) qui a permis la mesure des composés azotés pendant les campagnes MEGAPOLI et SAFMED. C'est un prototype unique développé au LISA avec le soutien de la Division Technique de l'INSU. Pour les autres instruments, les grands principes de leur mesure seront décrits dans le deuxième article.

**Tableau II.2:** Principaux instruments de mesure des composés gazeux d'intérêt utilisés à bord de l'ATR-42 pour les campagnes MEGAPOLI, SAFMED et DACCIWA.

Espèces	Instrument	Résolution	Programmes
<b>Ozone (O<sub>3</sub>)</b>	Mozart (absorption UV- TEI 49 C) (LD : 2 ppbv)	4 s	MEGAPOLI SAFMED
	TE49 i (absorption UV) (LD : 1 ppbv)	1 s	DACCIWA
<b>Monoxyde de carbone (CO)</b>	Mozart (absorption IR)- TEI 48CTL (LD : 10 ppbv)	4 s	MEGAPOLI SAFMED
	Picarro (CRDS) (LD : 1 ppbv)	1s	DACCIWA
<b>Oxydes d'azote NO/NO<sub>2</sub>/NO<sub>y</sub></b>	MONA (O <sub>3</sub> chimiluminescence) (LD : 10 pptv)	30 s	MEGAPOLI SAFMED
	Chemiluminescence TEi42C (LD : 0.5 ppbv)	30s	DACCIWA
<b>(O)VOC</b>	Ionicon (PTR-MS avionisé) (LD<350 ppt)	1 min	MEGAPOLI SAFMED- TRANSEMED DACCIWA
<b>Formaldéhyde (HCHO)</b>	AEROLASER 4021 (Fluorescence UV) (LD : 0.1 ppbv)	5 min	SAFMED DACCIWA

Le système d'asservissement du prélèvement par MONA (Figure II.4) permet à l'instrument de fonctionner sans être affecté par les variations de pressions liées aux variations d'altitudes, ce qui le rend idéal pour les mesures aéroportées. Cet instrument est composé de trois analyseurs commerciaux similaires : CLD780TR (ECO-PHYSICS®) qui sont basés sur la chimiluminescence de l'ozone et permettent de mesurer les concentrations de NO à des niveaux faibles autour du ppt (DL = 10ppt). La chimiluminescence provient de la réaction de NO avec l'O<sub>3</sub> en excès selon le schéma réactionnel suivant :



où \* montre l'état excité.



**Figure II.4:** a) Instrument MONA développé au LISA et avec la DT-INSU. b) MONA à bord de l'ATR-42.

L'air est prélevé par une pompe à vide à un débit de  $9\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  ( $3\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  pour chaque analyseur). Le débit de chaque analyseur est contrôlé par un orifice critique et un système de contrôle de la pression du flux entrant. De plus, un débit de dioxygène ( $\text{O}_2$ ) de  $330\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , utilisant des bouteilles d' $\text{O}_2$  pur (Alphagaz 1), permet la génération d'ozone dans chaque analyseur. Enfin, de l'air purifié (air pompé passant au travers de trois

cartouches contenant de la drierite®, du purafil® et du charbon de bois) est injecté dans le système d'analyse avant le décollage et l'atterrissage pour éviter toute contamination.

Pour la mesure des concentrations de NO<sub>2</sub>, l'air prélevé passe par un convertisseur photolytique (Blue light converter- MetAir®) pour le transformer en NO. Les mesures de NO<sub>y</sub> sont effectuées à l'aide d'une autre ligne d'échantillonnage : celle-ci est chauffée pour éviter toute perte d'acide nitrique. Ensuite, l'air prélevé passe dans un convertisseur en or (tube Inox de 8mm recouvert d'or) chauffé à 200°C avec du dihydrogène (H<sub>2</sub>) comme réactif pour convertir les espèces azotées en NO. Le H<sub>2</sub> est généré à un débit de 0.5mL.min<sup>-1</sup> grâce à un réservoir d'hydrure chauffé.

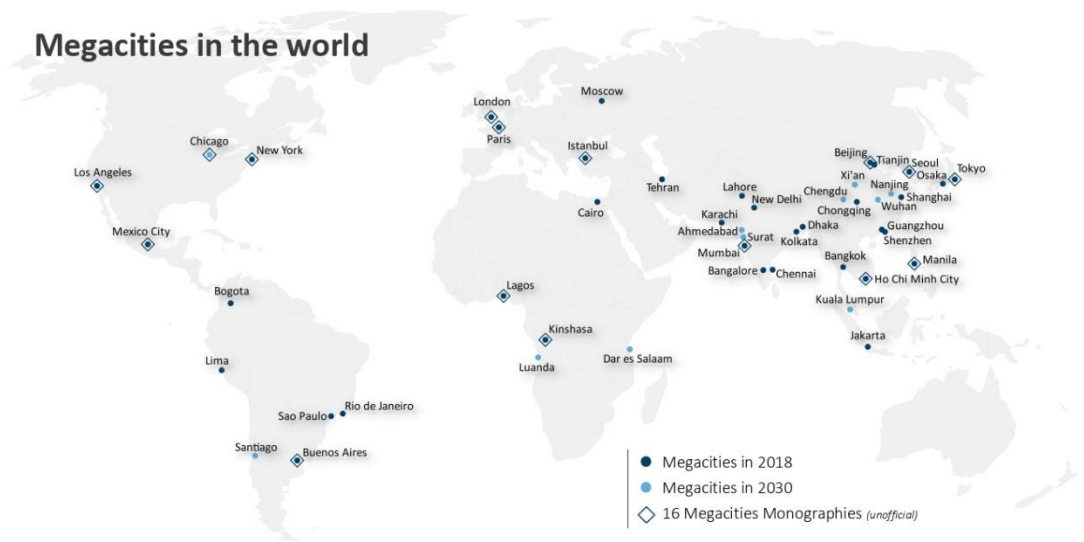
Les calibrations des trois analyseurs sont effectuées avant et après chaque vol en utilisant un mélange standard NO/Air de 8 ppm (Crystal, Air Liquide à ± 2%) et une bouteille d'air propre (Alphagaz 1, air zéro à 99,999% Air Liquide) utilisée pour diluer les concentrations de NO (8 ml.min<sup>-1</sup> pour le NO, et 10 L.min<sup>-1</sup> pour l'air zéro, ce qui conduit à une concentration de NO pour la calibration à 6 ppbv). Le titrage en phase gazeuse (TPG) est utilisé pour calibrer le NO<sub>2</sub>. Le principe du TPG est basé sur la réaction rapide en phase gazeuse entre NO et O<sub>3</sub> qui produit des quantités stœchiométriques de NO<sub>2</sub>. Si les concentrations initiales et finales de NO pour cette réaction sont connues, la concentration résultante de NO<sub>2</sub> peut être déterminée. L'ozone est ajouté à l'excès de NO dans un système de calibration dynamique, et le canal NO de l'analyseur chimiluminescent détecte les changements de concentration en NO. Après l'ajout de l'O<sub>3</sub>, la diminution observée de la concentration de NO est équivalente à la concentration de NO<sub>2</sub> produite. Le NO<sub>2</sub> produit est utilisé pour calibrer les analyseurs NO<sub>2</sub> et NO<sub>y</sub>. L'incertitude de mesure du NO a été estimée à 10% et celle du NO<sub>2</sub> et du NO<sub>y</sub> à 20%.

## 2 Les campagnes de mesure

### 2.1 Le projet MEGAPOLI en région parisienne

#### 2.1.1 Contexte scientifique et objectifs du projet MEGAPOLI

Aux jours d'aujourd'hui, une grande partie de la population mondiale vit dans des villes. Selon un rapport des Nations Unies, 55.3 % de la population mondiale se trouve dans les zones urbaines. Ce chiffre est amené à croître et passera à 60.4 % en 2030 (United Nations, 2018). Selon ce même rapport, 48 villes dans le monde avaient une population de 5 à 10 millions d'habitants en 2018 contre 66 en 2030. En 2018, 33 villes possédaient une population de plus de 10 millions d'habitants et passera à 43 en 2030 (Figure II.5). Ces villes avec une population de plus de 10 millions d'habitants sont connues sous le nom de mégapoles ou mégacités même si aucune définition formelle n'existe jusqu'à ce jour. Actuellement 6.7 % de la population mondiale vit dans ces mégapoles contre 8.8% en 2030.



**Figure II.5:** Mégapoles dans le monde en 2018 et 2030 (Unesco, 2021).

Cette tendance mondiale à l'urbanisation a pour conséquence l'augmentation des émissions anthropiques qui favorise l'émission de composés gazeux et particulaires et entraîne des impacts sanitaires et environnementaux en dégradant la qualité de l'air et le climat à des échelles locales, régionales voire globales. Les mégapoles, en particulier, sont les sièges de fortes émissions de polluants gazeux et particulaires (Baldasano et al., 2003; Molina et al., 2007) pouvant largement dépasser les normes de la qualité de l'air (Baldasano et al., 2003). Une fois émis dans l'atmosphère, ces polluants primaires subissent des transports et des transformations chimiques aboutissant à la formation de polluants secondaires comme l'ozone et les aérosols organiques secondaires (AOS) dans les panaches comme décrit dans le chapitre I (section 4).

Dans ce contexte, le projet MEGAPOLI (Megacities : emissions, urban, regional and global atmospheric pollution and climate effects and integrated tool for assessment and mitigation ; <http://megapoli.info>) a vu le jour en octobre 2008. Ce projet poursuivait trois objectifs principaux :

- **Objectif 1 :** Améliorer les connaissances des impacts des mégapoles sur la qualité de l'air et la composition chimique atmosphérique à des échelles locales, régionales et globales.
- **Objectif 2 :** Quantifier les rétroactions entre les émissions des mégapoles, la qualité de l'air, le climat locale et régionale et le changement climatique globale.
- **Objectif 3 :** Développer et mettre en place des outils de modélisation intégrés améliorés pour évaluer l'impact de la qualité de l'air des mégacités sur la qualité de l'air régionale et globale et sur le climat ; Evaluer et élaborer les stratégies de réductions des émissions.

Mes travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre de l'Objectif 1 qui abordait notamment les deux questions scientifiques (Q) suivantes :

- **Q1**: Comment les mégapoles affectent-elles la qualité de l'air régionale et globale ? Quel est le degré d'influence des polluants majeurs (ozone, matière particulaire, etc.) ?
- **Q2**: Quelles sont les transformations majeures physiques et chimiques subies par les polluants au sein des panaches des mégapoles et lorsqu'ils sont transportés loin de ces derniers ? Quel est le devenir des aérosols et des COV en particulier ?

Pour répondre à ces questions, des campagnes de mesure intensives ont été mises en place pour quantifier les niveaux des aérosols et des polluants gazeux (y compris les précurseurs d'aérosols gazeux) et leur évolution au sein du panache urbain de la mégapole parisienne. Ces campagnes ont combiné des mesures au sol et des mesures aéroportées. L'agglomération parisienne a été choisie pour deux raisons principales : (i) sa population de plus de 11.6 millions d'habitants (20 % de la population française) faisant d'elle l'une des mégapoles les plus peuplées d'Europe (Figure II.5). Elle représente donc une source importante de pollution anthropique. (ii) Elle est entourée de zones rurales et présente donc une situation géographique favorable.

Pour la suite, je me focaliserai sur la campagne aéroportée puisque l'analyse des données a porté exclusivement sur les données aéroportées de l'été 2009.

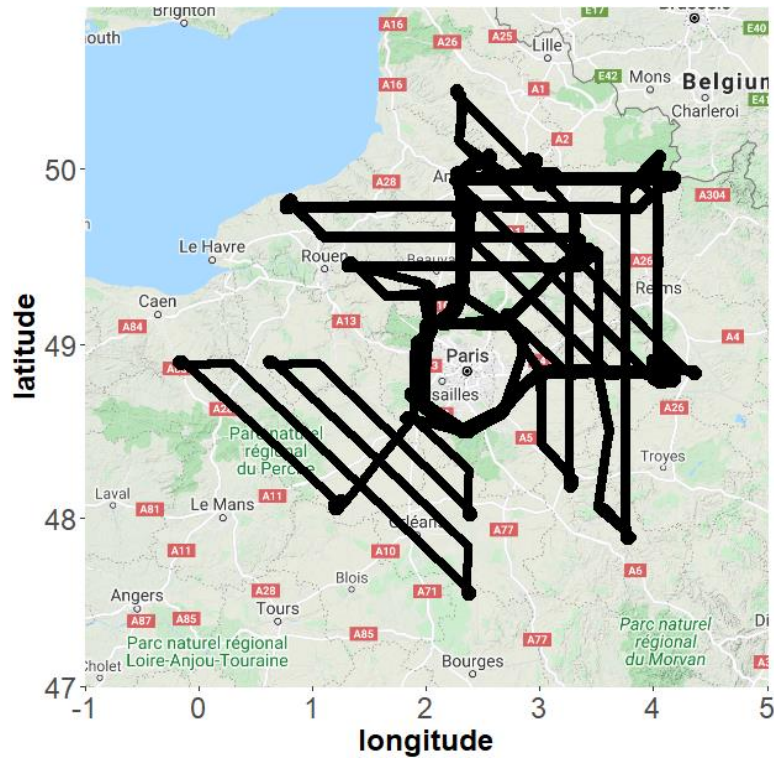
### 2.1.2 Campagne de mesure aéroportée

La campagne de mesure estivale aéroportée du projet a eu lieu du 1<sup>er</sup> au 31 juillet 2009 avec l'ATR-42. Cette campagne était complémentaire d'un large dispositif instrumental au sol sur trois sites de mesure urbain, périurbain et de fond et décrit dans (Ait-Helal et al., 2014; Michoud et al., 2015). L'avion était basé au Nord-Ouest de Paris, à l'aéroport de Cergy-Pontoise.

La campagne de mesure aéroportée de l'été 2009 avait 3 objectifs principaux : (i) : décrire la formation de l'AOS au sein du panache de l'agglomération parisienne, (ii) : dériver les cinétiques de la formation de l'AOS en fonctions de ses précurseurs (COV anthropiques et biogéniques) ainsi que l'évolution de la composition chimique et la formation d'oxydants dans les panaches sous différentes conditions environnementales (météorologie et degré d'oxydation.), (iii) : évaluer l'impact des processus de vieillissement de l'aérosol sur ses propriétés optiques et hygroscopiques.

Afin de répondre aux différents objectifs, des vols d'exploration du panache sous le vent de l'agglomération parisienne ont été réalisés. Les secteurs choisis des vols étaient dictés par l'analyse préalable du régime de vents en place. A l'exception du sondage vertical, les vols étaient effectués dans la couche limite atmosphérique, généralement en dessous de 1000 m (cf. chapitre IV). Chaque vol débutait par un cercle complet à une distance de 50 km du centre de Paris, suivi de plusieurs transects perpendiculaires au déplacement du panache (explorations dites *en peigne*) à distance croissante de la zone urbaine (Freney et al., 2014; Borbon et al., 2013) (Figure II.6). Un sondage vertical était systématiquement réalisé à la fin de chaque vol jusqu'à 3 et 4 km d'altitude. L'autonomie de l'avion étant de 3.5 h

environ, 4 transects ont été réalisés avec une distance maximale de 200 km du centre de Paris. Les vols étaient réalisés en début d'après-midi lorsque les conditions étaient à la fois favorables à la photochimie et au mélange homogène dans la couche limite atmosphérique. Un total de 11 vols dans 4 secteurs différents (ont été réalisés et répartis comme suit : 4 vols dans le secteur Est, 4 vols dans le secteur Nord, 2 vols dans le secteur Nord-Est et un vol dans le secteur Sud-est (Figure II.6).



**Figure II.6:** Trajectoire des vols durant la campagne de mesure aéroportée de l'été 2009 du projet MEGAPOLI.

Le Tableau II.3 fait le bilan des vols aéroportés de l'été 2009 en renseignant les numéros de vol, les périodes de vol, les secteurs de vols ainsi que les niveaux de pollution en ozone. Durant ces vols, les niveaux de pollution de l'ozone variaient de faible (secteur Est) à élevé (Sud-Ouest).

**Tableau II.3:** Horaires de décollage, d'atterrissage de l'avion, zone survolée par l'avion et le Niveau de pollution de l'ozone pendant la campagne de mesure aéroporté MEGAPOLI 2009.

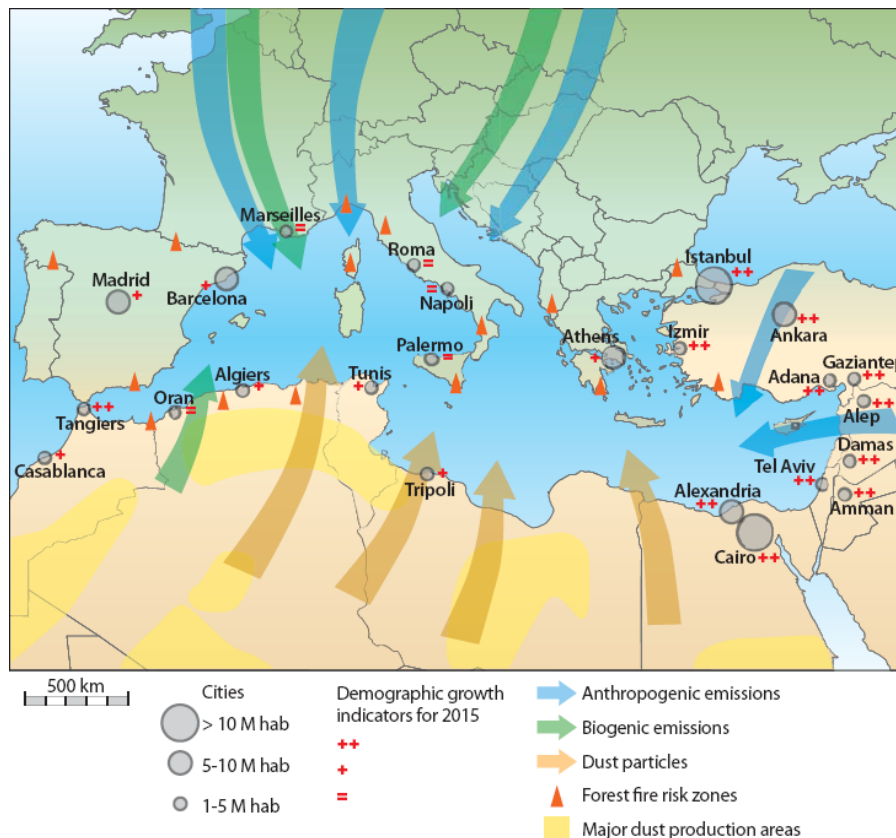
N° vol	Date	Temps de vol	Secteur	Ozone (ppb)
25	01/07/2009	11 : 39 - 15 : 27	Sud-Ouest	73.6 - Très important
26	09/07/2009	11 :22 - 15 : 06	Est	39.7 - Modéré
27	10/07/2009	11 : 08 – 14 : 58	Est	39.3 - Modéré
28	13/07/2009	11 :14 – 15 : 16	Nord	44.3 - Important
29	15/07/2009	11 : 58 – 15 : 39	Nord-Est	40.1 - modéré
30	16/07/2009	11 :58 – 15 : 21	Nord	52.5 - Important
31	20/07/2009	11 :58 – 15 : 41	Est	38.8 - modéré
32	21/07/2009	11 :04 – 14 : 47	Nord	60.1 - Important
33	25/07/2009	16 : 10 – 17 : 13	Est	31.1 - Bas
35	28/07/2009	15 : 00 – 18 : 50	Nord-Est	47.6 - Important
36	29/07/2009	11 : 40 – 15 : 23	Nord	52.5 - Important

## 2.2 Le projet ChArMEx en Méditerranée

### 2.2.1 Contexte et objectifs du projet ChArMEx

Le Bassin de la Méditerranée est une région du globe soumise à de fortes pressions anthropiques et environnementales. En effet, l'air est plus pollué dans le Bassin de la Méditerranée que dans certaines villes d'Europe. Ce bassin est caractérisée par des pics de pollutions gazeuses et particulaires dues non seulement aux activités anthropiques des centaines de millions de riverains mais aussi à l'importation depuis les continents limitrophes (Europe au Nord et l'Afrique au Sud) des émissions biogéniques et continentales (Lelieveld et al., 2002) ou encore des feux très fréquents en période estivale (Majdi et al., 2019). Des travaux récents ont par exemple montré les contributions des émissions depuis la France, l'Italie et l'Europe de l'Est aux concentrations de fond en COV du bassin occidental. Les aérosols désertiques peuvent être par ailleurs transportés du Sahara (Nord de l'Afrique (Pey et al., 2013)). En plus d'être l'émetteur et le récepteur de toutes ces pollutions gazeuses et particulaires, le bassin de la méditerranée est, par son climat, soumis à des conditions de température et d'ensoleillement et une topographie particulière (i.e. collines et chaînes montagneuses) propices au développement de la pollution photochimique et à l'accumulation des polluants (Monks et al., 2009). L'ensemble de ces caractéristiques est schématisé sur la Figure II.7. La région de la méditerranée est reconnue comme très sensible au réchauffement climatique et a été même qualifiée de *hot-spot* par les experts scientifiques qui prédisent un réchauffement et un assèchement plus marquée dans cette région au 21<sup>ème</sup> siècle (Giorgi, 2006; Lelieveld et al., 2014). Enfin, le bassin méditerranéen présente un contraste marqué entre ses parties occidentale et orientale. Avec une croissance démographique considérable, le bassin oriental en particulier est soumis aux impacts du changement climatique et des chaleurs plus accrues que dans les autres régions de la méditerranée. Les niveaux de la qualité de l'air de l'ozone et des aérosols dépassent largement les limites fixés dans cette région (Afif et al., 2009; Kanakidou et al.,

2011; Massoud et al., 2011). Waked et Afif (2012) ont montré que les émissions des NO<sub>x</sub> et CO ont augmenté d'un rapport 1.5 à 2.8 respectivement dans les pays du Bassin de la Méditerranée de l'Est entre 2000 et 2005 due à l'augmentation de l'utilisation des carburants. Deux grandes mégapoles se situent dans le Bassin de la méditerranée : La mégapole d'Istanbul (13.8 d'habitants) et le Caire (16 millions d'habitants). De plus, de grandes incertitudes demeurent sur les émissions anthropiques de polluants gazeux et particulaires dans cette région.



**Figure II.7:** Représentation des sources d'émissions de polluants d'origine anthropiques et naturelles dans le Bassin de la Méditerranée (source : ChArMEx book, chapitre I).

C'est dans ce contexte d'enjeux environnementaux forts et d'un manque de données criant sur cette région du globe que le programme ChArMEx (Chemistry Aerosol Mediterranean Experiment) a vu le jour (Dulac, 2014). Ce programme a eu comme objectif principal de mieux comprendre et évaluer les sources et les processus de transformation et de transport des polluants gazeux et particulaires dans le Bassin de la Méditerranée. Le programme ChArMEx fait partie du méta-programme MISTRAL (Mediterranean Integrated Studies at Regional and local scales). Le projet est divisé en différentes composantes (ou sister project) avec, chacune, des objectifs ciblés. Je m'attacherai à développer par la suite deux d'entre elles sur lesquelles s'appuient mes travaux :

- TRANSEMED (TRANSport, Emissions and Mitigation in the East Mediterranean)
- SAFMED (Secondary Aerosol Formation on the MEDiterranean)

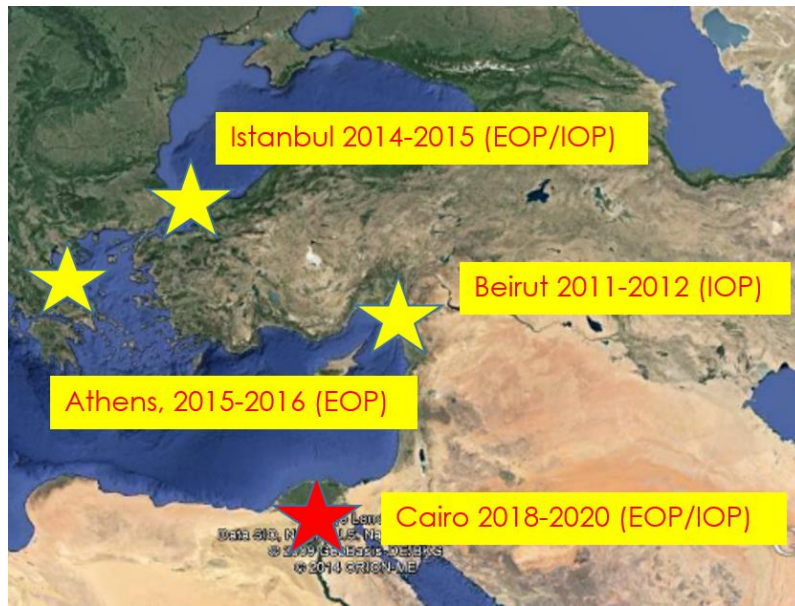
Afin de répondre aux objectifs du programme ChArMEx, de nouveaux observatoires ont été créés (en particulier dans le Bassin de la Méditerranée de l'Ouest) et d'autres déjà mis en place ont été renforcés. Ces observatoires avaient pour but de mieux suivre sur le long terme l'évolution de la composition chimique atmosphérique. En plus de ces observatoires des campagnes de mesures intensives ont été aussi organisés en été (saison de pics de pollution).

## **2.2.2 La composante TRANSEMED**

### **2.2.2.1 Cadre général**

La composante TRANSEMED de ChArMEx, initiée en 2010, a pour objectif d'évaluer l'état de la pollution atmosphérique d'origine organique aux échelles urbaines représentatives des villes du Bassin de la Méditerranée de l'Est à travers : (i) l'évaluation de la composition atmosphérique, l'identification des sources d'émission et l'estimation de leurs contributions aux concentrations observées, (ii) l'évaluation des inventaires d'émission anthropiques. Les zones urbaines ciblées ont été : Beyrouth (Liban) en 2010 et 2011 (Salameh et al., 2017, 2015), Istanbul (Turquie) en 2014 (Thera et al., 2019), Athènes (Grèce) en 2016 (Panopoulou et al., 2018) et le Caire (Egypte) en 2019 (Figure II.8). Il est à noter que l'objectif d'évaluation des inventaires fait par ailleurs écho à l'un des objectifs du projet MEGAPOLI qui interrogeait la fiabilité des inventaires des émissions en Europe et dans le monde.

TRANSEMED repose sur la mise en œuvre de campagnes de mesures intensives (IOP ou Intensive Observation Period) de 2 semaines à 2 mois selon les zones urbaines et extensives (EOP ou Extensive Observation Period) d'une durée de 6 mois à un an sur un site urbain représentatif du mélange des émissions. La campagne EOP au Caire est en cours en raison d'un report liée à la crise sanitaire. Pour compléter les mesures ambiantes, des prélèvements ponctuels pour les COV à proximité de sources sont aussi réalisés. A titre d'exemple, des profils de spéciations de 4 sources majeures à Beyrouth (transport, vaporisation de gazoline, génération d'électricité, sources à usage de solvant) ont été établis par Salameh et al., (2014). Ces profils constituent des contraintes externes utiles à l'interprétation des facteurs du modèle source-récepteur PMF.



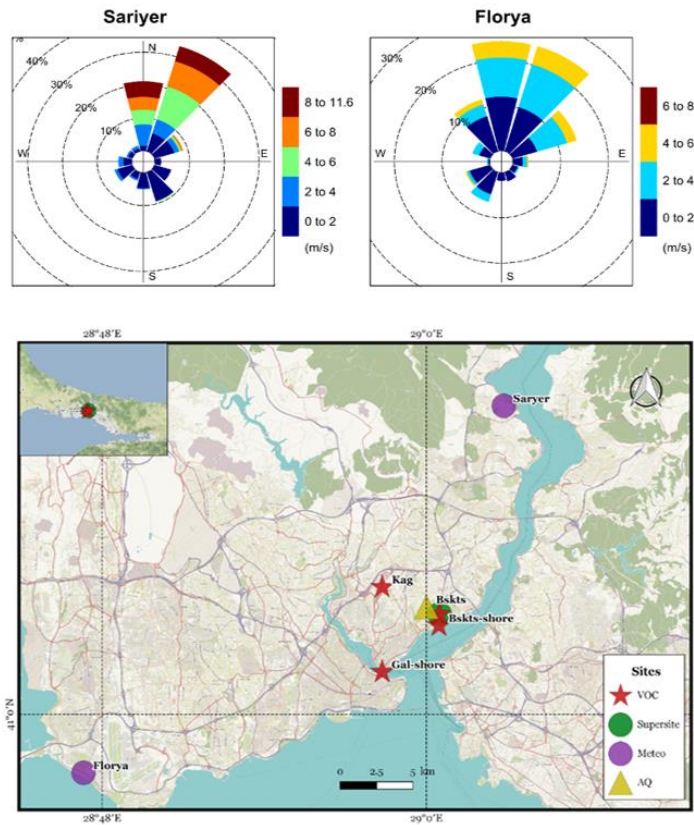
**Figure II.8:** Zones urbaines cibles des campagnes de la composante TRANSEMED dans le bassin oriental. IOP : Intensive Observation Period). EOP : Extensive Observation Period.



**Figure II.9:** Site de mesure (gauche) et prélèvements ponctuels par canister ou cartouche sur un site trafic (haut-droite) et à proximité des couloirs maritimes (bas) dans la mégapole d'Istanbul.

### 2.2.2.2 La campagne TRANSEMED-Istanbul

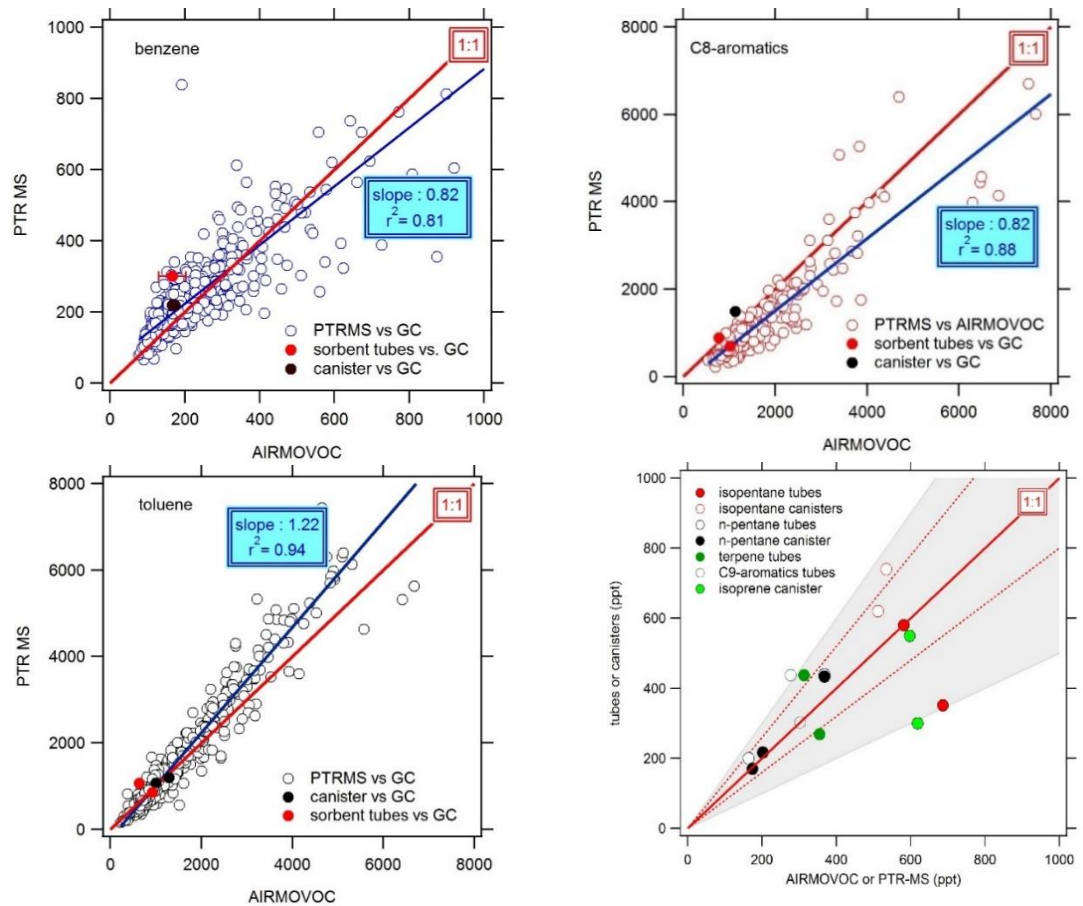
La mégapole d'Istanbul a une population de plus de 15 millions d'habitants. Cette ville connaît une urbanisation et une industrialisation croissante (Markakis et al., 2012). La Mer noire (au nord de la ville) et la Mer de Marmara au Sud de la ville produisent des gradients de chaleur menant à des conditions météorologiques qui jouent un rôle important pour le transport des polluants (İm et al., 2008). La campagne de mesure intensive a eu lieu à Istanbul sur un site urbain dans le quartier de Besiktas du 14 au 30 Septembre 2014 et à proximité des sources d'émissions majeures sur des sites trafic (sur le boulevard de Barbaros ; Bskts), résidentiel (dans le district de Kagithane ; Kag) et off-shore (Bskts-shore). Ces sites sont reportés sur la carte de la Figure II.10. Les stations météorologiques de Saryer au Nord et Florya au Sud sont également reportées ainsi que les roses de vent associées. Une combinaison de mesures en continu des composés gazeux traces sur le site de Besiktas avec une résolution temporelle fine (de quelques minutes à l'heure) a été effectuée. Pour la mesure des COV, un GC-FID (Chromatotech) et un PTRMS (Ionicon) ont été utilisés en continu complétés, à la source, par des prélèvements sur tubes et des canisters. Les mesures ambiantes horaires des principaux photoxydants NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et CO ont également été effectuées. En parallèle, une description détaillée de la composition de la fraction particulaire primaire et secondaire a été réalisée par les équipes turques et libanaises. Parmi les constituants renseignés, on retrouve : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH), le carbone élémentaire et organique, les métaux traces, les ions. Certains marqueurs particuliers ont été utilisés afin de rechercher une signature potentielle des émissions par le trafic maritime.



**Figure II.10:** Sites de mesures pendant TRANSEMED : Besiktas (Bskts), Kagithane (Kag), Galata (Gal), Florya (Flo), and Sariyer (Sar) et roses de vents aux stations de Florya et Sariyer. Creative Commons BY-SA License (OpenStreetMap contributors, 2015).

### 2.2.2.3 Contrôle qualité des données

Les composés mesurés avec les techniques online et offline, notamment les composés aromatiques, l'isoprène, les pentanes et les terpènes ont été utilisés pour vérifier la qualité des résultats sur le supersite les 26 et 29 Septembre 2014. La comparaison est illustrée dans la Figure II.11. La variabilité entre le PTRMS et airmoVOC est cohérente avec un facteur de corrélation  $R^2 > 0.85$ . De plus les différences de concentrations ne dépassent pas  $\pm 22\%$ . La comparaison de airmoVOC avec les pentanes, terpènes et les aromatiques à 9 atomes de carbone collectés par les tubes ou les canisters montre une bonne cohérence ( $\pm 20\%$ ) à quelques exceptions qui ne dépassent pas  $\pm 50\%$ . Finalement, la corrélation entre le PTRMS et airmoVOC était faible pour l'isoprène. En dépit des interférences comme le furanne pour la masse  $m/z$  69 avec le PTRMS (Yuan et al., 2017), la bonne corrélation entre la masse  $m/z$  69 à partir du PTRMS et la température ambiante a été l'une des raisons qui nous ont conduit à utiliser les données de l'isoprène pour le PTRMS.



**Figure II.11:** Comparaison des concentrations mesurées en certains COV aliphatiques et aromatiques par les différents dispositifs instrumentaux déployés pendant la campagne TRANSEMED-Istanbul.

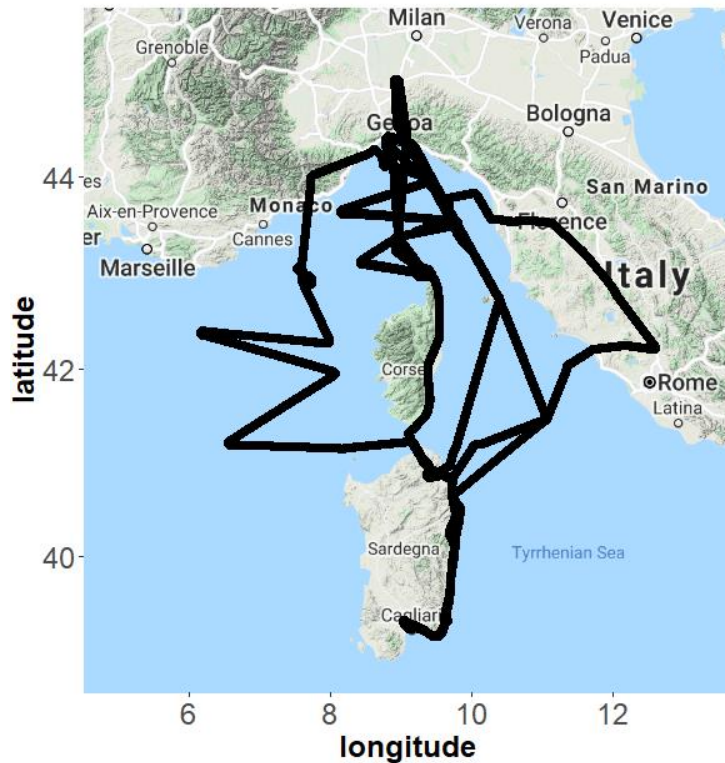
### 2.2.3 La campagne aéroportée SAFMED 2013 de ChArMEx

Le programme SAFMED a eu pour objectif de mieux comprendre et caractériser les concentrations et les propriétés de l'AOS dans le bassin de la Méditerranée de l'Ouest à partir de son observation (Freney et al., 2014; Di Biagio et al., 2015) et de simulations numériques à l'aide de modèles 3D de chimie-transport (Cholakian et al., 2018).

Afin de répondre à ces objectifs, deux campagnes de mesure intensives au sol, au supersite d'Ersa au Cap Corse, et aéroportée ont été organisées pendant la période de juillet à août 2013. Les mesures ont renseigné la composition chimique détaillée de l'aérosol submicronique et d'une grande variété des espèces gazeuses.

La campagne de mesure aéroportée SAFMED s'est déroulée du 24 juillet au 1<sup>er</sup> août 2013. L'ATR-42 était basé à Gênes (Nord-Ouest Italie). La stratégie d'échantillonnage a eu pour but d'échantillonner les panaches de pollution continentaux au-dessus du bassin afin de comprendre les processus d'évolution des polluants au cours de leur transport dans l'atmosphère. La Figure II.12 montre la trajectoire des vols effectués. La durée des vols

variait entre 1 à 3.5 h entre 800 m jusqu'à 4200 m d'altitude. Un total de 6 vols a été effectué. L'avion a survolé un large domaine incluant la mer de Ligurie, la mer Tyrrhénienne, la côte Est et Ouest de la Corse et la Sardaigne. Ces vols ont été effectués pendant la journée au maximum d'intensité du rayonnement solaire afin de favoriser la photochimie. Des sondages verticaux ont également été effectués afin d'identifier les aspects principaux des conditions météorologiques et des aérosols. Les informations sur les vols SAFMED sont résumées dans le Tableau II.4. Durant SAFMED 2013, le niveau de pollution de l'ozone était élevé.



**Figure II.12:** Trajectoire des vols pendant la campagne de mesure aéroportée SAFMED 2013.

**Tableau II.4:** Horaires de décollage, d'atterrissage de l'avion, zone survolée par l'avion et le niveau de pollution de l'ozone pendant la campagne de mesure aéroportée SAFMED 2013.

N° vol	Date	Temps de vol	Secteur	Ozone (ppb)
46	24/07/2013	10 :34-13 :06	Genoa-Cagliari	63.7 - important
47	24/07/2013	14 :21-16 :29	Tyrenian Sea	62.7 - important
48	25/07/2013	13 :12-16 :02	Gulf of Genoa	63.9 -important
49	27/07/2013	11 :08-13 :07	Italy inland - Olbia	57.8 - important
50	27/07/2013	15 :33-16 :48	Return (standard flight)	53.4 - important
51	30/07/2013	13 :05-15 :50	Gulf of Genoa	50.6 - important
52	01/08/2013	12 :03-15 :24	Genoa-Olbia	58.3 - important

## 2.3 Le projet DACCIWA en Afrique de l'Ouest

### 2.3.1 Contexte scientifique et objectifs du projet DACCIWA

La tendance du monde à l'urbanisation est surtout ressentie en Afrique, siège d'une urbanisation massive et croissante. En effet, parmi les dix villes qui seront ajoutées à la liste des mégapoles mondiales en 2030, neuf se situent en Afrique (UN, 2018). En particulier, l'Afrique de l'Ouest subit une augmentation démographique très rapide et explosive. Actuellement, plus de 350 millions de personnes vivent dans le Sud de l'Afrique de l'Ouest et ce chiffre est amené à augmenter, en atteignant 800 millions de personnes en 2050 (Knippertz et al., 2015b). Cette région subit également une croissance économique et industrielle rapide s'ajoutant à l'urbanisation massive avec comme conséquences des émissions anthropiques amenées à tripler entre 2000 et 2030 d'après les projections de Liousse et al. (2014). Ces émissions anthropiques ont un impact sur la qualité de l'air, sur le climat et sur la santé (Knippertz et al., 2015a). Cette région du monde est aussi impactée par un mélange varié de gaz et d'aérosols anthropique et naturel transportés depuis d'autres régions source. Les vents de la mousson y transportent d'une part les sels marins depuis le Golfe de Guinée, au Sud. Les émissions par les bateaux et les activités d'extraction du pétrole (plateformes de raffinage) comptent aussi parmi les sources potentielles (Knippertz et al., 2015). Les vents du Sahara y transportent d'autre part les poussières désertiques depuis le Nord. Enfin, il a été montré par le passé l'effet du transport longue distance de panaches de feux de biomasse par advection depuis l'hémisphère sud (Mari et al., 2008).

Les fortes pressions anthropiques et environnementales ; la nécessité d'une meilleure compréhension des processus à l'origine interactions aérosols, nuage, radiation associées à une dynamique régionale de circulation complexe ainsi que le manque de données d'observations, ont conduit à la mise en place du programme DACCIWA (Dynamics-Aerosol-Chemistry-Cloud Interactions in West Africa ; <https://www.imk-tro.kit.edu/9965.php>), financé par l'union européenne afin de mieux quantifier les effets sur les populations et les écosystèmes (Knippertz et al., 2015a). Parmi la dizaine d'objectifs fixés dans le projet, ma thèse s'intègre dans l'objectif 1 et, indirectement, dans les objectifs 2 et 9 suivants :

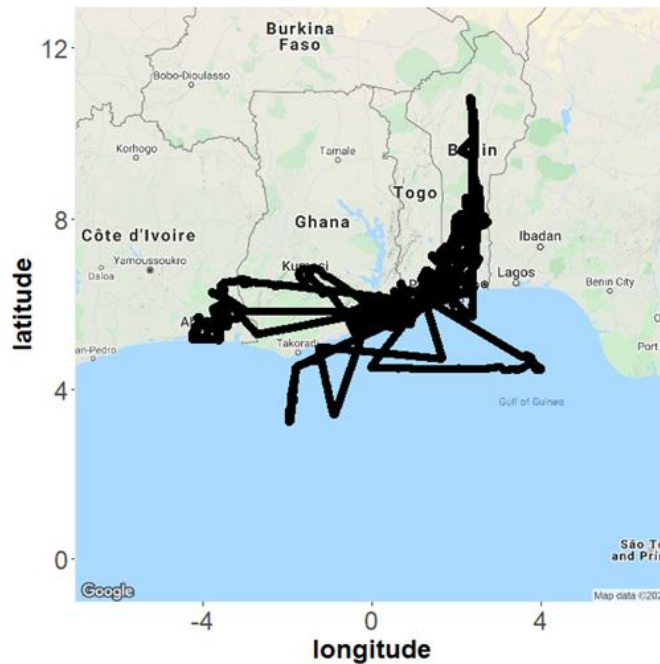
- **Objectif 1 :** quantifier l'impact des sources d'émissions anthropiques et naturels, du transport et des processus de mélange dans la composition atmosphérique du sud de l'Afrique de l'Ouest en été boréal.
- **Objectif 2 :** Evaluer l'impact de la composition de la basse troposphère, en particulier celui des polluants comme les aérosols et l'ozone sur la santé, l'écosystème et la productivité agricole. Cela inclut les rétroactions des émissions et des flux de surface.
- **Objectif 9 :** Evaluer les implications socio-économiques des changements futures des émissions anthropiques régionales, de l'utilisation des terres et du climat pour la santé des hommes et de l'écosystème, pour la productivité agricole et l'eau.

Le projet s'est articulé autour de 7 groupes de travail scientifiques (ou work packages, WP) et ma thèse s'inscrivait dans le groupe de travail 3 (WP 3) qui avait pour but de répondre aux objectifs susmentionnés. Pour cela, le groupe de travail 3 a conduit et organisé les campagnes d'observation de la composition des composés gazeux et des aérosols dans le Sud de l'Afrique de l'Ouest à partir de moyens au sol et aéroportés.

### **2.3.2 La campagne de mesure aéroportée de DACCIWA**

Le but principal de la campagne de mesure aéroportée était la construction d'une base de données robuste portant sur les différents compartiments atmosphériques dans le Sud de l'Afrique de l'Ouest dans différentes zones : de l'état de fond du Golfe de Guinée, aux zones des émissions bateau, zones d'émissions biogéniques (forêts, zones agricoles). Cette campagne a réuni trois avions de recherche de trois pays différents : Le Falcon 20 Allemand, l'ATR 42 de SAFIRE (Français) et le Twin Otter de l'Antarctic Survey (BAS) (Anglais) (Flamant et al., 2018). Les vols scientifiques ont eu lieu entre le 29 juin et le 16 juillet 2016. Les avions étaient déployés à l'aéroport militaire de Lomé (Togo) et a conduit un total de 50 vols scientifiques pendant 155 heures. Ces avions ont été utilisés de différentes manières selon leurs capacités.

L'ATR-42 a effectué 20 vols scientifiques (Figure II.13) avec un total de 68 heures de vol pour répondre aux différents objectifs du programme. Différents types de vols ont permis d'étudier : (i) les interactions aérosol-nuage (11 à Lomé-Savé, 3 à Kumasi, 3 à Abidjan), (ii) la radiation (iii) les émissions biogéniques (1 au Benin, 5 au Ghana et 1 au Togo), (iv) les émissions des villes (4 à Abidjan, 4 à Accra, 1 à Kumasi, 5 à Lomé), (v) les émissions bateaux, (vi) les aérosols provenant du soulèvement de poussières (3 vols) et de la combustion de la biomasse (7 vols), (vii) l'interaction océan-atmosphère. La stratégie d'échantillonnage consistait généralement en un sondage vertical jusqu'à 8 km au-dessus du niveau de la mer afin de repérer les couches d'intérêts puis l'échantillonnage de ces couches par palier. Le Tableau II.5 fait un récapitulatif des vols effectués par l'ATR-42 pendant la campagne de mesure aéroportée DACCIWA.



**Figure II.13:** Trajectoires des vols aéroportés par l'ATR-42 durant la campagne de mesure aéroportée DACCIWA.

**Tableau II.5:** Caractéristiques des vols pendant DACCIWA.

N° vol	Date	Temps de vol	Secteur/Type de vol	Ozone (ppb)
17	29/06/2016	13 :59-16:50	Cloud, City Lomé, Cotonou, Biogenic	31.4 - Bas
18	30/06/2016	12 :36-16:10	Cloud, City Lomé, Biogenic	30.4 - Bas
19	01/07/2016	10 :22-13:50	Cloud, City Accra, Biogenic	34.6 - Bas
20	02/07/2016	09 :40-13:05	Radiation/dust	12.1 – Très bas
21	02/07/2016	14 :45-18:08	OLACTA, Air, Sea	34.2 - Bas
22	03/07/2016	09 :42-13:14	Cloud, City Lomé	31.9 - Bas
23	05/07/2016	08 :02-10:50	Cloud, City Lomé	29.2 – Bas
24	06/07/2016	07 :08-10:50	Cloud, Accra, Abidjan, Biogenic, BB	30.5 – Bas
25	06/07/2016	12 :47-15:03	Cloud, Accra, Abidjan, Biogenic, BB	
26	07/07/2016	13 :16-16:50	OLACTA, Air, Sea	31.6 – Bas
27	08/07/2016	05 :44-09:18	Cloud, City Accra, Biogenic	35.3 - Bas
28	08/07/2016	10 :40-14:05	MICWA, mid cloud level, Radiation	43.7 – Modéré
29	10/07/2016	10 :18-13:57	MICWA, mid cloud level	39.5 – Bas
30	11/07/2016	07 :10-10:48	Cloud, Abidjan, Biogenic, BB	36.0 – Bas
31	11/07/2016	13 :31-16:22	Abidjan, Biogenic, BB	35.1 - Bas
32	12/07/2016	13 :38-16:59	Cloud, City Accra, Biogenic, BB	37.4 - Bas
33	13/07/2016	12 :24-15:52	MICWA, mid cloud level	53.1 –Modéré
34	14/07/2016	11 :29-14:46	OLACTA, Air, Sea	39.11 – Bas
35	15/07/2016	09 :20-12:45	Cloud, City Lomé, Radiation	32.0 - Bas
36	16/07/2016	11 :34-14:54	Cloud, City Accra	34.8 - Bas

### **3 Conclusion**

Nous venons de décrire les dispositifs de mesure des composés gazeux traces et leur principe, en particulier les COV, en privilégiant ceux embarqués à bord de l'avion de recherche ATR-42 depuis la dernière décennie. Les chapitres suivants présentent les résultats des analyses des données s'appuyant sur les observations de surface dans le cadre de la composante TRANSEMED de ChARME<sub>x</sub> (chapitre III) sur le thème des émissions primaires et sur les observations aéroportées des campagnes MEGAPOLI, SAFMED et DACCIWA (chapitres IV) sur le thème du devenir des composés réactifs gazeux dans les panaches de pollution.



# Chapitre III : Le carbone organique gazeux en zone source

*Composition and variability of gaseous organic pollution in the  
port megacity of Istanbul: source attribution, emission ratios, and  
inventory evaluation*

*Atmos. Chem. Phys.*, 19, 15131–15156, 2019,  
<https://doi.org/10.5194/acp-19-15131-2019>



## 1 Préambule

Ce troisième chapitre présente les résultats relatifs au premier objectif de la thèse portant sur une meilleure connaissance et évaluation des émissions anthropiques des COV en région source. Ce travail s'est inscrit dans le cadre du programme TRANSEMED composante du programme ChArMEx et décrit dans la section 2 du chapitre II, avec pour cible la mégapole d'Istanbul en Méditerranée orientale.

Ce travail a fait l'objet d'un article de rang A paru dans *Atmospheric Chemistry and Physics : Composition and variability of gaseous organic pollution in the port megacity of Istanbul: source attribution, emission ratios, and inventory evaluation* (Thera et al., 2019).

Les objectifs de ce travail ont été les suivants :

- Analyser la variabilité des concentrations en COV sur un site urbain à Istanbul,
- Identifier et quantifier les sources et leurs contributions relatives aux concentrations en COV
- Evaluer les inventaires des émissions de COV globaux.

Pour répondre aux deuxième et troisième objectifs, j'ai mis en œuvre deux outils : le modèle source-récepteur PMF (version 5.0) dont le principe a été présenté dans la section 5.2 du chapitre I et les rapports à l'émission. J'ai choisi de développer d'abord la méthodologie de mise en œuvre de ces deux outils. L'article est ensuite présenté. Enfin, les conclusions et perspective de ce travail sont exposées dans la dernière partie du manuscrit.

## 2 Méthodologie d'application du model PMF

Un ensemble de 23 COV ont été mesurés par le PTRMS et le GC-FID comprenant les alcanes (isobutane, n butane, n heptane, n hexane, iso pentane, n pentane et 2 méthyl pentane), les alcènes (1 pentène, 1,3-butadiène, isoprène), les composés aromatiques (benzène, toluène, éthylbenzène, m+p xylènes, o xylènes, triméthylbenzènes), les composés oxygénés (méthyléthylcétone MEK, la somme méthacroléine + méthylvinylcétone (MACR+MVK), acétone, méthanol, acétaldéhyde), un nitrile (acétonitrile) et la somme des terpènes. Le modèle PMF de l'USEPA a été appliqué à ces données afin d'identifier et de quantifier les facteurs qui contrôlent les concentrations en COV.

### 2.1 Préparation des données d'entrée

La préparation des données d'entrée est la première étape. Elle est l'une des plus importantes dans l'application du modèle PMF qui nécessite un travail méticuleux dans la mesure où la qualité des résultats de sortie en dépend. Les données d'entrées requises par le modèle PMF sont composées de deux matrices: une matrice des observations et une matrice des incertitudes associées à ces observations.

### 2.1.1 Matrice des observations

Conformément au principe général du model PMF décrit dans le chapitre 1 (section 5.2.1), selon l'équation 16 :

$$X = FG + E \quad \text{Équation 16}$$

où X est la matrice des observations qui contient les concentrations de chaque espèce. Les concentrations de chaque espèce sont exprimées en rapport de mélange volumique (pptv). Elle est constituée d'un ensemble de 23 COV observés par le GCFID et le PTRMS avec un nombre d'observations n de 605 avec un pas de temps de 30 minutes.

Le modèle PMF ne tolérant pas de valeurs manquantes, chacune d'elles est remplacée. Pour les composés mesurés par le GCFID, le pourcentage des valeurs manquantes varie entre 8 et 79%. Le pourcentage de valeurs manquantes des COV mesurés par le PTRMS est de 0.3%. En matérialisant les valeurs manquantes par la valeur -999, le model PMF remplace automatiquement ces données par 4 fois la valeur de la médiane des concentrations de l'espèce pour toute la période d'étude. Cette méthodologie a été appliquée pour les composés ayant un pourcentage de valeurs manquantes supérieur à 40%. Pour les COV avec un pourcentage de valeurs manquantes en-dessous de 40%, les valeurs manquantes ont été remplacées par interpolation linéaire (Tableau III.1).

Pour les espèces mesurées à la fois par le PTRMS et le GCFID, le pourcentage de valeurs manquantes a été le critère de sélection de l'espèce à considérer pour le modèle PMF. L'isoprène, le benzène, le toluène ainsi que les composés aromatiques à 8 et 9 atomes de carbone ont été mesurés à la fois par le GCFID et le PTRMS. Etant donné que le pourcentage de valeurs manquantes de ces espèces est très faible pour le PTRMS (0.3%), les composés cités plus haut mesurés par ce dernier ont été sélectionnés pour l'exécution du modèle PMF.

Il est à noter que le rapport de mélange de tous les composés est supérieur à la limite de détection.

### 2.1.2 Matrice des incertitudes

Une incertitude doit toujours être associée à chaque observation (en pptv). Le calcul des incertitudes sur la mesure des COV mesurés par GC-FID et PTRMS prend en compte les incertitudes sur la précision et la justesse conformément à l'équation 18 :

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\text{precision}^2 + \text{justesse}^2} \quad \text{Équation 18}$$

La précision prend en compte la limite de détection de l'instrument (DL) exprimée en pptv ainsi que la répétabilité de la mesure (en %). La justesse prend en compte l'incertitude d'étalonnage et de la dilution, au besoin.

Le calcul d'incertitudes pour les composés mesurés par le GCFID a été déterminé en utilisant la méthode développée par le réseau ACTRIS (Aerosol, Cloud and Trace Gases Research Infrastructure) selon l'équation suivante :

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\left(\frac{LD}{3} + u * x_{ij}\right)^2 + \left(\frac{w}{2} * x_{ij}\right)^2} \quad \text{Équation 19}$$

- LD est la limite de détection. Elle est égale à 20 pptv pour tous les composés à l'exception du n-heptane pour lequel elle est égale à 4 pptv (Baudic et al., 2016).
- u est la répétabilité de la mesure en % et est obtenue à partir l'injection répétée d'un étalon de référence (4 ppbv) du National Physical Laboratory (NPL). U varie entre 5 et 12% selon les composés.
- W est l'incertitude élargie du NPL. Elle est égale à 2 % pour tous les composés.

Les incertitudes des COV mesurés par le PTRMS s'expriment selon la formule suivante :

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\left(\frac{LD}{3} + u * x_{ij}\right)^2 + \left(\frac{\sigma}{C_{STD}} * x_{ij}\right)^2} \quad \text{Équation 20}$$

- DL varie entre 21 (aromatiques en C9) à 1192 pptv (pour le méthanol).
- u varie entre 1.7 (toluène) et 30.5 (aromatiques en C9).
- C<sub>STD</sub> est la concentration diluée du mélange étalon Ionimed. Sa valeur est de 5 ppbv.
- $\sigma$  est l'incertitude sur le C<sub>STD</sub>. Elle est calculée selon l'équation 21 :

$$\sigma_{ij}^2 = \left(\frac{F_{STD}}{F_{STD}+F_{ZERO}}\right)^2 * u_{CSTD}^2 + \left(\frac{-F_{STD}}{(F_{STD}+F_{ZERO})^2}\right)^2 u_{FSTD}^2 + \left(\frac{-1}{(F_{STD}+F_{ZERO})^2}\right)^2 u_{FZERO}^2 \quad \text{Équation 21}$$

- F<sub>STD</sub> est le débit du mélange étalon standard (10 mL/min).
- F<sub>ZERO</sub> est le débit de l'air zéro (2000 mL/min).
- U<sub>CSTD</sub> est l'erreur sur la concentration de l'étalon Ionimed indiqué par le fabricant (50 ppb).
- U<sub>FSTD</sub> est l'erreur sur le débit de l'étalon généré déterminé au laboratoire ( $\pm 0.08$  mL/min).
- U<sub>FZERO</sub> est l'erreur sur le débit de dilution généré déterminé au laboratoire ( $\pm 197$  mL/min).

Le Tableau III.1 fait un bilan sur la valeur des incertitudes calculées en renseignant les valeurs minimales, maximales ainsi que la moyenne sur l'ensemble de la période de mesure.

Les incertitudes moyennes sur les mesures du PTRMS varient entre 5.6 (toluène) et 33.6 % (acétonitrile) tandis que celles sur les mesures du GC-FID varient entre 6.6 (isobutane) et 15% (1,3-butadiène). Pour les composés dont le pourcentage des valeurs

manquantes excède 40%, les incertitudes sur les données manquantes (remplacés par la médiane des concentrations sur toute la période de mesure) est égale à 4 fois la valeur de la médiane comme suggéré par Paatero et al. (2014). Pour les points dont les valeurs ont été interpolées, les incertitudes sont égales à 4 fois la valeur interpolée. Cette méthode de calcul des incertitudes permet de pondérer fortement ces valeurs particulières et de limiter leur impact sur le résultat du modèle.

## 2.2 Rapport signal sur bruit

Le PMF calcule directement une autre incertitude additionnelle avant l'exécution du modèle; il s'agit du rapport signal/bruit (S/B) selon l'équation 22 (Paatero et Hopke, 2003):

$$\frac{S}{B} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (x_{ij} - s_{ij})^2}{\sum_{j=1}^n s_{ij}^2}} \quad \text{Équation 22}$$

D'après cette équation, le rapport signal sur bruit d'un composé est faible lorsque ses concentrations  $x_{ij}$  sont faibles ou lorsque ses incertitudes sont très élevées. Dans le manuel d'utilisation de la version 5.0 du modèle PMF, il est suggéré de considérer les espèces selon les critères suivantes :

- Lorsque les concentrations d'une espèce sont toujours en dessous de leurs incertitudes, alors leur rapport (S/B) est inférieur à 0.5 et ce composé peut être qualifié de « *bad* ».
- Lorsque les concentrations d'une espèce sont d'au moins deux fois plus grandes que leurs incertitudes, alors leur rapport (S/B) est compris entre 0.5 et 1 et il peut être qualifié de « *weak* ».
- Lorsque les concentrations d'une espèce sont d'au moins trois fois plus grandes que leurs incertitudes, alors leur rapport (S/B) est supérieur à 1 et ce composé peut être qualifié de « *strong* ».

Cependant, par rapport à la méthode du calcul des incertitudes, l'utilisateur peut lui-même décider de la qualification qu'il souhaite attribuer à chaque composé tout en sachant que les incertitudes des espèces qualifiées de « *strong* » resteront inchangées tandis que celles des espèces qualifiées de « *weak* » seront triplées. Les variables qualifiées de « *bad* » seront exclues par le modèle. Le Tableau III.1 montre le rapport (S/B) de chaque espèce ainsi que leurs qualifications. Tous les composés ont un rapport S/N supérieur à 1. Ce rapport varie entre 1.2 (1,3-butadiène) et 9.5 (n-butane) pour les COV mesurés par GC-FID et entre 2 (composés aromatiques à 9 atomes de carbone) et 10 (toluène) pour les espèces mesurées par PTRMS. Cela démontre la haute qualité du jeu de données d'entrée. Par conséquent, toutes les espèces dans cette étude ont été qualifiées de « *strong* ».

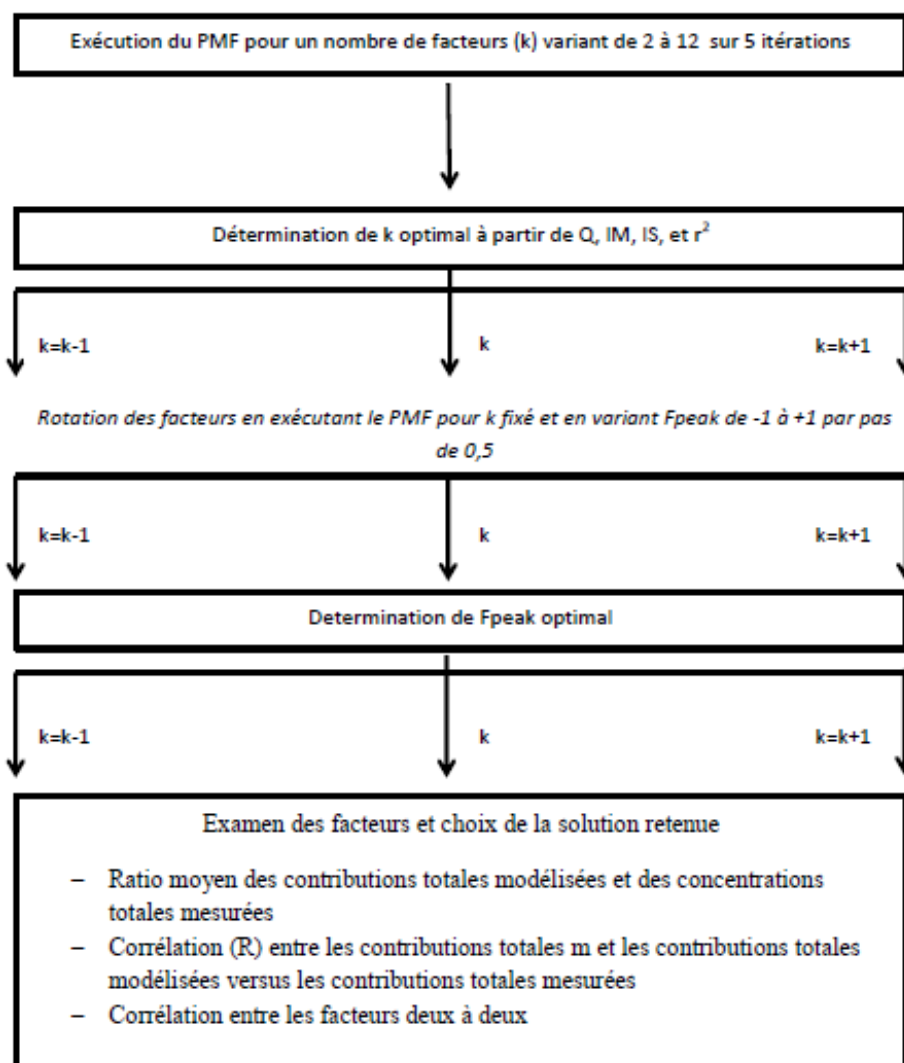
**Tableau III.1:** Récapitulatif sur la liste des COV mesurés par le GCFID et le PTRMS (en gras), ainsi que sur les données d'entrées et de sortir du modèle PMF. La pente représente la pente de la régression linéaire des concentrations en fonction du model.

DONNÉES D'ENTRÉES							DONNÉES DE SORTIE		
COV	Observations		Incertitudes				Catégorie	pente	R <sup>2</sup>
	% modélisés	% valeurs manquantes	min	max	moyenne	S/B			
isobutane	100.0	0.0	5.6	11.7	6.6	9.4	Strong	0.9	0.9
n-butane	100.0	0.0	6.3	8.3	6.8	9.5	Strong	1.0	0.9
isopentane	100.0	0.0	5.1	9.6	6.0	9.4	Strong	1.1	1.0
n-pentane	100.0	0.0	5.0	13.9	7.4	9.2	Strong	0.9	0.9
n-hexane	35.2	64.8	12.6	13.3	12.9	2.4	Strong	0.1	0.1
n-heptane	28.5	71.5	8.4	16.4	12.8	2.0	Strong	1.0	0.9
2-méthyl-pentane	100.0	0.0	4.3	14.7	10.0	6.1	Strong	0.4	0.7
1,3-butadiène	21.7	78.4	11.8	16.9	15.0	1.2	Strong	0.4	0.2
1-pentène	38.8	61.2	7.6	12.9	11.3	3.1	Strong	0.7	0.6
<b>isoprène m/z 69</b>	99.7	0.3	7.6	37.9	15.2	6.2	Strong	0.3	0.6
<b>benzène m/z 79</b>	99.7	0.3	6.3	38.8	14.5	6.3	Strong	0.7	0.8
<b>toluène m/z 93</b>	99.7	0.3	5.3	8.2	5.6	10.0	Strong	0.9	1.0
éthylbenzène	60.1	39.9	9.4	15.0	12.5	4.3	Strong	0.9	0.8
(m+p)-xylènes	100.0	0.0	10.4	13.5	11.4	7.1	Strong	0.9	0.8
o-xylène	100.0	0.0	12.3	17.2	14.6	4.3	Strong	0.9	0.9
<b>C9-aromatiques (m/z 121)</b>	99.7	0.3	31.1	41.3	33.2	2.0	Strong	0.8	0.8
<b>méthanol (m/z 33)</b>	99.7	0.3	7.4	37.0	14.1	6.5	Strong	0.7	0.7
<b>Acétaldéhyde (m/z 45)</b>	99.7	0.3	7.2	59.0	16.9	5.6	Strong	0.3	0.3
<b>acétone (m/z 59)</b>	99.7	0.3	6.4	9.9	8.1	9.9	Strong	0.6	0.6
<b>MACR+MVK (m/z 73)</b>	99.7	0.3	8.6	186.3	28.0	3.4	Strong	0.6	0.8
<b>MEK (m/z 71)</b>	99.7	0.3	7.2	26.0	13.6	6.7	Strong	0.3	0.4
<b>Acétonitrile (m/z 42)</b>	99.7	0.3	13.9	55.1	33.6	2.0	Strong	0.9	0.7
<b>Terpènes (m/z 137)</b>	99.7	0.3	6.8	27.3	10.0	8.7	Strong	1.0	1.0

Une fois que la qualification de chaque espèce est définie, le modèle PMF peut être exécuté.

### 2.3 Méthodologie de détermination du nombre de facteurs optimal

L'un des avantages du modèle PMF est qu'il ne nécessite pas la connaissance préalable des sources qui influent sur le site de mesure (site-récepteur). Par conséquent, le nombre de facteur optimal ( $p$ ) doit être déterminé par l'utilisateur du modèle. Afin de déterminer ce nombre, nous avons suivi la méthodologie proposée par Salameh et al. (2016) et schématisée en détails dans (Salameh, 2014) selon la Figure III.1.



**Figure III.1 :** Logarithme représentant la méthodologie d'application du PMF pour cette étude (Salameh, 2014).

On exécute d'abord le modèle PMF en augmentant successivement le nombre de facteurs (de 2 à 12). Différents indicateurs statistiques sont ensuite analysés : la variation de  $Q$ , le coefficient de détermination entre les contributions totales modélisées et les

concentrations totales mesurées ( $R^2$ ), IM et IS, respectivement la moyenne et l'écart-type maximale des résidus des espèces. IM et IS sont estimés selon les équations 23 et 24 :

$$IM = \max \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_{ij} \right) \text{ pour } j = 1 \dots m \quad \text{Équation 23}$$

$$IS = \max \left( \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (r_{ij} - \bar{r}_j)^2} \right) \text{ pour } j = 1 \dots m \quad \text{Équation 24}$$

$\bar{r}_j$  représente la moyenne des résidus de l'espèce  $j$ .  $r_{ij}$  est le résidu de la modélisation de l'espèce  $j$  pour l'observation  $i$  et dépend de la partie non expliquée par le modèle et de l'incertitude associée à l'observation. Elle s'exprime selon l'équation 25 :

$$r_{ij} = \frac{e_{ij}}{s_{ij}} \quad \text{Équation 25}$$

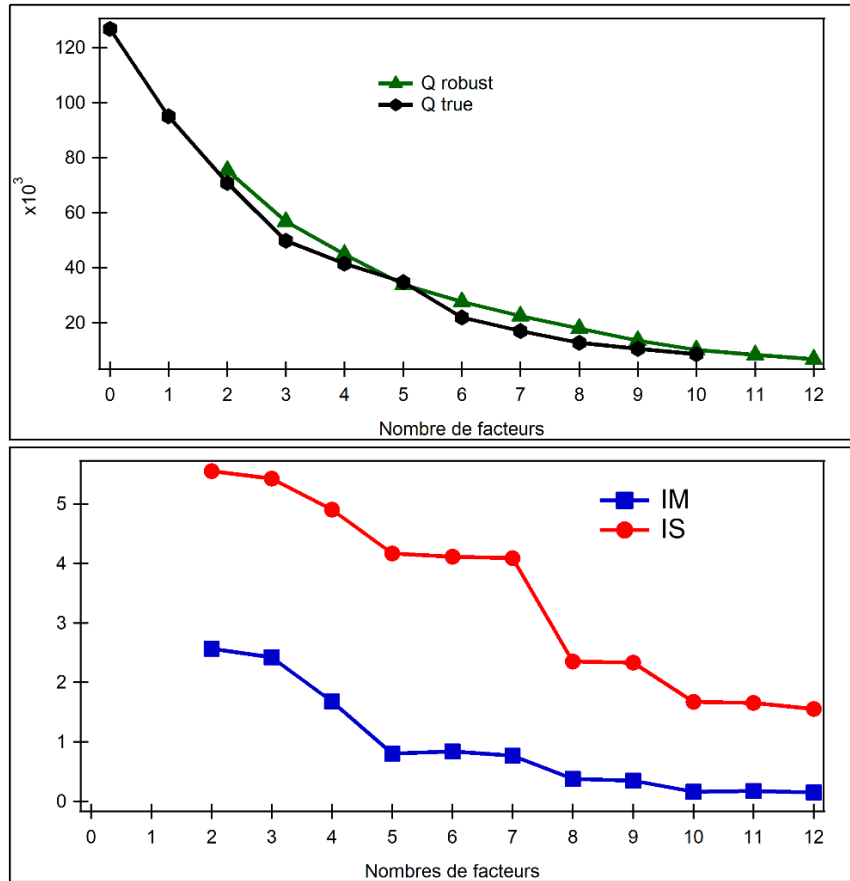
Le nombre de facteur optimal est estimé au point de rupture de la pente de Q, IM et IS (Lee et al., 1999; Paatero et al., 2002) et lorsque le facteur de corrélation  $r^2$  est plus élevée que ceux de la solution à  $(k-1)$  et  $(k+1)$  facteurs. La Figure III.2 montre la variation du nombre de facteurs en fonction des indicateurs Q, IM, et S. La rupture de pente est bien visible lorsque le nombre de facteurs est de 5.

En plus de ces indicateurs statistiques, d'autres critères peuvent également être utilisés comme l'analyse des résidus et la représentativité physique du nombre de facteurs. Une distribution symétrique des valeurs des résidus comprise entre  $\pm 3$  indique une bonne adaptation du modèle aux espèces.

Dans notre cas, la solution à 5 facteurs a été finalement retenue à la suite des analyses mentionnées plus haut.

L'étape suivante est l'évaluation de l'ambiguïté rotationnelle de cette solution à 5 facteurs en faisant varier le paramètre « Fpeak » (Henry, 2003). La meilleure solution est celle qui a le plus grand ratio moyen des contributions totales modélisées versus mesurées et composé du plus grand nombre de facteurs indépendants (c'est-à-dire les corrélations entre les facteurs deux facteurs).

La solution à 5 facteurs avec une valeur de Fpeak de -1 a été choisie comme solution optimale au regard de tous les critères cités plus haut.



**Figure III.2:** Représentation des indicateurs statistiques Q, IM et IS en fonction du nombre de facteurs.

## 2.4 Robustesse des solutions PMF

Une fois le modèle exécuté, les incertitudes peuvent être estimées en utilisant des techniques d'estimation d'erreurs telles que le DISP (dQ-controlled displacement of factor éléments), le BS (estimation d'erreurs du bootstrap) et les BS-DISP (une combinaison des deux méthodes). Ces méthodes d'incertitudes permettent d'évaluer la stabilité ainsi que la robustesse de la solution PMF choisie (Paatero et al., 2014).

La méthode DISP explore explicitement l'ambiguïté rotationnelle de la solution PMF. C'est une méthode d'analyse qui aide l'utilisateur à comprendre plus en détails la solution sélectionnée et de voir sa sensibilité à de faibles changements des valeurs des profils de source.

La méthode bootstrap (BS) permet d'identifier s'il existe un petit ensemble d'observations pouvant influencer de manière disproportionnée la solution. Les intervalles des erreurs sur le BS comprennent les erreurs aléatoires et partiellement les erreurs sur l'ambiguïté de la rotation.

BS-DISP est une approche hybride qui comprend à la fois les effets des erreurs aléatoires et de l'ambiguïté rotationnelle. Les résultats de cette méthode sont plus robustes que ceux du BS ou du DISP pris individuellement.

Chacune de ces trois méthodes seront appliquées durant cette thèse.

## 2.5 Tests de sensibilité additionnels

Au-delà des différents tests décrits plus haut et au vu, notamment, de la grande variabilité des concentrations et des changements de régimes synoptiques des masses d'air, nous avons réalisé dans le cadre de ce travail des tests de sensibilité complémentaires afin d'évaluer la sensibilité du modèle PMF aux données d'entrées. Six tests de sensibilité avec des jeux de données d'entrées différents ont été effectués :

1. Selon les conditions météorologiques et l'origine des masses d'air,
2. En excluant les périodes de pics de concentrations nocturnes,
3. En excluant les espèces avec un pourcentage de valeurs manquantes supérieur à 40% et 60%, respectivement,
4. En remplaçant les valeurs manquantes par la médiane sur toute la période de mesure sans passer par l'interpolation linéaire.

## 3 Méthodologie d'évaluation des inventaires d'émissions

Au cours des deux dernières décennies, la modélisation source-récepteur a fourni une évaluation indépendante de la qualité des inventaires des émissions dans diverses zones urbaines ((Fujita et al., 1995b; Niedojadlo et al., 2007; Lanz et al., 2008 ; Gaimoz et al., 2011; Morino et al., 2011 ; Salameh et al., 2016). Depuis, les rapports de concentrations de divers COV par rapport à un traceur inerte d'une combustion incomplète (e.g. CO, acétylène) ont également été utilisés comme des contraintes de terrain pertinentes pour évaluer les inventaires des émissions régionales dans les villes des pays industrialisés (Warneke et al., 2007; Coll et al., 2010; Borbon et al., 2013). Très souvent, le CO et l'acétylène sont choisis comme composés de référence dues à leurs faible réactivité et du fait qu'ils soient de bons traceurs de combustion ( Warneke et al., 2007; Borbon et al., 2013; de Gouw et al., 2018; Salameh et al., 2017).

Les deux méthodes de calcul du rapport à l'émission généralement mises en œuvre sont : la méthode de régression linéaire par les moindres carrés (Borbon et al., 2013; Salameh et al., 2017) et la méthode de l'âge photochimique (Borbon et al., 2013; de Gouw et al., 2018, 2005; Warneke et al., 2007). Dans la première, le rapport à l'émission n'est autre que la valeur de la pente de la droite de régression sous la condition d'une relation statistiquement significative. Dans la seconde, le rapport est déduit à partir de la relation entre le rapport des concentrations et l'âge photochimique; le rapport à l'émission correspondant à un âge photochimique nul. Dans notre cas, la méthode de régression linéaire n'a pu être appliquée en raison de la très faible corrélation entre les COV et le composé de référence ( $r = 0.16$ ). Une approche alternative a été proposée. Les rapports à l'émission ont été déterminés par le calcul du rapport moyen  $\Delta\text{VOC}/\Delta\text{CO}$  sur toute la période de mesure.  $\Delta$  n'est autre que la différence entre les valeurs des concentrations et celle de la concentration de fond. Un niveau de fond journalier de jour et un de nuit a été

déterminé. Ces derniers correspondent aux valeurs minimales de concentrations de jour et de nuit, respectivement.



## Composition and variability of gaseous organic pollution in the port megacity of Istanbul: source attribution, emission ratios, and inventory evaluation

Baye T. P. Thera<sup>1</sup>, Pamela Dominutti<sup>2</sup>, Fatma Öztürk<sup>3</sup>, Thérèse Salameh<sup>4</sup>, Stéphane Sauvage<sup>4</sup>, Charbel Afif<sup>5,6</sup>, Banu Çetin<sup>7</sup>, Cécile Gaimoz<sup>8</sup>, Melek Keles,<sup>3</sup> Stéphanie Evan<sup>9</sup>, and Agnès Borbon<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université Clermont Auvergne, CNRS, Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP), 63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>2</sup>Wolfson Atmospheric Chemistry Laboratories, Department of Chemistry, University of York, Heslington, York, YO10 5DD, UK

<sup>3</sup>Environmental Engineering Department, Bolu Abant İzzet Baysal University (BAIBU), 14030, Bolu, Turkey

<sup>4</sup>IMT Lille Douai, Univ. Lille, SAGE – Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement, 59000 Lille, France

<sup>5</sup>Emissions, Measurements, and Modeling of the Atmosphere (EMMA) Laboratory, GEP Unit, Centre for Analysis and

Research, Faculty of Sciences, Saint Joseph University, Beirut, Lebanon

<sup>6</sup>Climate and Atmosphere Research Center, The Cyprus Institute, Nicosia, Cyprus

<sup>7</sup>Environmental Engineering Department, Gebze Technical University (GTU), 41400, Gebze, Kocaeli, Turkey

<sup>8</sup>Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) Créteil, France

<sup>9</sup>LACY, Réunion, France

Correspondance: Baye T. P. Thera ([baye\\_toulaye\\_pehan.thera@uca.fr](mailto:baye_toulaye_pehan.thera@uca.fr)) and Agnès Borbon ([agnes.borbon@uca.fr](mailto:agnes.borbon@uca.fr))

Received: 25 January 2019 – Discussion started: 15 April 2019

Revised: 9 August 2019 – Accepted: 7 October 2019 – Published: 13 December 2019

### Abstract:

In the framework of the TRANSport Emissions and Mitigation in the East Mediterranean (TRANSEMED/ChArMEx) program, volatile organic compound (VOC) measurements were performed for the first time in Istanbul (Turkey) at an urban site in September 2014. One commercial gas chromatograph coupled to a flame ionization detector (GC–FID) and

one proton transfer mass spectrometer (PTR-MS) were deployed. In addition, sorbent tubes and canisters were implemented within the megacity close to major emission sources. More than 70 species including non-methane hydrocarbons (NMHCs), oxygenated VOCs (OVOCs), and organic compounds of intermediate volatility (IVOCs) have been quantified. Among these compounds, 23 anthropogenic and biogenic species were continuously collected at the urban site.

VOC concentrations show a great variability with maxima exceeding 10ppb (i.e., *n*-butane, toluene, methanol, and acetaldehyde) and mean values between 0.1 (methacrolein+methyl vinyl ketone) and 4.9ppb (methanol). OVOCs represent 43.9% of the total VOC concentrations followed by alkanes (26.3%), aromatic compounds (20.7%), alkenes (4.8%), terpenes (3.4%), and acetonitrile (0.8%).

Five factors have been extracted from the Positive Matrix Factorization model (EPA PMF 5.0) and have been compared to source profiles established by near-field measurements and other external variables (meteorological parameters, NO<sub>x</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, etc.). Surprisingly, road transport is not the dominant source, only explaining 15.8% of measured VOC concentrations contrary to the local emission inventory. Other factors are toluene from solvent use (14.2%), biogenic terpenes (7.8%), natural gas evaporation (25.9%) composed of butanes, and a last factor characterized by mixed regional emissions and composed of most of the species (36.3%). The PMF model results point out the influence of industrial emissions while there is no clear evidence of the impact of ship emissions on the measured VOC distribution. For the latter additional measurements of organic compounds of lower volatility like IVOC would be helpful. The sensitivity of PMF results to input data (time resolution, meteorological period, peak episode, interpolation method) was tested. While some PMF runs do not perform as well statistically as the reference run, sensitivity tests show that the same factors (number and type) are found with slightly different factor contributions (up to 16% of change).

Finally, the emission ratios (ERs) of VOCs relative to carbon monoxide (CO) were established. These ratios are usually higher than the ones of other cities worldwide but in the same range of magnitude. These ERs and the road transport factor from PMF were used to estimate VOC emissions and to evaluate three downscaled global emissions inventories (EDGAR, ACCMIP, and MACCity). It was found that the total annual VOC anthropogenic emissions by global inventories were either within the same range by a factor of 2 to 3 for alkanes and aromatics or underestimated by an order of magnitude, especially for oxygenated VOCs.

## 1. Introduction

Clean air is a vital need for all living beings. However, air pollution continues to pose a significant threat to health worldwide (WHO, 2005; Nel, 2005; Batterman et al., 2014), air quality, climate change, ecosystems (crop yield loss, acidity of ecosystem) (Matson et al., 2002), and building corrosion (Primerano et al., 2000; Ferm et al., 2005; Varotsos et al., 2009). The World Health Organization (WHO) estimates that 4.2 million people die every

year as a result of exposure to ambient (outdoor) air pollution and 3.8 million people from exposure to smoke from dirty cook stoves and fuels, and 91% of the world's population lives in places where air quality exceeds WHO guideline limits (WHO, 2018).

Among the various types of air pollutants in the atmosphere, volatile organic compounds (VOCs) include hundreds of species grouped in different families (alkanes, alkenes, aromatics, alcohol, ketone, aldehydes, etc.) and with lifetimes ranging from minutes to months. They can be released directly into the atmosphere by anthropogenic (vehicular exhausts, evaporation of gasoline, solvent use, natural gas emissions, industrial process) and natural sources (vegetation, ocean). Even though biogenic emissions of VOC are more important than anthropogenic emissions at a global scale (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Goldstein and Galbally, 2007; Müller, 1992), the latter are the most dominant in urban areas.

Once released into the atmosphere primary VOCs undergo chemical transformations (oxidations) due mainly to the presence of the OH radical during the day. This yields to the formation of secondary oxygenated VOCs (Atkinson, 2000; Goldstein and Galbally, 2007), tropospheric ozone (Seinfeld and Pandis, 2016), and secondary organic aerosols (SOAs) (Koppmann, 2007; Hester and Harrison, 1995; Fuzzi et al., 2006).

Some areas on the earth are more impacted by air pollution than others, which is the case in the eastern Mediterranean Basin (EMB). This region is affected by both particulate and gaseous pollutants. The EMB undergoes environmental and anthropogenic pressures. Future decadal projections point to the EMB as a possible “hot spot” of poor air quality with a gradual and continual increase in temperature (Poizzer et al., 2012; Lelieveld et al., 2012). In this region, fast urbanization, high population density, industrial activities, and onroad transport emissions enhance the accumulation of anthropogenic emissions. Natural emissions and climatic conditions (i.e., intense solar radiation, rare precipitation, and poor ventilation) also favor photochemical processes. Therefore, the characterization and quantification of present and future emissions in the EMB are crucial for the understanding and management of atmospheric pollution and climate change at local and regional scales. In this context, the project TRANSEMED (TRANSport, Emissions and Mitigation in the East Mediterranean, <http://charmex.lsce.ipsl.fr/index.php/sister-projects/transemed.html>, last access: 8 December 2018) associated with the international project ChArMEx (Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment, <http://charmex.lsce.ipsl.fr/>, last access: 8 December 2018) aims to assess the state of atmospheric pollution due to anthropogenic activities in the east Mediterranean Basin urban areas. Up to now VOCs and their sources have been extensively characterized by implementing receptor-oriented approaches in Beirut, Lebanon (Salameh et al., 2016), in Athens and Patras, Greece (Kaltsonoudis et al., 2016), and at a background site in Cyprus (Debevec et al., 2017). Field work and source–receptor analyses in Beirut (Salameh et al., 2014, 2016) have provided the first observational constraints to evaluate local and regional emission inventories in the EMB. A large underestimation up to a factor of 10 by the emission inventories was found,

suggesting that anthropogenic VOC emissions could be much higher than expected in the EMB (Salameh et al., 2016).

The megacities of Istanbul (15 million inhabitants, this work) and Cairo are the next target urban areas. Istanbul has experienced rapid growth in urbanization and industrialization (Markakis et al., 2012). The region undergoes very dense industrial activities with approximately 37% of industrial activities from textile, 30% from metal, 21% from chemical, 5% from food, and 7% from other industries (Markakis et al., 2012). Most of the experimental studies have focused on particulate matter (PM) and ozone in Istanbul in order to evaluate factors controlling their distribution. According to these studies, the major source of PM is of anthropogenic origin: refuse incineration, fossil fuel burning, traffic, mineral industries and marine salt (Koçak et al., 2011; Yatkin and Bayram, 2008). Markakis et al. (2012) determined that PM<sub>10</sub> originates mainly from industrial sources while fine particles (PM<sub>2.5</sub>) are emitted by industry and transport. The geographical location of Istanbul (Black Sea in the north and the Marmara Sea in the south) produces surface heating differences leading to different meteorological conditions that play an important role in the transport of pollutants, especially of ozone (İm et al., 2008). Over the last 2 decades the only VOC measurements have been reported for other cities in Turkey by use of off-line sampling and GC-FID or GC-MS (gas chromatography mass spectrometry) analysis (Bozkurt et al., 2018; Yurdakul et al., 2013a, 2018; Civan et al., 2015; Kuntasal et al., 2013; Demir et al., 2011; Pekey and Hande, 2011; Elbir et al., 2007; Muezzinoglu et al., 2001).

More recently VOC source apportionment has been performed at urban sites in Izmir (Elbir et al., 2007) and Ankara (Yurdakul et al., 2013b) and in industrialized areas in Kocaeli (Pekey and Hande, 2011) in Aliaga (Civan et al., 2015; Dumanoglu et al., 2014) on a VOC dataset usually including alkanes, alkenes, and aromatic compounds. Except for Izmir, traffic was not the dominant source for urban VOCs in any of these source apportionment studies, and industrial emissions drive the VOC distribution. This is in contrast with what is usually found in midlatitude cities as well as in Beirut where traffic exhaust and gasoline evaporation seem to dominate (Salameh et al., 2016).

The objective of this work is to analyze the VOC concentration levels and their variability in one season (September 2014) and to apportion their emission sources in the megacity of Istanbul in order to evaluate emission inventories downscaled to the megacity. According to the local emission inventory by Markakis et al. (2012), the main emission sources of VOCs in Istanbul would come from traffic (45%), solvent use (30%), and waste treatment (20%) while less than 1% originates from industrial processes. Our methodology is based on the EPA Positive Matrix Factorization model (PMF), which can be applied without prior knowledge of the source compositions. Moreover, the model is constrained to non-negative species concentrations and source contribution. VOC source apportionment by PMF has already been successfully conducted in many urban areas: Los Angeles (Brown et al., 2007), Paris (Gaimoz et al., 2011; Baudic et al., 2016), Beirut in Lebanon (Salameh et al., 2016), Athens and Patras in Greece (Kaltsonoudis et al., 2016), Zurich in Switzerland (Lanz et al., 2008), and in Taipei (Liao et al., 2017) and Taichung (Huang and Hsieh, 2019) in Taiwan.

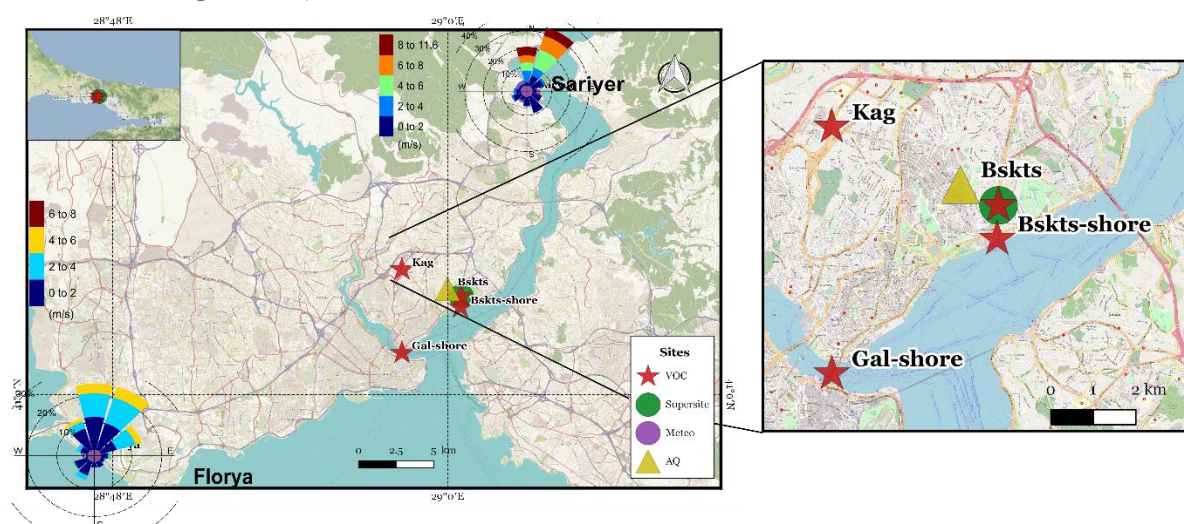
A large set of speciated VOCs was continuously collected during a 2-week intensive field campaign in September 2014 at an urban site in Istanbul, along with ambient measurements at various locations in the megacity.

## 2. Methods

### 2.1 Domain and measuring sites.

The megacity of Istanbul has a unique geographical location spanning two continents, Europe and Asia (Anatolia) (Fig. 1). Due to its location in a transitional zone, the city experiences Mediterranean, humid subtropical, and oceanic climates with warm–dry summers and cold–wet winters. The Black Sea in the north and the Marmara Sea (Fig. 1) in the south produce a heat gradient at the surface leading to meteorological conditions likely to play a major role in atmospheric pollution (Im et al., 2008). The wind roses observed during the campaign period are reported in Fig. 1 and are typical of summertime conditions. They show that the wind direction is mainly northeast (NE).

The urban site (labeled as a super site in Fig. 1) is located along the Barbaros Boulevard (Blvd) in the district of Besiktas in Istanbul, Turkey ( $41^{\circ}02'33''\text{N}$ ,  $29^{\circ}00'26''\text{E}$ ), on the European shore of the Bosphorus strait. Barbaros Blvd is a high-traffic-density street, which is a major route between the city center (a.k.a. “historical peninsula”) and the Bosphorus Bridge that connects Asia and Europe. The Besiktas district is also expected to be impacted by the mixture of major anthropogenic emissions (Markakis et al., 2012). Note that the sampling site was 500m away from the Besiktas Pier (Bsks-shore in Fig. 1) and the Bosphorus strait is 4km away from the Haydarpasa Port. Dense industrial areas like Ikitelli are located in the southwestern part of the city 20-km away from Besiktas. Trace gas measurements including VOCs were conducted at the super site from 14 to 30 September 2014 (during the non-heating season).



**Fig. 1:** Different measuring sites during the TRANSEMED campaign: Besiktas (Bskts), Kagithane (Kag), Galata (Gal), Florya (Flo) and Sariyer (Sar) and wind roses at Florya and Sariyer stations. Map: ©OpenStreetMap contributors (OpenStreetMap contributors, 2015).

In parallel, punctual VOC sampling at four other locations has been performed to assess the spatial variability of VOC composition and to support the interpretation of PMF factors. Punctual sampling included one residential area in the district of Kagithane (Kag – 29 and 30 September 2014), one roadside site on the Barbaros Blvd (Bskts – 24 September 2014), two seashore sites at the Besiktas pier (Bskts-shore 26 September 2014), and on the Galata Bridge (Gal-shore 29 September 2014). Local ferries that connect the European and Asian sides continuously travel to the Besiktas pier with a few minutes parking time at berth. The Galata Bridge spans the Golden Horn in Istanbul with a roadway on its upper part. For data analysis the Istanbul Metropolitan Municipality provided air quality data (CO, NO<sub>x</sub>, and SO<sub>2</sub>) from its Basiktas site (Fig. 1), and meteorological data were obtained from Turkish State Meteorological Office (wind speed, wind direction, temperature, relative humidity, and ambient pressure) from its network (Sarıyer and Florya stations in Fig. 1).

## 2.2 VOC instrumentation

The online instrumentation for VOCs at the super site included an airmoVOC GC–FID (gas chromatograph and flame ionization detector, Chromatotec®) and a highsensitivity PTR-MS (proton transfer reaction mass spectrometer, Ionicon®) at 30 and 5min time resolution, respectively. Principle, performances, and operation conditions of both instruments have been described elsewhere (Gaimoz et al., 2011; Borbon et al., 2013; Ait-Helal et al., 2014).

Ambient air sampling was performed at the height of 2ma.g.l. Air was pulled through two independent 3m Teflon lines (PFA, 1/4in. outside diameter) towards the instruments. During the TRANSEMED campaign, the GC–FID measured 15 VOCs from C4 to C8 (alkanes, alkenes, aromatics). VOC-free zero air and a certified parts-per-billionlevel gaseous standard from NPL (National Physical Laboratory, UK) at  $4 \pm 0.8$ ppb were injected every 3d. A total of 11 protonated masses were monitored with the PTRMS. The background signal was determined every 2d for 30min by passing air through a catalytic converter containing platinum-coated pellets heated to 320 °C. The drift pressure was maintained at 2.20mbar and the drift voltage at 600V. The primary H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ion counts at  $m/z$  21 ranged between  $0.9 \times 10^7$  and  $1.4 \times 10^7$  cps with a contribution from the monitored first water cluster at  $m/z$  37 < 5%. Two multipoint calibrations were performed using a gas calibration unit (GCU) and a standard mixture of 17 species (Ionimed Analytik GmbH, Innsbruck, Austria) before and after the campaign over a 0.1–20ppb range; the linearity was higher than 0.99 ( $R^2$ ). The species used for the calibration were methanol (contributing  $m/z$  33), acetaldehyde ( $m/z$  45), acetone ( $m/z$  59), isoprene ( $m/z$  69), crotonaldehyde ( $m/z$  71), 2-butanone ( $m/z$  73), benzene ( $m/z$  79), toluene ( $m/z$  93), and *a*-pinene ( $m/z$  137). In addition, five regular 5ppb control points were carried out during the campaign. Except  $m/z$  33 (17%), the standard deviation of the calibration coefficients lay between 3% ( $m/z$  93) and 9% ( $m/z$  42). The NPL standard was used to cross-check the quality of the calibration and to perform regular one-point calibration control for isoprene and C6–C9 aromatics ( $4.0 \pm 0.8$ ppb). A relative difference of less than 10% was found between both

standards. The mean calibration factor for all major VOCs is derived from the slope of the mixing ratios of the diluted standards with respect to product ion signal normalized to  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{H}_3\text{O}+\text{H}_2\text{O}$ . Calibration factors ranged from 2.54 ( $m/z$  137) to 19.0 ( $m/z$  59) normalized counts per second per part per billion by volume ( $\text{ncpsppbv}^{-1}$ ). Linearly interpolated normalized background signals are subtracted to the normalized signal before applying the calibration factor to determine ambient mixing ratios. Detection limits were taken as  $2\sigma$  of the normalized background signal divided by the normalized calibration factor. Detection limits lay between 50ppt (e.g., monoterpenes) and 790ppt (methanol). Finally, 11 protonated target masses have been monitored here: methanol ( $m/z$  33.0), acetonitrile ( $m/z$  42.0), acetaldehyde ( $m/z$  45.0), acetone ( $m/z$  59.0), methyl vinyl ketone (MVK) and methacrolein (MACR) ( $m/z$  71.0), benzene ( $m/z$  79.0), toluene ( $m/z$  93.0), C8 aromatics ( $m/z$  107.0), C9 aromatics ( $m/z$  121.0), and terpenes ( $m/z$  137.0). While Yuan et al. (2017) reports interferences in their review paper (Yuan et al., 2017) for some of these protonated masses they can be excluded in a high- $\text{NO}_x$  environment like the Istanbul megacity.

Off-line instrumentation, which included sorbent tubes and canisters, provides a lighter setup to describe emission source composition and the spatial variability of VOC composition to support the PMF analysis. The instrumentation was deployed at the super site and at the four locations reported in Fig. 1 (VOC label). Off-line measurements of C5 to C16 NMHCs (alkanes, aromatics, alkenes, aldehydes) were performed using multibed sorbent tubes of Carbopack B & C (Sigma-Aldrich Chimie S.a.r.l., Saint-Quentin-Fallavier, France), at a  $200\text{mLmin}^{-1}$  flow rate for 2h using a flowcontrolled pump from GilAir. Samples were first thermodesorbed and then analyzed by TD-GC-FID-MS within 1 month after the campaign. The sampling and analysis methods are detailed elsewhere (Detournay et al., 2011). Air samples were also collected by withdrawing air, for 2–3min, into preevacuated 6L stainless-steel canisters (14 samples) through a stainless-steel line equipped with a filter (pore diameter= $2\mu\text{m}$ ) installed at the head of the inlet. Prior to sampling, all canisters were cleaned at least five times by repeatedly filling and evacuating zero air. Tubes and canisters were sent back to the laboratory (Salameh et al., 2014). The frequency of off-line samplings is reported in Fig. S1 in the Supplement at the various sites reported in Fig. 1. The compounds commonly measured by online and offline techniques, namely aromatics, isoprene, pentanes, and terpenes, were used to cross-check the quality of the results at the super site on 26 and 29 September. The comparison is provided in Fig. S2 in the Supplement. The variability between PTR-MS and airmoVOC is highly consistent ( $R^2 > 0.85$ ), and the differences in concentrations do not exceed  $\pm 22\%$ . While the number of off-line samples is limited (five samples), the values are consistent. The pentanes, terpenes, and C9 aromatics collected by tubes or canisters are also compared to airmoVOC (Fig. S3). Most of the data compare well at  $\pm 20\%$  with a few exceptions that do not exceed  $\pm 50\%$ . Finally, the correlation between PTR-MS and airmoVOC is surprisingly weak for isoprene. Despite some interferences like furans not being excluded for  $m/z$  69 with PTR-MS (Yuan

et al., 2017), the good correlation between  $m/z$  69 from PTR-MS and ambient temperature led to the use of the PTR-MS data for isoprene.

### 2.3 Other instrumentation

At the super site, other trace gases like carbon monoxide (CO) and NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>) have been performed on a 1min basis. NO<sub>x</sub> was monitored by the Thermo Scientific model TEI 42i instrument, which is based on chemiluminescence and NO<sub>2</sub>-to-NO conversion by a heated molybdenum converter. The NO<sub>x</sub> analyzer was installed after 25 September at the super site. CO was monitored by the Horiba APMA-370 instrument model, which is based on the non-dispersive infrared (NDIR) technique. Basic meteorological parameters (wind speed and direction, temperature, relative humidity, and atmospheric pressure) were measured on a 1min basis. Air quality data with additional sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) and meteorological data from other stations operated by the Istanbul Metropolitan Municipality have also been used to test the consistency of our data and to support PMF interpretation (see Fig. 1 and Sect. 1.1).

In addition to gaseous and meteorological parameters, particulate matter samples were also collected at the site. A Partisol PM<sub>2.5</sub> sequential sampler (Thermo Scientific, USA) was deployed (24h between 28 August and 13 November 2014 and every 6h until 28 January 2015), and collected samples were analyzed in terms of metals by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS). Moreover, a Tecora PM<sub>10</sub> sampler (Italy) was used to collect daily PM<sub>10</sub> samples (30 August 2014–3 February 2015) and collected samples were analyzed in terms of EC and OC by means of a Sunset Lab (Oregon, USA) thermal optical analyzer, molecular organic markers using GC-MS (Varian CP 3800 GC equipped with a TR-5MS fused silica capillary column), and water-soluble organic carbon (WSOC) by means of an organic carbon analyzer (TOC-VCSH, Shimadzu). The sampling time and availability of the data are reported in Fig. S1 of the Supplement.

## 2.4 Positive matrix factorization (PMF)

### 2.4.1 PMF description

The U.S. EPA PMF 5.0 model was used for VOC source apportionment. The method is described in detail in Paatero and Tapper (1994), Paatero (1997), and Paatero and Hopke (2003).

The general principle of the model is as follows: any matrix  $X$  (input chemical dataset matrix) can be decomposed in a factorial product of two matrixes  $G$  (source contribution) and  $F$  (source profile), and a residual part not explained by the model  $E$ . Equation (1) summarizes this principle in its matrix form:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (1)$$

where  $i$  is the number of observations,  $j$  the number of the measured VOC species, and  $k$  the number of factors.

The goal of the PMF is to find the corresponding nonnegative matrixes that lead to the minimum value of  $Q$ .

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{e_{ij}^2}{s_{ij}^2} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left( \frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{s_{ij}} \right)^2 \quad (2)$$

where  $f_{kj} \geq 0$  and  $g_{ik} \geq 0$  and where  $n$  is the number of samples,  $m$  the number of considered species, and  $s_{ij}$  an uncertainty estimate for the  $j$ th species measured in the  $i$ th sample.

#### 2.4.2 Preparation of input data

Two input datasets (or matrixes) are required by the PMF: the first one contains the concentrations of the individual VOC and the second one contains the uncertainty associated with each concentration.

The VOC input dataset combines data from both the PTRMS and the GC-FID. The PTRMS data have been synchronized with the ones from the GC-FID on its 20min sampling time every 30min. The final chemical database used for this study comprises a selection of 23 hydrocarbons and masses divided into seven compound families: alkanes (isobutane, *n*-butane, *n*-hexane, *n*-heptane, isopentane, *n*-pentane, and 2-methyl-pentane), alkenes (1-pentene, isoprene, and 1,3-butadiene), aromatics (ethylbenzene, benzene, toluene, (*m+p*)-xylenes, *o*-xylene, and C9 aromatics), carbonyls (methyl ethyl ketone (MEK), methacroleine+methyl vinyl ketone (MACR+MVK), acetaldehyde, and acetone), alcohol (methanol), nitrile (acetonitrile), and terpenes. Alkanes and alkenes were measured by the GC-FID while benzene, toluene, isoprene, C8 aromatics, carbonyls, alcohol, nitrile, and terpenes were the ones measured by the PTR-MS. For benzene, toluene, and C8 aromatics the PTR-MS data were selected because of the smallest number of missing data.

Since the PMF does not accept missing values, missing data must be replaced. The percentage of missing values ranges from 8% to 79% for species measured by the GC-FID. Butanes (iso/*n*), pentanes (iso/*n*), and (*m+p*)-xylenes have the lowest missing value percentage (ranging from 8% to 12%) while *o*-xylene (30%), 2-methyl-pentane (32%), ethylbenzene (42%), 1-pentene (62%), *n*-hexane (66%), *n*-heptane (72%), and 1,3-butadiene (79%) have the highest percentage of missing values. There were only two missing values (0.33%) for species measured by the PTR-MS.

For those species with a proportion of missing values below 40%, missing data were replaced by a linear interpolation. For species with a proportion of missing data exceeding 40%, each missing data point was substituted with the median concentration over the whole measurement period. All the concentrations were above the detection limit.

The uncertainty  $\sigma_{ij}$  associated with each concentration (Eq. 3) is determined using the method developed within the ACTRIS (Aerosol, Cloud and Trace Gases Research Infrastructure) network (Hoerger et al., 2015) and used in Salameh et al. (2016):

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\text{precision}^2 + \text{accuracy}^2} \quad (3)$$

This uncertainty considers the different sources of uncertainty affecting the precision and the accuracy terms. The precision is associated with the detection limit of the instrument and the repeatability of the measurement, while the accuracy includes the uncertainty of the calibration standards and the dilution when needed.

The uncertainty of the PTR-MS ranges between 5% (toluene) and 59% (acetaldehyde) of the concentrations while the uncertainty for the GC-FID ranges between 4% (2methylpentane) and 17% (*o*-xylene) of the concentration. Further information about the uncertainties calculation are found in Sect. S1 of the Supplement.

### 2.4.3 Determination of the optimal solution

The objective of the PMF is to determine the optimal number of factors ( $p$ ) based on several statistical criteria. Several base runs were performed with a different number of factors from 2 to 12. Statistical criteria were then used to determine the appropriate  $p$  value such as  $Q$  (residual sum of squares), IM (maximum individual column mean), IS (maximum individual column standard deviation) as defined by Lee et al. (1999), and  $R^2$  (indicator of the degree of correlation between predicted and observed concentrations).  $Q$ , IM, IS, and  $R^2$  are then plotted against the number of factors (from 2 to 12) (Salameh et al., 2016). The number of chosen factors corresponds to a significant decrease in  $Q$ , IM, and IS. In our study, an optimal solution of five factors was retained. In order to ensure the robustness of the solution, a  $F_{\text{peak}}$  value of  $-1$  was set by considering the highest mean ratio of the total contribution vs. the model as well as the numbers of independent factors (Salameh et al., 2016).

### 2.4.4 PMF reference run

A PMF reference run has been performed by removing the period during which there were no GC-FID data (night from 24 to 25 September). In addition, these datasets have been chosen as the PMF reference run because of the higher correlation between observed and reconstructed data by the PMF model (see also Sect. 3.2). A good correlation ( $R^2 = 0.97$ ) between total reconstructed VOC and measured VOC was obtained. For most compounds the variability is reproduced well with a  $R^2$  usually higher than 0.70. Poorer correlation was found for alkenes (1-pentene ( $R^2 = 0.55$ ), 1,3-butadiene ( $R^2 = 0.22$ ), and isoprene ( $R^2 = 0.57$ )) as well as for *n*hexane ( $R^2 = 0.09$ ), MEK ( $R^2 = 0.41$ ), and acetaldehyde ( $R^2 = 0.32$ ). The  $R^2$  of the contribution of the five factors between each other has been calculated; it was found that the value of  $R^2$  does not exceed 0.28 and is usually less than 0.05, indicating the statistical independence of the five factors. There is therefore no significant correlation between the factors, which means that the factors are independent.

The PMF output uncertainties were estimated by three models: the DISP model (base model displacement error estimation), the BS model (base model bootstrap error estimation), and the DISP+BS model. Further information for the estimation of model prediction uncertainties can be found in Norris et al. (2014) and Paatero et al. (2014). The


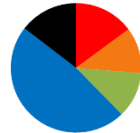





DISP results of the PMF run show that the five-factor solution is stable and sufficiently robust to be used because no swaps occurred. All the factors were reproduced well through the BS technique at 100% for factor 1, 96% for factor 2, 100% for factor 3, 99% for the factor 4, and 100% for factor 5; there were not any unmapped runs. The DISP+BS model shows that the solution is well constrained and stable.

#### 2.4.5 Sensitivity tests to evaluate PMF results

The sensitivity of PMF results to input data has been tested in order to evaluate the representativeness of the PMF reference run results. These tests evaluate the effect of some time period selection described in Sect. 3 (periods 1, 2, and 3, nighttime peaks) and the incorporation of species with a high number of missing data as well as a test where all missing data were directly replaced by the median of species over all the measurement period instead of interpolation.

Table 1 summarizes the contribution of each factor for every sensitivity scenario as well as the values of the correlations between observed and modeled concentrations. The reference run has the best fit with  $R_{\text{total}}^2 = 0.97$ , and more than 82% of species were reconstructed well by the PMF ( $r^2 \geq 0.5$ ). While the sensitivity tests do not perform as well statistically as the reference run, they all show that the same factors are extracted even though the relative contributions could be slightly modified by  $\pm 16\%$ . Factors will be discussed in Sect. 3.3.

**Table 1:** Contributions of each factor on each sensitivity test (in percentage)

Scenarios	Reference run	All data (incl. night of 09/24)	Only periods 1 & 3	Only period 2	missing values > 60% excluded	missing values > 30% excluded	No interpolation
$r^2_{\text{total}}$ obs. vs mod.	0.97	0.86	0.97	0.86	0.90	0.92	0.90
% of species with $r^2 \geq 0.5$	82.6	56.5	65.2	60.9	65.0	70.6	65.2
<b>F1. Toluene</b>	14.2	14.8	13.4	8.9	15.4	16.4	14.0
<b>F2. Terpenes</b>	7.8	11.5	12.7	12.1	5.5	6.9	12.3
<b>F3. NG evaporation</b>	25.9	11.4	26.7	13.6	25.8	22.3	10.0
<b>F4. Mixed emissions</b>	36.3	47.7	38.2	45.5	40.2	42.7	43.6
<b>F5. Road transport</b>	15.8	14.5	9.1	19.8	13.1	11.8	20.2
Contributions							

## 2.5 FLEXPART model

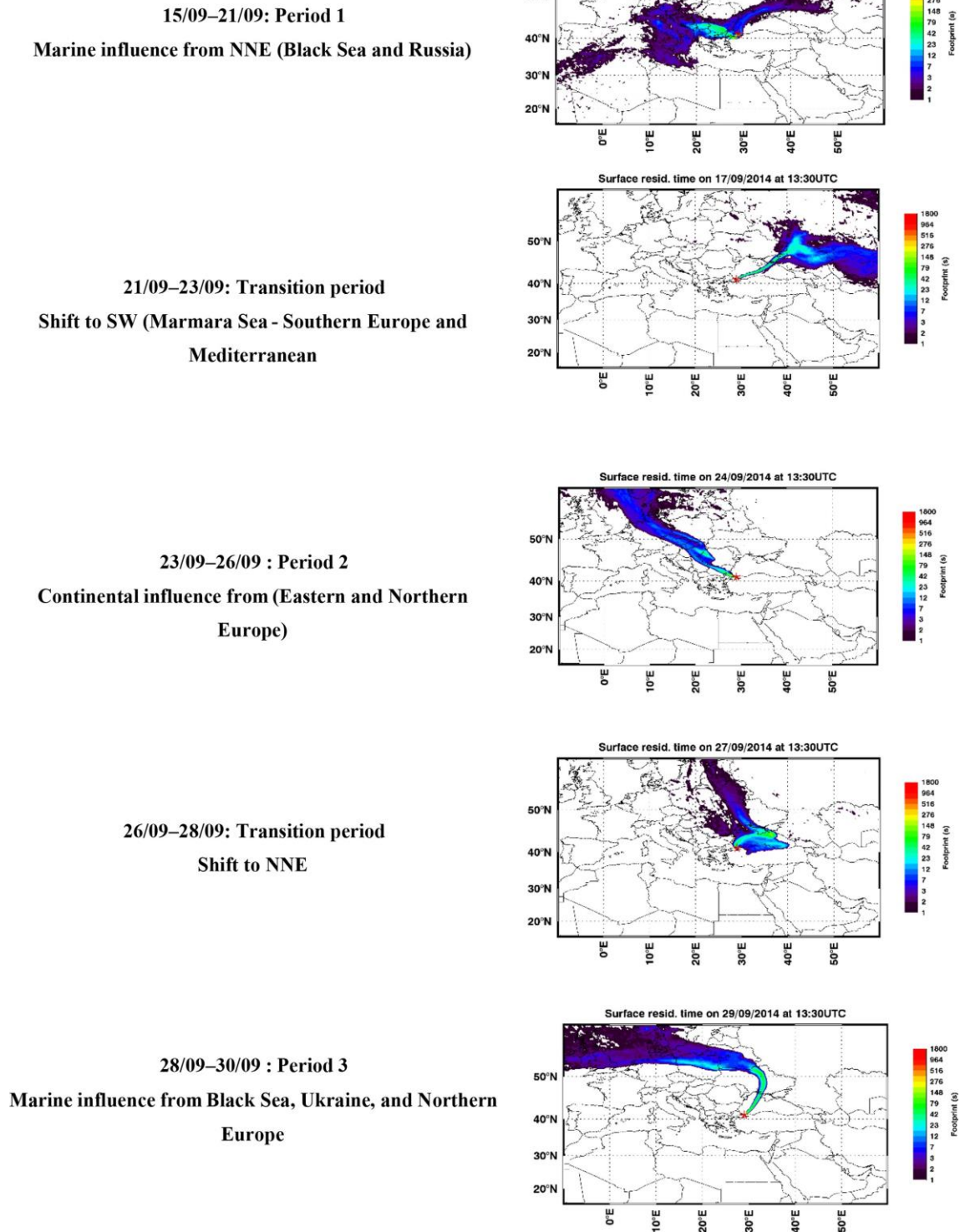
FLEXPART is a Lagrangian particle dispersion model and is widely used to simulate atmospheric transport. It gives information about long-range and mesoscale dispersion of air pollutants such as air mass origin (back trajectories) (Brioude et al., 2013). FLEXPART was driven by ECMWF analysis (at 00:00, 12:00UTC) and the 3h forecast fields from the operational European Centre for Medium-Range Weather Forecasts – Integrated Forecast System (ECMWF-IFS). To compute the FLEXPART trajectories, the ECMWF meteorological fields were retrieved at 0.25° resolution and 91 vertical levels. The FLEXPART output is reported in Fig. 2.

## 3. Results and discussion

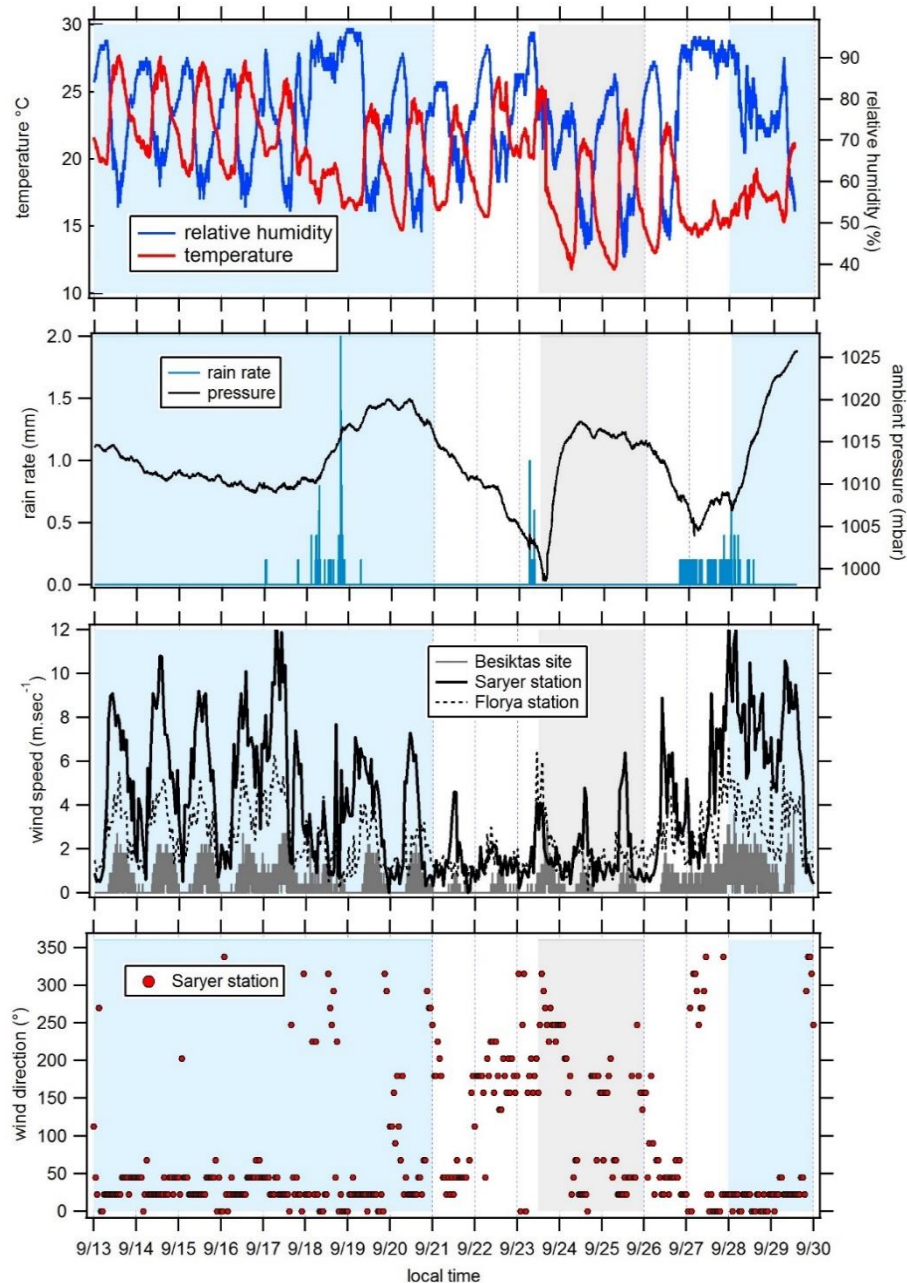
### 3.1 Meteorological conditions and air mass origin

The time series of meteorological parameters are reported in Fig. 3. Based on in situ observations and FLEXPART simulations (Fig. 2), the meteorological situation has been divided into three types of periods.

- Periods 1 and 3 from 15 to 21 and from 28 to 30 September with marine air masses coming from the Black Sea and Russia and/or Ukraine and northern Europe (Fig. 2). During period 1, in situ temperature and relative humidity were characterized by a clear and opposite diurnal cycle while no cycle is depicted during period 3. During both periods relative humidity is high with two rain events (18 and 28 September). Relative humidity is high during the night (80%) while temperature is high during the day (from 14.7 to 27.6 °C with an average of 21.2 °C). Wind speeds are the highest ( $>3\text{ms}^{-1}$  in Besiktas and up to  $12\text{ms}^{-1}$  at Saryyer) with a northern wind direction.
  - Period 2 from 23 to 26 September with continental air masses coming from eastern and northern Europe (Fig. 2). Locally wind direction is variable. Temperature and relative humidity were characterized by the same diurnal cycles as in Period 1. Temperature decreased, ranging between 11.8 and 25.4 °C with an average of 17.9 °C. Lower wind speeds were recorded ( $3.1\text{ms}^{-1}$  in Besiktas and up to  $6\text{ms}^{-1}$  in Saryyer). Wind direction varied between WSW (west-southwest) and SSE (south-southeast) and between the north and ENE (eastnortheast).



**Fig. 2:** Surface residence time of representative air mass trajectories from FLEXPART model during the TRANSEMED-Istanbul campaign.



**Fig. 3:** Variations of meteorological parameters at the super site of Besiktas. Wind speed were recorded in the stations of Florya and Sariyer. Wind direction displayed in this Figure were recorded in the station of Sariyer. Periods 1 and 3 are in blue, transition periods are in white and period 2 is in grey.

- A first transition period between periods 1 and 2 (21 to 23 September) showed a wind direction shift towards the southern sector (Marmara Sea) (Fig. 2). Wind speed recorded the lowest values ( $<1.3\text{ms}^{-1}$  in Besiktas and  $<5\text{ms}^{-1}$  in Sariyer). It rained on 23 September. A second transition period between periods 2 and 3 (from 26 to 28 September) showed a wind direction shift toward the NNE (north-northeast) (Fig. 2). On 6 September, the temperature increased to  $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ . It rained from the night of 26 September until the end of the period during which temperature decreased to  $14.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

This period was also characterized by higher wind speed (up to  $9\text{ms}^{-1}$  in Sariyer and  $2.7\text{ms}^{-1}$  in Besiktas) coming from the ESE (east-southeast) and north.

## 3.2 VOC distribution

### 3.2.1 Ambient concentration level and composition

Observed VOCs at the super site of Besiktas are representative of the ones usually encountered at urban background sites. Biogenic compounds are isoprene and terpenes while anthropogenic compounds include both primary (alkanes, alkenes, aromatic compounds) and secondary compounds (oxygenated VOC).

Statistics on the VOC concentrations measured by GC–FID and PTR-MS at the super site of Besiktas are reported in Table 2. VOCs show a high temporal variability with maxima reaching several tens of parts per billion (isopentane, ethylbenzene, methanol, and acetone). Most VOC median concentrations are below 1ppb except for *n*-butane (1.48ppb), toluene (1.25ppb), and some oxygenated compounds like acetaldehyde (1.39ppb) and acetone (2.33ppb). The average composition of VOCs mainly includes OVOCs (0.12– 4.92ppb), which represent 43.9% of the total VOC (TVOC) observed mixing ratio, followed by alkanes (0.21–2.00ppb; 26.33%), aromatic compounds (0.26–2.27ppb; 20.66%), alkenes (0.19–0.68ppb; 4.81%), terpenes (3.44%), and acetonitrile (0.84%). Both OVOCs and alkanes contribute up to 70.2% of the TVOC concentrations. Methanol (22.40%, 4.92ppb on average) is the main oxygenated compound measured in this study, followed by acetone (11%, 2.63ppb). Butanes (9.11%, 2.00ppb) and isopentane (6.43%, 1.41ppb) are the two major alkanes. Toluene is the most abundant aromatic compound (50%, 2.27ppb). This was the case for most of the previous VOC studies performed in Istanbul (Demir et al., 2011; Kuntasal et al., 2013; Muezzinoglu et al., 2001; Bozkurt et al., 2018; Elbir et al., 2007). Levels of alkanes, some alkenes, and aromatics are compared to levels in other European megacities: Paris and London (Borbon et al., 2018) at both urban and traffic sites as well as at an urban site in Beirut (Salameh et al., 2015) during summer (Fig. S4 in the Supplement). Consistency in urban hydrocarbon composition worldwide has already been observed (Borbon et al., 2002; von Schneidmesser et al., 2010; Dominutti et al., 2016). Despite differences in absolute levels, the hydrocarbon composition in Istanbul is quite similar to that in the other cities. Beirut has the highest concentrations of *n*-butane, isopentane, and 2-methyl-pentane. Higher concentrations in toluene and (*m+p*)-xylenes were found in Paris, Beirut, and Istanbul. Such a similarity would suggest that the same sources control the hydrocarbon composition, especially traffic in all cities including Istanbul (see also Sect. 3.3 on PMF).

Off-line VOC concentrations collected with tubes are reported in Table S5 in the Supplement at various locations including the Besiktas super site. While the number of samples is limited in time, off-line measurements provide a general picture of a wider spectrum of VOCs that are not measured at the super site like light hydrocarbons (C2–C3 alkanes and alkenes), C6–C11 carbonyls, speciated terpenes (camphene, limonene,  $\beta$ -pinene), and C12–C16 intermediate-volatility organic compounds (IVOCs). Therefore,

these datasets allow us to address the spatial variability of VOC concentrations and composition within the megacity. The comparison of concentrations between different areas is limited because of the different sampling times. Therefore, the analysis only focuses on VOC relative composition. The relative composition divided into major VOC chemical groups at each site by sorbent tubes and canisters is reported in Fig. 4a and b, respectively. The composition is variable across the megacity for the aliphatic fraction of high- and intermediate-volatility hydrocarbons (C<sub>2</sub>–C<sub>16</sub>). As expected, the composition of the 29 September 12:05UTC+3 (for all times throughout) sample at the Besiktas site is like that derived from the roadside measurements, highlighting the influence of road transport emissions at the super site. Interestingly, the VOC composition of the three samples from sorbent tubes at the Besiktas site are different from the ones at the roadway site with a higher proportion of IVOCs. The VOC composition of the 26 September 10:31 sample by canister is rather similar to that from the seashore sample in Galata (29 September 16:12 sample). In the same way the VOC composition of the samples at the super site derived from tubes is rather like that of the Besiktas seashore. For both of them, the proportion of IVOCs is significant (from 15% to 40% in weight). While light VOCs are expected to be of minor importance when considering ship emissions, the higher presence of heavier organics is however expected as observed for alkanes by Xiao et al. (2018) in ship exhaust at berth. The VOC composition comparison would thus suggest not only the impact of road traffic emissions on their composition but also the potential impact of local ship traffic emissions. Finally, the composition at Besiktas is not affected by residential emissions, which are enriched in light C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub> alkanes (canisters) or aromatics (canisters).

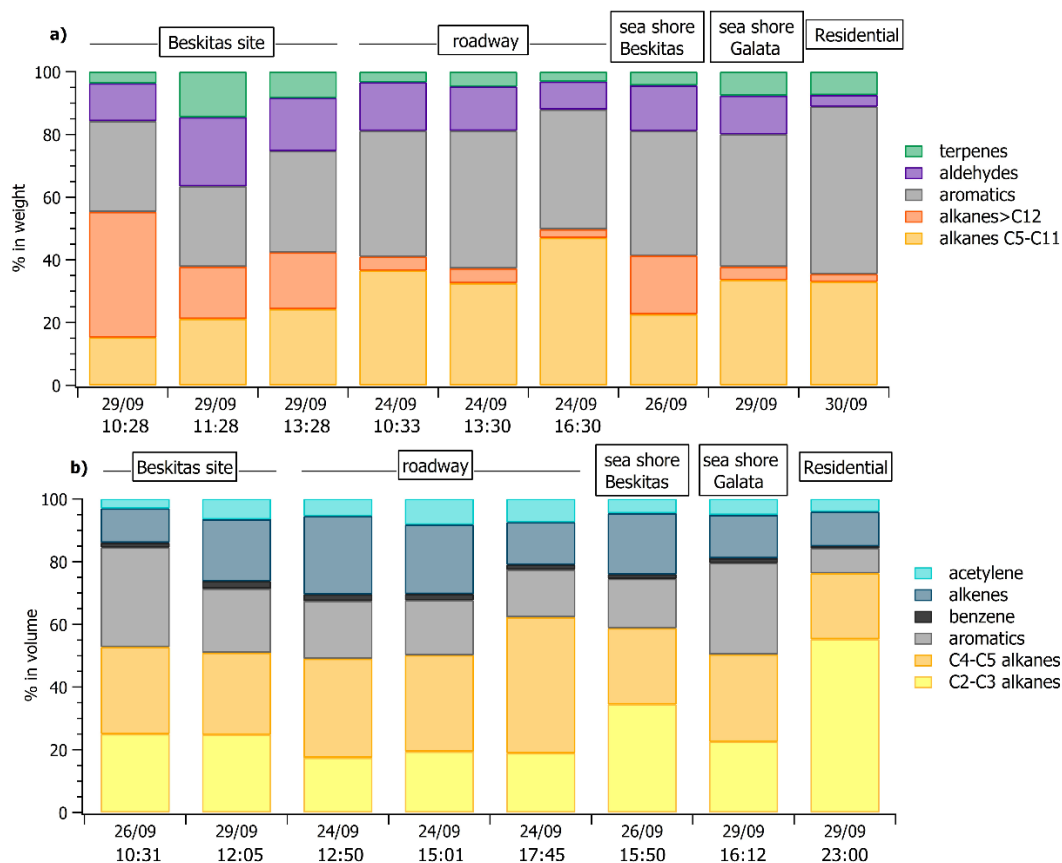
**Table 2 :** Statistical summary of VOC concentrations (in ppbv) measured at the urban site of Besiktas from September 17<sup>th</sup> to September 30<sup>th</sup>. The initials N, GC, P, T and C stands for the number of samples and instruments measured by the GCFID, PTRMS, tubes and canisters respectively.

	Species	Min	25 <sup>th</sup> percentile	Median	Mean	75 <sup>th</sup> percentile	Max	$\sigma$	N/instrument
Alkanes	isobutane	0.11	0.47	0.69	0.96	1.04	7.68	0.88	549/GC
	n-butane	0.34	1.05	1.48	2	2.23	12.2	1.67	551/ GC
	isopentane	0.14	0.55	0.82	1.41	1.36	19.3	2.14	546/ GC
	n-pentane	0.07	0.2	0.3	0.55	0.56	7.5	0.82	544/ GC
	n-hexane	0.17	0.24	0.34	0.44	0.53	2.53	0.33	205/ GC
	n-heptane	0.08	0.09	0.13	0.21	0.22	1.23	0.2	166/ GC
	2-methyl-pentane	0.06	0.08	0.11	0.21	0.17	6.06	0.58	410/ GC
Alkenes	1,3-butadiene	0.11	0.13	0.15	0.19	0.21	0.71	0.11	126/ GC
	1-pentene	0.11	0.13	0.15	0.19	0.19	1.19	0.13	226/ GC
	isoprene	0.13	0.34	0.55	0.68	0.81	3.24	0.52	580/P
Aromatics	benzene	0.07	0.18	0.23	0.31	0.32	2.54	0.3	580/P
	toluene	0.16	0.83	1.25	2.27	2.38	23.5	2.92	580/P
	ethylbenzene	0.11	0.14	0.18	0.26	0.27	1.68	0.23	350/GC
	(m+p)-xylenes	0.2	0.46	0.63	0.85	0.93	6.74	0.77	530/GC
	o-xylene	0.13	0.2	0.27	0.38	0.41	3.17	0.38	424/GC
	C9 aromatics (m/z121)	0.07	0.24	0.33	0.45	0.48	3.31	0.44	580/P
Oxygenated compounds	methanol (m/z 33)	1.2	3.49	4.31	4.92	6	19.3	2.28	580/P
	acetaldehyde (m/z 45)	0.24	0.98	1.39	1.59	1.81	14.6	1.12	580/P
	acetone (m/z 59)	1.26	1.88	2.33	2.63	2.98	19.7	1.3	580/P
	MACR+MVK (m/z 73)	0.01	0.07	0.09	0.12	0.14	0.67	0.09	580/P

### Chapitre III : Le carbone organique gazeux en zone source

---

	MEK (m/z 71)	0.11	0.22	0.3	0.38	0.43	2.27	0.28	580/P
Nitrile	Acetonitrile (m/z 42)	0.09	0.14	0.17	0.18	0.2	0.68	0.06	580/P
Terpenes	Terpenes (m/z 137)	0.06	0.22	0.33	0.76	0.91	5.19	0.91	580/P



**Fig. 4:** VOC composition at various locations in Istanbul from tubes (a) and canister (b) sampling.

### 3.2.2 Time series and diurnal variations

The variability of VOC concentrations is driven by several factors: emissions (anthropogenic or biogenic), photochemical reactions (especially with the OH radical during the day and ozone and nitrates at night for alkenes), and the dynamics of the atmosphere (including dilution due to the height of the boundary layer) (Filella and Peñuelas, 2006). The time series of inorganic trace gases ( $\text{NO}_x$  and CO) and some VOCs representing the diversity of sources and reactivity are reported in Fig. 5. The meteorological periods 1, 2, and 3 described in the previous Sect. 3.1 are also indicated. Because  $\text{NO}_x$  at the super site was only measured from 25 to 30 September, data from the air quality station in Besiktas were used (see Fig. 1). One should note that the time series of  $\text{NO}_x$  at the super site and at the Besiktas station are consistent.

Time series of  $\text{NO}_x$  and CO show high concentrations but a different pattern regardless of the origin of air masses. While a daily cycle of  $\text{NO}_x$  is depicted, CO does not show any clear pattern. The  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  ratio fluctuates between 0.34 and 0.93 with an average and median value of 0.53 and 0.55, respectively. These values are very high compared to what is usually found in the literature (Grice et al., 2009; Kousoulidou et al., 2008; Keuken et al., 2012), which is mostly low and below 0.50. However higher values of the  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  ratio can be found in diesel passenger cars (Grice et al., 2009; Vestreng et al., 2009) and vans (Kousoulidou et al., 2008). This ratio would reflect the impact of the combustion of heavy

fuels in a megacity. After road transport, cargo shipping is the second highest contributor to  $\text{NO}_x$  levels according to the local/regional inventory (Markakis et al., 2012).

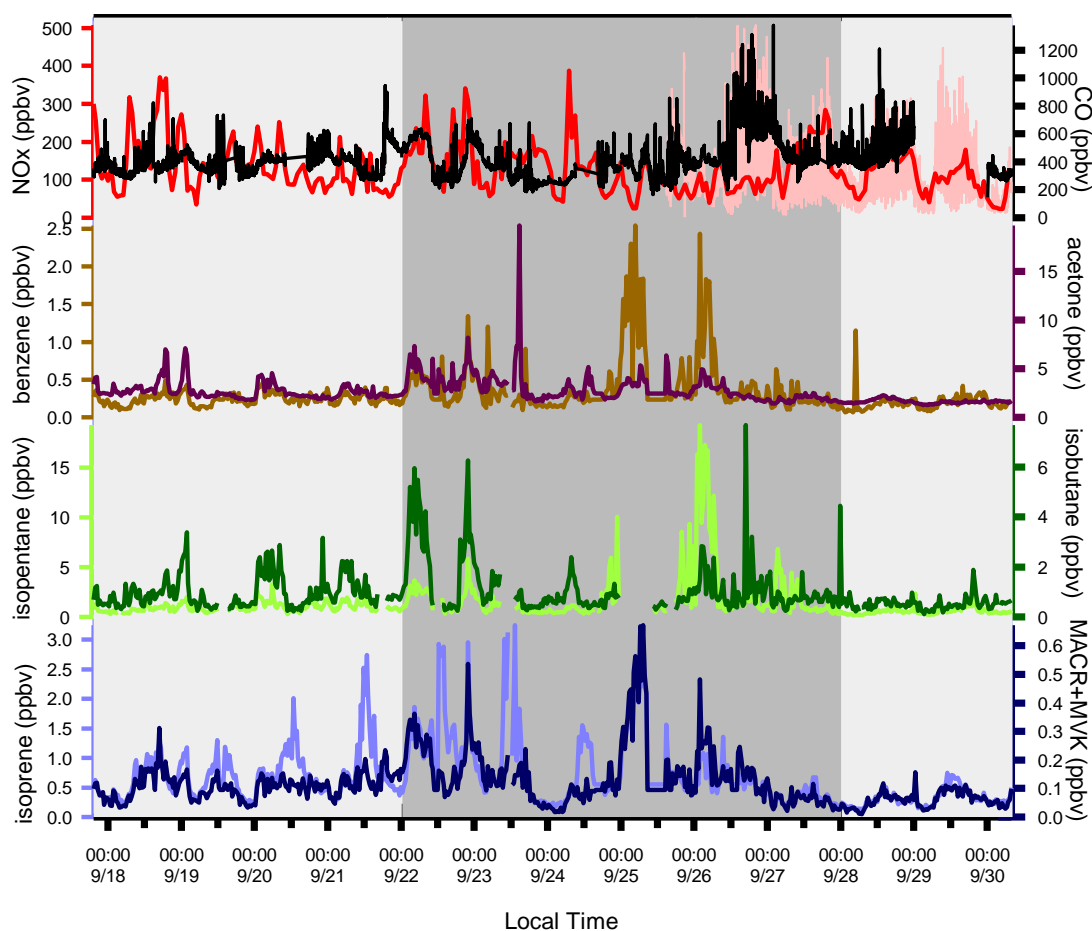
Anthropogenic VOC time series (benzene, isopentane, and isobutane) exhibit a high-frequency variability but usually show higher concentrations during the night, especially during period 2. One cause is the very low wind speeds at night, especially during period 2 (Fig. 3), which would reinforce the accumulation of pollutants. Under marine influence (periods 1 and 3), VOC concentrations are the lowest, especially during period 3, which is characterized by rainy days (27 and 28 September), high wind speed, and colder temperatures (Fig. 5). These conditions favor atmospheric dispersion. During transition periods and under continental influence (period 2), VOC concentrations exhibit a strong day-by-day variability with episodic nocturnal peaks in particular on 25 and 26 September. While these peaks are not always concomitant between VOC and are not associated with any increase in  $\text{NO}_x$  and CO levels, they occur under south and southwestern wind regimes, which are unusual wind regimes according to Fig. 1. This points out the potential influence of industrial and port activities other than fossil fuel combustion. For instance, maximum concentrations of butanes occurred during the period of the marine–continental regime shift with the well-established southwestern wind regime on 22, 23, and 26 September at the end of the day. Maximum concentrations of pentanes occurred during the night of 26 to 27 September like for aromatics (e.g., benzene) (Fig. 5).

Except during transition periods, the background levels of measured trace gases are not affected by the origin of air masses. This strongly suggests that the pollutants measured during TRANSEMED Istanbul were from local and regional sources. Finally, time series would suggest the influence of multiple local and regional sources other than traffic on VOC concentrations, likely industrial and/or port activities, at the super site.

Isoprene and its oxidation products (MACR+MVK) covariate most of the time in periods 1 and 3. They usually show their typical diurnal profiles with higher concentrations during the warmest days and at midday due to biogenic emission processes. Their significant correlation with temperature ( $R = 0.7$ ) implies emission from biogenic sources. Around the Besiktas site, 49.5% of the vegetation is occupied by hardwood and hardwood mix trees while only 6% is occupied by softwood and hardwood mix trees. While *Quercus* (isoprene emitter) only occupies 7.7% of the total vegetation coverage (Ministry of Forestry, personal communication, 2018), the presence of isoprene at the super site is probably due to the surrounding trees.

Except during transition periods, the background levels of measured trace gases are not affected by the origin of air masses. The background levels stay constant under continental or marine influence and regardless of the atmospheric lifetime of the species. This strongly suggests that the pollutants measured during TRANSEMED Istanbul were from local and regional sources. Finally, time series would suggest the influence of multiple local and regional sources other than traffic on VOC concentrations, likely industrial and/or port activities, at the super site.

Taking into consideration time series variability, diurnal variations have been split into periods 1 and 3 and period 2 for selected VOCs as well as two combustion-derived trace gases ( $\text{NO}_x$  and CO). Diurnal profiles of atmospheric concentrations are reported in Fig. 6. Local traffic counts for road transport (personal communication from Istanbul Municipality for fall 2014) and shipping ([https://www.marinetraffic.com/en/ais/details/ports/724/Turkey\\_port:ISTANBUL](https://www.marinetraffic.com/en/ais/details/ports/724/Turkey_port:ISTANBUL), 14 January 2019) are also reported in Fig. S6 in the Supplement. Maritime traffic is mostly for passenger shipping (58.02%) compared with 16% for cargo shipping. The diurnal profiles of ship and road traffic counts are similar.



**Fig. 5:** Time series of  $\text{NO}_x$ , CO and few VOC. Background colors represent the different periods relative to meteorological conditions (light grey period 1 and 3 and dark grey: period 2). Time series of  $\text{NO}_x$  data from the super site are in pink and the ones from Besiktas site are in red.

Generally, concentrations during period 2 are higher than the ones during periods 1 and 3 and show different diurnal patterns for some compounds. The profile of  $\text{NO}_x$  is consistent with the one of traffic counts (Fig. S6 of the Supplement).  $\text{NO}_x$  exhibits higher concentrations during the day and lower concentrations at night for both periods with a morning peak (07:30–08:30) and one early evening peak from 17:30 (Fig. 6a). This is typical of traffic-emitted compounds with morning and evening rush-hour peaks as observed in

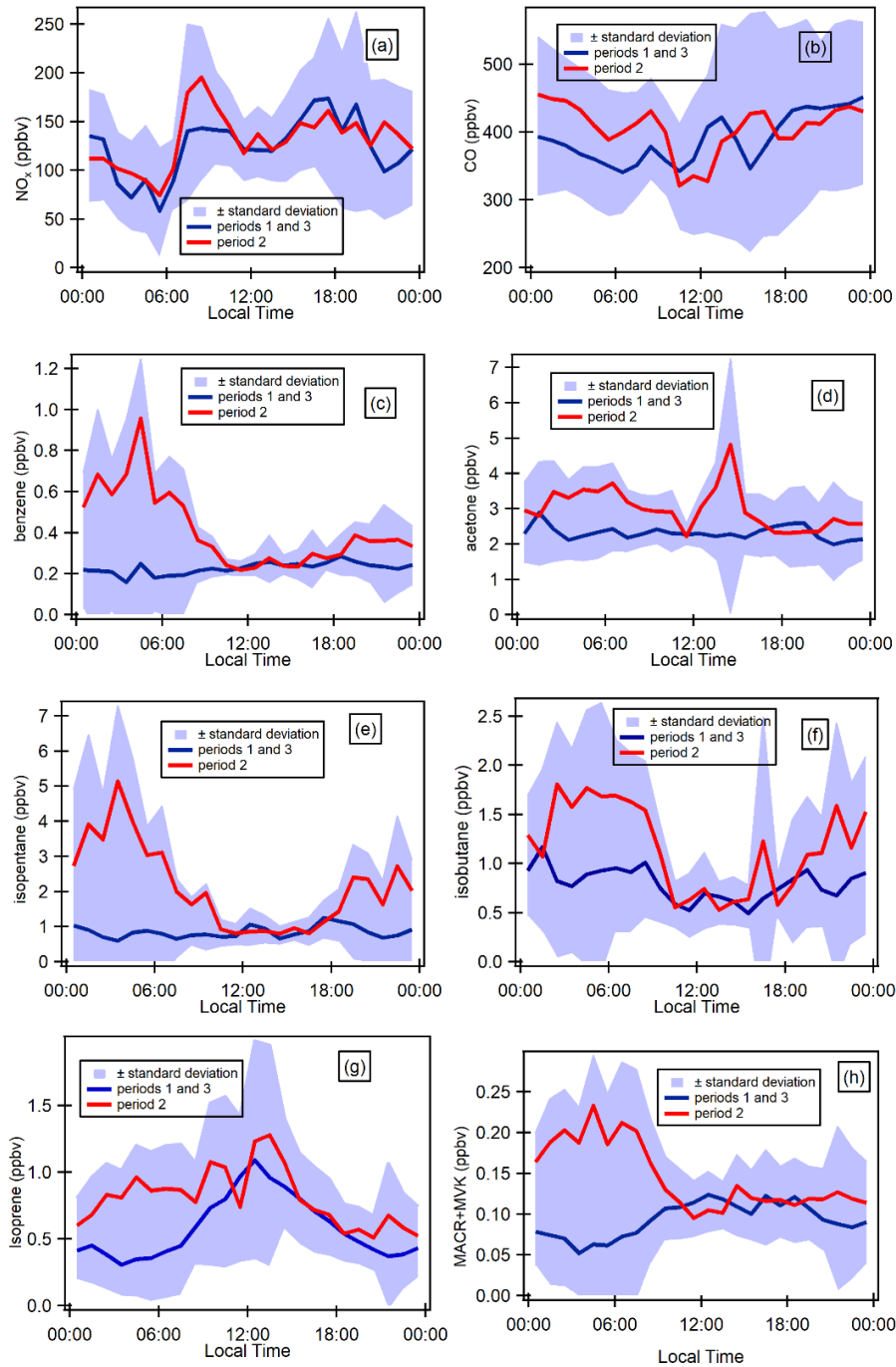
many other urban areas like Paris, France, in Europe (Baudic et al., 2016) or Beirut, Lebanon, in the eastern Mediterranean (Salameh et al., 2016). As already depicted in time series, the CO diurnal profile is different from that of NO<sub>x</sub>. CO concentrations show higher concentrations in the late evening and lower concentrations during the day. During the day, CO is also characterized by a double peak: one in the morning (08:30) and the other one in the middle of the day (Fig. 6b). Both NO<sub>x</sub> and CO show quite similar diurnal profiles between the three periods even if morning concentrations tend to be higher.

VOCs show different profiles from that of NO<sub>x</sub>. Under marine influence (periods 1 and 3), primary anthropogenic VOCs (i.e., benzene, alkanes, and other aromatics) almost exhibit a constant profile while they show a higher concentration from midnight until 10:00 under continental influence (period 2). For instance, benzene (Fig. 6d) and isopentane (Fig. 6f) nighttime concentrations increase by 4-fold compared to the levels under marine influence. In the middle of the day, the concentration levels are the same as during periods 1 and 3. The profiles of primary anthropogenic VOCs show the complex interaction between local and regional emissions and dynamics. Period 2 shows the influence of VOC emissions other than traffic and combustion processes (no effect on NO<sub>x</sub> and CO) at night. While the influence of traffic emissions on CO and VOC cannot be excluded; it seems that their emission level is not high enough to counteract the dispersion effect during the day unlike NO<sub>x</sub>. This will be further investigated in the PMF analysis.

Isoprene concentrations increase immediately at sunrise and decrease at sunset during periods 1 and 3 (marine influence), which indicates its well-known biogenic origin (Fig. 6g), which is light and temperature dependent. Isoprene and MACR+MVK concentrations increase at night during period 2 like other alkanes and aromatics, suggesting their potential anthropogenic influence.

Provided some interferences like furans could contribute to isoprene signal by PTR-MS measurements (Yuan et al., 2017), this would suggest an anthropogenic origin for isoprene. While the signals of  $m/z$  71 are commonly attributed to the sum of MVK and MACR, which are both oxidation products of isoprene under high-NO conditions, more recent GC-PTR-MS studies identified some potential interferences for MVK and MACR measurements, including crotonaldehyde in biomass-burning emissions, C5 alkenes, and C5 or higher alkanes in urban regions (Yuan et al., 2018). Such interferences cannot be ruled out here. During periods 1 and 3, MACR+MVK concentrations follow the same general pattern as isoprene.

With a relatively long atmospheric lifetime ( $\approx$  68d), acetone's concentration is quite constant throughout the day within period 1, with a peak in the middle of the day and lower concentrations during the night for period 2 (Fig. 6c). The peak in the middle suggests the presence of a secondary origin. Acetone can have both primary and secondary sources (Goldstein and Schade, 2000; Macdonald and Fall, 1993). Methanol and MEK have the same general pattern as for acetone during both periods without the peak in the middle of the day, suggesting that they might have the same emission source.



**Fig. 6:** Diurnal profiles of some selected gaseous species (ppbv). Blue shaded-areas represent the minimum and maximum diurnal concentrations over all the measurement periods, blue lines, the average diurnal concentrations during period 1 and 3 and red lines the average concentrations during period 2.

### 3.3 PMF results

#### 3.3.1 Factor identification

The factor profiles have been analyzed using the variability of their contribution together with several external variables ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ , meteorological parameters, emission profiles). PMF factors are displayed in Fig. 7. The time series and diurnal profiles of their contributions are displayed in Figs. 8 and 9, respectively.

### **Factor 1: Toluene from solvent use**

The speciation profile of factor 1 exhibits high concentrations of toluene with 57% of its variability explained by this factor (Fig. 7). There is also a small contribution of acetone (18%), MEK (18%), and xylenes (17%). While toluene and xylenes are related to traffic emissions, this factor does not correlate well with any traffic tracer gases ( $R = 0.33$  for  $\text{NO}_x$ ) and combustion trace gases in general ( $R = -0.03$  for  $\text{CO}$  and  $0.13$  for  $\text{SO}_2$ ). Moreover, toluene also contributes to the road transport factor (factor 5) but to a lesser extent. The time series are highly variable with erratic peaks regardless of the time of the day, especially during period 2 and to a lesser extent during period 1 (Fig. 8). The average diurnal profile looks constant, but the relative standard deviation is  $\pm 100\%$  (Fig. 9). Sources related to solvent use are among the expected non-combustive sources for toluene (Baudic et al., 2016; Gaimoz et al., 2011; Brocco et al., 1997; Na and Kim, 2001). In Turkey, toluene was already found in gasoline vehicle, solvent, and industrial emissions (Bozkurt et al., 2018; Yurdakul et al., 2013; Demir et al., 2011).

The toluene/benzene ratio ( $T/B$ ) is used as an indicator of non-traffic source influence (Elbir et al., 2007; Lee et al., 2002; Yurdakul et al., 2013). A  $T/B$  ratio  $\leq 2-3$  indicates the influence of traffic emissions on measured VOC concentrations (Gelencsér et al., 1997; Heeb et al., 2000; Muezzinoglu et al., 2001; Brocco et al., 1997), whereas  $T/B$  ratios  $\geq 2-3$  suggest the influence of sources other than traffic (such as solvent evaporation or industrial sources). The  $T/B$  ratio for this study is between 0.4 (with only four points below 2) and 48.6 (only one point above 29). Only 5.8% of the ratios were between 2 and 3, 48% were between 3 and 6, and 45% were above 6 with 34% between 6 and 10. This strongly suggests the influence of sources of toluene other than traffic. A high value of the  $T/B$  ratio is mostly found at industrial sites (Pekey and Hande, 2011). The median and mean values of  $T/B$  in this experiment are respectively 5.6 and 6.7, which can also indicate gasoline-related emissions (Batterman et al., 2006). However, the absence of other unburned fuel compounds like pentanes excludes this source. These ratios were calculated with toluene and benzene measured by the PTR-MS since the PMF run was performed using those data. By looking at the  $T/B$  ratio measured by the GC-FID, we found approximately the same conclusion: only 1% of the ratios were between 2 and 3, 47% were between 3 and 6, and 51% were above 6 with 38% between 6 and 10.

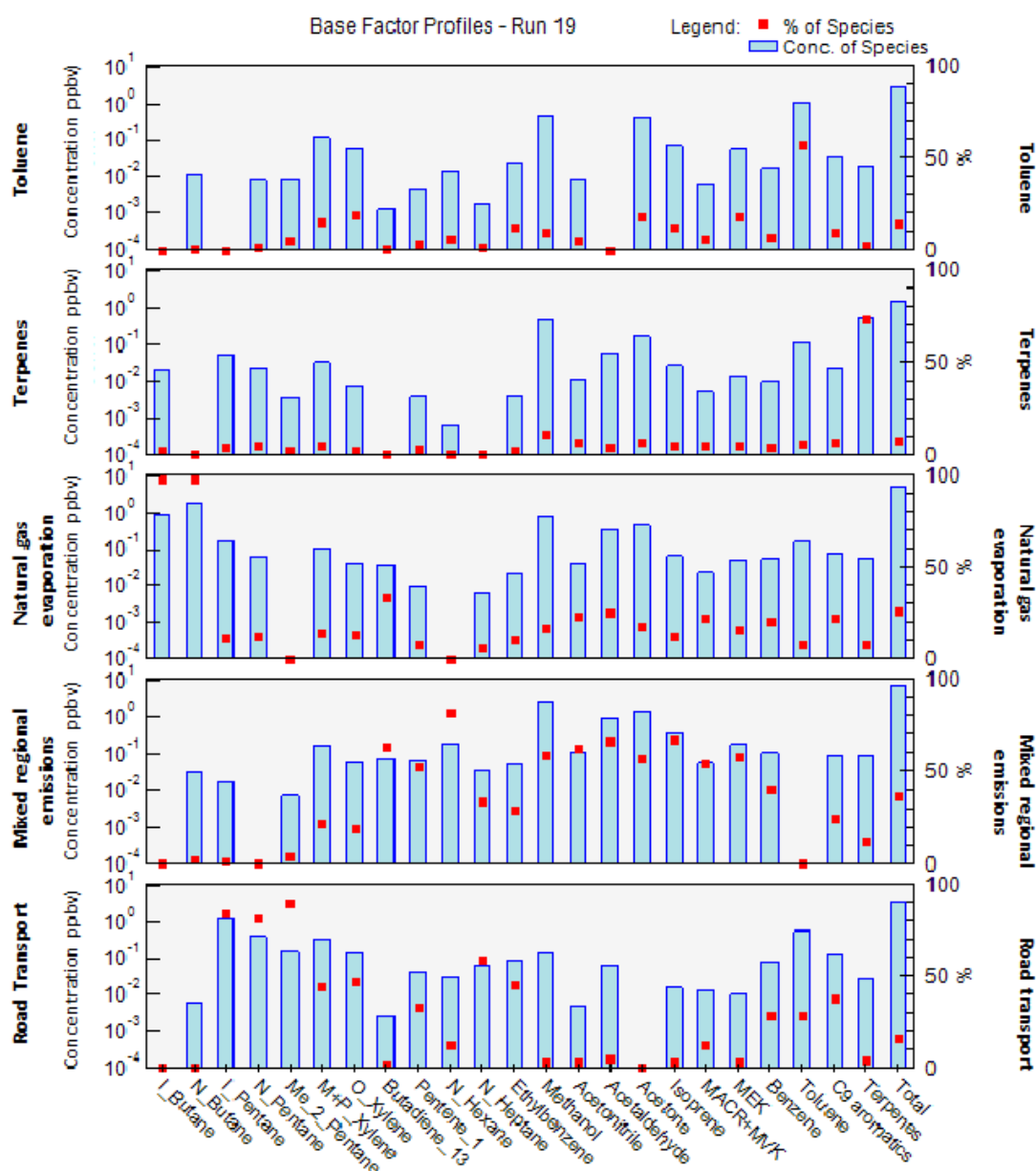
This factor represents 14.2% of the total contribution.

**Factor 2: Biogenic terpenes**

Factor 2 exhibits a high contribution of terpenes with more than 73% of their variability explained by this factor (Fig. 7). Terpenes are known as tracers of biogenic emissions (Kesselmeier and Staudt, 1999). Isoprene, which is also a biogenic tracer, has only 5% of its variability explained by this factor. Moreover, the diurnal profile of these two compounds shows opposite patterns as can be seen in Figs. 6 and 9, which indicates that their biogenic emissions are controlled by different environmental parameters: temperature for terpenes and light and temperature for isoprene (Fuentes et al., 2000). Furthermore, the Besiktas site is also surrounded by *Pinus*, which are terpene emitters and represent the maximum overall vegetation in Istanbul (up to 33%) (personal communication from Ministry of Forestry). This factor shows high concentrations and contribution during period 1 and the transition periods (Figs. 2 and 7), probably due to a higher temperature while they are almost not significant during period 3. As expected, terpenes do not correlate with any combustion-related gases ( $R < 0.14$  for  $\text{NO}_x$ , CO, and  $\text{SO}_2$ ).

The diurnal profile of this factor is characterized by high concentrations at night and early morning (until 08:30) and low concentrations during daytime (Fig. 9). This type of profile has already been observed at a background site in Cyprus (Debevec et al., 2017), in a forest of *Abies borisii-regis* in the Agrafa Mountains of northwestern Greece (Harrison et al., 2001), and at Castel Porziano near Rome, Italy (Kalabokas et al., 1997). In a shallower nocturnal boundary layer, low chemical reactions together with persistent emissions lead to the enhancement of their nocturnal mixing ratios. Terpene's lifetime toward OH and ozone is 1.2 to 2.6h and 5min (for  $\alpha$ -pinene) to 50min (for camphene), respectively (Fuentes et al., 2000). Dilution processes of the boundary layer in addition to the higher reactivity of terpenes towards the OH radical and ozone could explain the decrease in their concentrations during the day.

This factor is called “biogenic terpenes” and represents 7.8% of the total contribution.



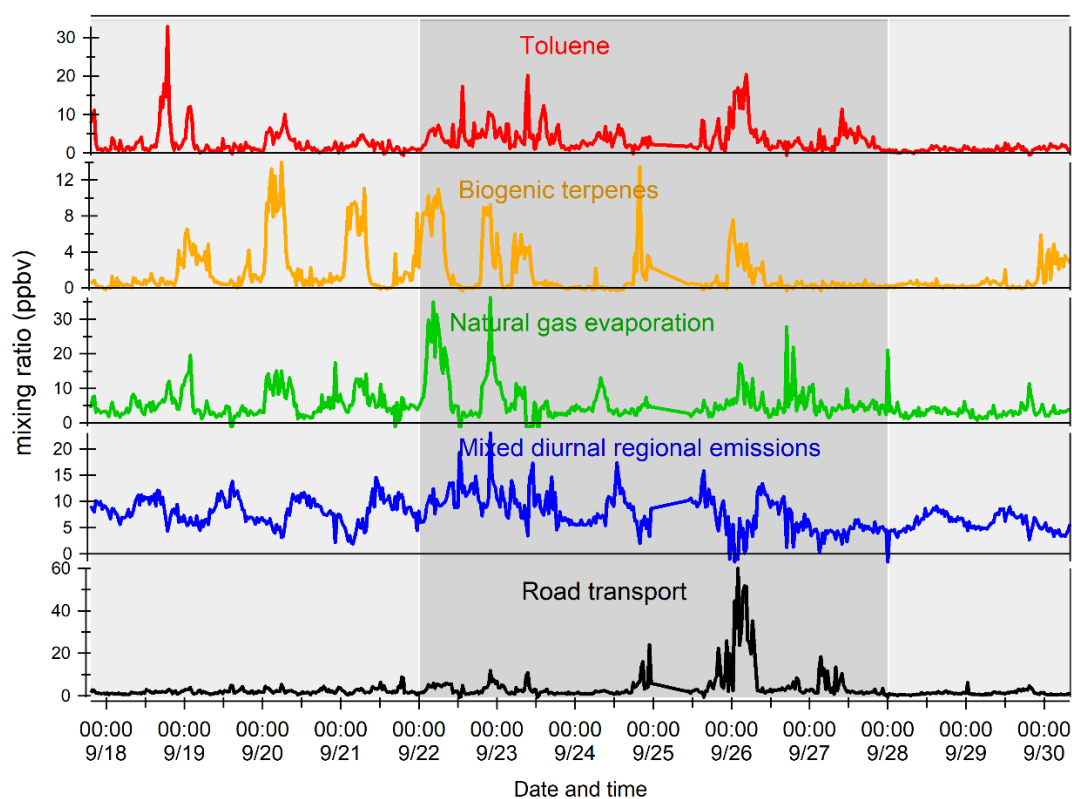
**Fig. 7:** Source composition profiles of the PMF factors. Source composition profiles of the PMF factors. The concentrations (ppbv) and the percent of each species apportioned to the factor are displayed as a pale blue bar and a red color box, respectively.

### **Factor 3: Natural gas evaporation**

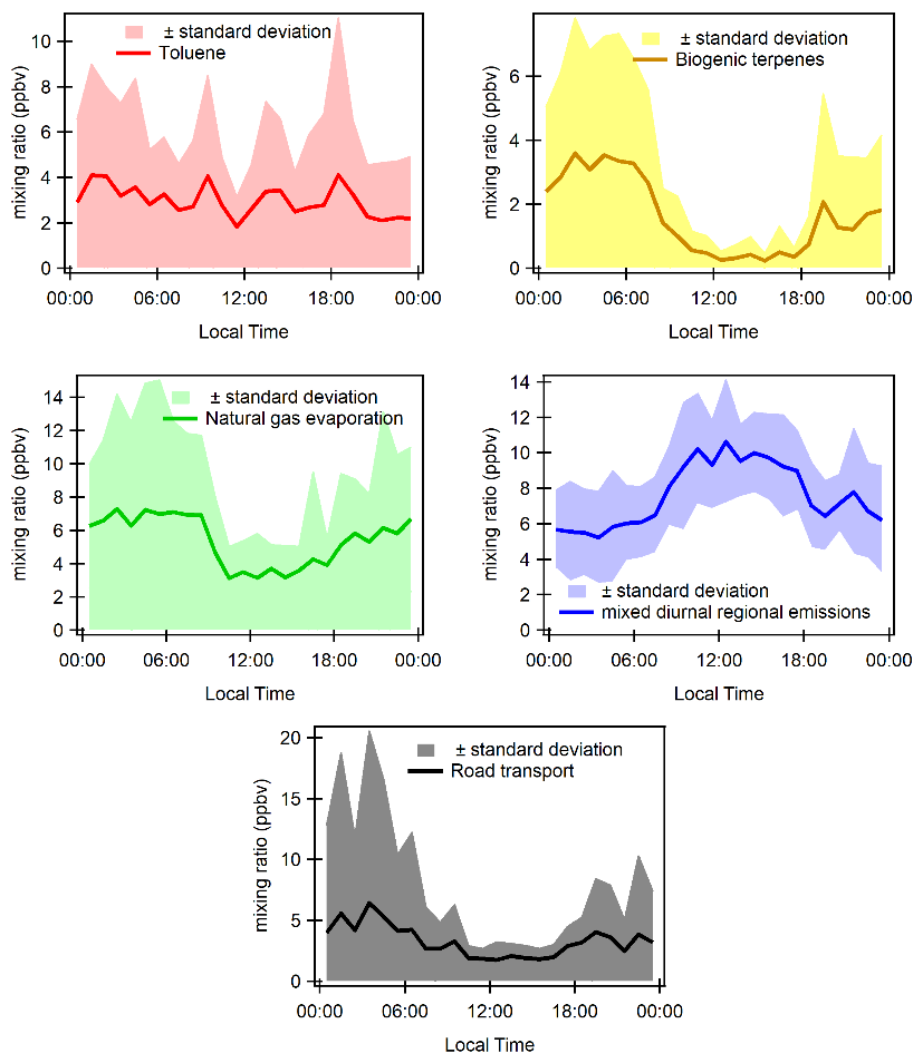
Factor 3 is essentially composed of butanes (iso/*n*) with more than 97% of their variability explained by this factor (Fig. 7). Isobutane is a typical marker of fossil fuel evaporative sources (Debevec et al., 2017; Na et al., 1998). This factor significantly explains the contributions of 1,3butadiene (32%), acetonitrile (23%), acetaldehyde (24%), MACR+MVK (21%), C9 aromatics (22%), and benzene (20%). Iso/*n* butanes correlate poorly with CO ( $R = 0.09$ ) and NO ( $R = 0.33$ ). The alkanes/alkenes ratio of this factor is

high (55), which points out the evaporative source of this factor (Salameh et al., 2014). At the same time, the pentanes (*n/iso*) and the other aromatic compounds are not well represented in factor 3. This suggests that butane evaporation is not related to evaporation from storage, extraction, and distribution of gasoline but rather to natural gas evaporation.

The diurnal profile of factor 3 is characterized by an increase in concentration at night and constant concentration from 10:00 to 18:00 with a slight peak in the middle of the day and in the evening (Fig. 9). This points out a source linked to the use of natural gas as an energy source, especially for cooking at lunchtime with the proximity of many restaurants near the measurement site. This type of profile has already been observed in Paris (Baudic et al., 2016). The time series are characterized by several peaks during period 2, which corresponds to the marine transition by the South-Southwest of Istanbul and the Marmara Sea (Fig. 8). The presence of a power plant with a capacity of 1350MW located in the southwest of Ambarli that uses natural gas as fuel and which can also contribute to the butane loads is noteworthy. This factor does not depend on temperature or on other trace gases ( $\text{NO}_x$ , CO, and  $\text{SO}_2$ ). The average relative contribution of the natural gas factor is 25.9%.



**Fig. 8:** Time series of factors contributions (in ppbv) extracted from the PMF.



**Fig. 9:** Diurnal variation of sources contributions (in ppbv).

#### **Factor 4: Mixed diurnal regional emissions**

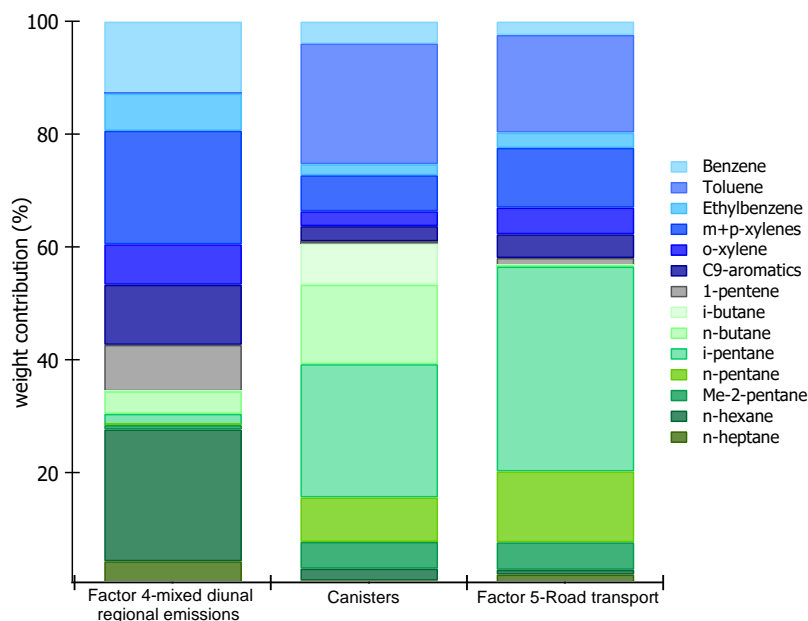
Factor 4 has a significant contribution of several primary and secondary as well as biogenic and anthropogenic species (Fig. 7). *N*-hexane is the most dominant species (81.6% of its variability is explained by this factor). However, knowing that this compound has more than 70% of the missing values, the analysis related to this compound should be performed carefully. The great contribution of isoprene (66%) in factor 4 points out its biogenic emissions. Biogenic emissions of isoprene are directly related to temperature as well as solar radiation (Steiner and Goldstein, 2007; Owen et al., 1997; Geron et al., 2000). Note that this factor correlates well with the ambient temperature ( $R = 0.70$ ). Despite the percentage of missing values, the biogenic contribution for this factor can also be explained by the presence of 1,3butadiene and 1-pentene likewise emitted by plants (Goldstein et al., 1996). Factor 4 is also characterized by the presence of oxygenated compounds such as isoprene oxidation products like MACR+MVK (54%), acetaldehyde (66%), acetone (57%), methanol (59%), and MEK (59%). These oxygenated species can have primary sources

(both anthropogenic and biogenic) and are also formed secondarily by the oxidation of primary hydrocarbons (Yáñez-Serrano et al., 2016; Millet et al., 2010; Goldstein and Schade, 2000; Singh et al., 2004; Schade et al., 2011).

Aromatic compounds (benzene 40%, ethylbenzene 29%, C9 aromatics 24%, and xylenes 20% on average) are also well represented in this factor. While they enter in the composition of fossil fuel combustion by constituting the unburned fraction of vehicle exhaust emissions as for C5 alkanes (Buzcu and Fraser, 2006), their proportion in factor 4 does not compare with that of traffic emissions derived from canister measurements along the Barbaros (Bd) (Fig. 10). Solvent use activities from domestic or industrial sectors can also emit aromatics higher than C6. Therefore, the presence of aromatics in factor 4 would be related to solvent use activities. Acetonitrile, highly present in factor 4, is usually used as a biomass burning tracer (Holzinger et al., 1999).

The diurnal profile is characterized by an increase in concentration during the day and a decrease in concentrations at night (Fig. 9). When looking at external variables, this factor correlates well with SO<sub>2</sub> ( $R = 0.5$ ), which is a tracer of industrial emissions and ship emissions (Lee et al., 2011), but with neither NO<sub>x</sub> ( $R = 0.25$ ) nor CO ( $R = -0.06$ ). Indeed, the city of Istanbul experiences the highest industrial activities in the country (Markakis et al., 2012) while the Bosphorus strait is 500m away. The diurnal shape is also similar to that of ship traffic counts (Fig. S6 of the Supplement), which follows that of road traffic.

The potential influence of ship emissions has been investigated by looking at the ratio of V/Ni derived from the elemental composition of PM<sub>2.5</sub>. This ratio has been commonly used as a tracer of ship emission influence (Viana et al., 2014; Pey et al., 2013; Becagli et al., 2012). While some papers assume that a ratio of 3 usually signifies the impact of ship emissions (Mazzei et al., 2008; Pandolfi et al., 2011), a deeper analysis of the literature suggests that this ratio is highly variable from 0.7 up to 4.5 (Isakson et al., 2001; Agrawal et al., 2008). When plotting particulate V versus Ni concentrations integrated over a 24h period in September 2014, a ratio of  $2.72 \pm 0.89$  is found (see Fig. S7 in the Supplement). However, the scatterplot of 6h integrated data reveals a more scattered distribution of points on both sides of the fitting line. First, the derived V-to-Ni value seems to be controlled by the sampling time resolution and a fixed value cannot be used as evidence of ship emission influence. Second, while the Istanbul points lie between the upper and lower limits, some of them are higher than 4.5. Other sources like coal combustion can affect the V and Ni distribution (Oztürk et al., 2019). Finally, by comparing this factor (C5– C7 alkanes, aromatic compounds, 1-pentene, and acetone) to that of ship emissions at berth in Jingtang port (Xiao et al., 2018), no similarity was found. While an influence of ship emissions is not excluded, there is no direct evidence from VOC measurements.



**Fig. 10:** Comparison of speciated profiles issued from canisters (traffic source) and Factor 4 and 5 of PMF simulations. The species contributions are expressed in percentage volume.

The analysis of the time series shows that the background level of this factor varies as a function of the meteorological period (Fig. 8). During period 2, an increase in minimum concentrations is observed, which may be related to the lower wind speed that favors the stagnation of pollutants. We assume that secondary production affects this factor since the presence of many secondary compounds (MACR+MVK, MEK, acetaldehyde, etc.) is observed. To conclude, this factor can be related to a combination of primary and secondary anthropogenic (combustion, industrial, and ship emissions) as well as biogenic emissions. By considering the different origins of species and their diurnal emission, this factor was labeled “mixed regional emissions factor”. It represents 36.3% of the total VOC contribution.

By increasing the number of factors, isoprene was isolated into a seven-factor solution. By increasing the number of factors to eight, isoprene was not isolated anymore (Fig. S8). By using only the PTR-MS data (10min time resolution) for the PMF run, isoprene and its oxidation products have been isolated as well. Synchronizing the PTR-MS data with the GC-FID time step (30min resolution) degrades the time resolution and smooths the variability of the data and, consequently, the ability of the PMF model to isolate biogenic emissions from other sources.

### **Factor 5: Road transport**

The profile of factor 5 exhibits high contributions of pentanes (iso, *n*, and 2-methyl) with on average 84% of their variability explained by this factor (Fig. 7), followed by *n*heptane (58%). A total of 32% of the variability of 1-pentene is also explained by this factor.

Aromatic compounds, such as ethylbenzene (45%), *o*-xylenes, (*m+p*)-xylenes (47%), C9 aromatics (37%), benzene (28%), and toluene (28%), which are considered typical fossil fuel combustion products (Sigsby et al., 1987), are also predominant species in this factor. Isopentane is one of the most abundant VOCs in the traffic-related sources (Buzcu and Fraser, 2006).

To help in identifying the main sources related to this factor, a comparison between its profile and that obtained from near-source traffic measurements was performed (see Fig. 10). Contrary to factor 4 (mixed regional emissions), both profiles are similar. Factor 5 is much more enriched in aromatics compared to C5 alkanes by almost a factor of 2.

The diurnal profile of factor 5 showed an increase in concentrations from midnight until sunrise and an almost constant concentration during the rest of the day with several small peaks (Fig. 9). Morning peaks (06:30 and 09:30) and a night peak (19:30) are observed. This increase in concentrations corresponds to the morning and evening traffic rushhour periods. After 18:30 the absolute concentration of this factor stayed high and increased for several reasons: ongoing emissions until 3h 30min, lower photochemical reactions, and atmospheric dynamics (the shallower boundary layer leads to more accumulation of pollutants at night). Lower concentrations are observed during late morning until 18:30. The reduction of concentration of this factor during the day could be explained by dilution processes and OH oxidation processes.

The time series shows a period of a peak and a relatively high contribution of this factor in the night of 26 to 27 September (Fig. 8). Factor 5 is the closest to a traffic related source that covers exhaust emissions and gasoline evaporation emissions. However, the contribution of this factor does not correlate with the traffic tracer NO<sub>x</sub>. This factor represents 15.8% of the total VOC contribution.

As discussed in Yuan et al. (2012), the effect of photochemistry on factor composition had been analyzed by looking at the scatterplots of the contribution of the PMF factors to each VOC as a function of its OH rate constant ( $k_{OH}$ ). Nevertheless, no clear evidence from photochemistry was found for the Istanbul PMF factor's contributions.

This study shows that PMF was more easily able to extract some factors (like biogenic terpenes) than others (like diurnal regional factors). These results are consistent with other Turkish cities where sources other than traffic (mostly industrial source) drive the VOC emissions (Yurdakul et al., 2013b; Pekey and Hande, 2011; Civan et al., 2015; Dumanoglu et al., 2014). However, in the EMB, traffic-related emissions are the most dominant source and accounted for 51% and 74% in winter and summer, respectively, in Beirut, Lebanon (Salameh et al., 2016). Kaltsonoudis et al. (2016) also found that traffic and biogenic emissions were the dominant source of VOC during summer in Patras and Athens. In Paris, Baudic et al. (2016) found that 25% of the total VOC contributions were related to traffic, 15% to biogenic factors and 20% to solvent use compared with 14.2% and 23% to natural gas and background factors that the PMF has not able to dissociate. These differences in

contributions with this study could be due to the differences in input data. Thus, PMF results depend strongly on input data. Furthermore, it was shown in McDonald et al. (2018) that source apportionment studies largely underestimated the influence of volatile chemical species (including organic solvents, personal care products, adhesives, etc.) as sources of urban VOCs. This underestimation could be explained by the fact that VOCs are not measured in all their diversity in source apportionment studies in contrast with what was done in McDonald et al. (2018).

### 3.4 Emission ratios of VOC to CO

The determination of emission ratios (ER) is a useful constraint to evaluate emission inventories (Warneke et al., 2007; Borbon et al., 2013). The emission ratio is the ratio of a selected VOC with a reference compound that does not undergo photochemical processing mostly CO or acetylene due to their low reactivity at urban scale and as tracers of incomplete combustion (Borbon et al., 2013; Salameh et al., 2017). The linear regression fit method (LRF) is a commonly used method to calculate emission ratios: the ER corresponds to the slope of the scatter plot between a given VOC vs CO or acetylene (Borbon et al., 2013; Salameh et al., 2017). Another method is the photochemical age method (de Gouw, 2005; de Gouw et al., 2018; Warneke et al., 2007; Borbon et al., 2013) which is based on the concentration ratios and the photochemical age. In this study, poor correlation between targets VOC and CO is found ( $R^2 \leq 0.16$ ) as could be deduced from the time series analysis (see section 3.2.2) and the PMF analysis. Indeed, fossil fuel combustion derived activities are not dominating the VOC distribution. As a consequence, the LRF method cannot be applied. Here the emission ratio was determined by the mean value of each  $\Delta(\text{VOC})$ -to- $\Delta(\text{CO})$  concentration ratio over the whole period of measurements. The terms “ $\Delta(\text{VOC})$ ” and “ $\Delta(\text{CO})$ ” correspond to the measured concentrations of VOC and CO subtracted by VOC and CO background concentrations respectively. Given the diurnal and data day-to-day variability of dynamics (see section 3.3.2), one daytime and nighttime CO background values were estimated for each day by extracting the daytime and nighttime minimum concentration values. For CO, the daytime background values range between 213.5 and 367.2 ppb and the nighttime background values range between 211.5 and 406.7 ppb. For VOC, the background values depend on the compound. At night, the background values lie between 1.3 and 3.4 ppb for a long-lived compound like acetone and between 0.2 and 1.1 for a short-lived compound like (m+p)-xylenes. For the following discussion, we will refer to VOC-to-CO ratio instead of “ $\Delta(\text{VOC})$ -to- $\Delta(\text{CO})$ ” ratio.

Photochemistry can affect the value of emission ratios (Borbon et al., 2013). Comparing daytime to nighttime ratios is one way to evaluate the effect of daytime photochemistry by assuming that chemistry can be neglected at night except for alkenes (de Gouw et al., 2018) and the composition of emissions does not change between day and night. While the ratio between nighttime emission ratios and daytime emission ratios shows a decrease of 37% on average during the day, this decrease is not dependent on the OH kinetic constants of each VOC (Figure S9). This suggest that these differences are rather controlled by the

changes in emission composition between day and night. As a consequence, the emission ratios have been determined on the whole dataset.

The emission ratios VOC-to-CO in Istanbul are displayed in Table 3 and compared to the ones in other urban areas worldwide. The emission ratios determined in Istanbul are usually higher than the ones of other cities but in the same range of magnitude. C4-C5 alkanes, toluene and oxygenated VOCs show the highest emission ratio values. Most of the values are consistent within a factor of 2 with, at least, one determined in other cities of post-industrialized or developing countries.

**Table 3:** Urban VOC-to-CO emission ratios determined during Istanbul field campaign and compared to the ones determined in Los Angeles (North America), Paris (Europe), Mexico (Central America) and Beirut (Middle East) during previous field campaigns. Bolded values are the ones within a range of factor of +/- 2 between Istanbul and at least one other urban area.

VOC	Istanbul September 2014 mean ratio (pptv VOC [ppbv CO] <sup>-1</sup> This study	Los Angeles May-June 2010 (de Gouw et al., 2018; Borbon et al., 2013) (pptv[ppbvCO] <sup>-1</sup>	Paris July 2009 (Borbon et al.,2013) (pptv[ppbvCO] <sup>-1</sup>	Mexico March 2009 (Bon et al., 2011b) (pptv[ppbvCO] <sup>-1</sup>	Beirut January 2012 (Salameh et al., 2017) (pptv[ppbvCO] <sup>-1</sup>
isobutane	<b>9.74</b>	3.08	4.53	<b>7.2</b>	3.30
n-butane	<b>20.2</b>	4.42	<b>10.1</b>	<b>21.7</b>	6.70
isopentane	<b>19.3</b>	8.69	<b>10.8</b>	3.3	5.30
n-pentane	8.87	3.26	3.08	2.5	1.10
n-hexane	8.06	1.13	1.15	1.49	0.90
n-heptane	<b>2.61</b>		<b>2.03</b>	0.36	0.40
2-methyl-pentane	3.55		1.29	1.33	1.20
1.3-butadiene	<b>0.64</b>	<b>0.35</b>	<b>0.39</b>	0.27	<b>0.50</b>
1-pentene	<b>1.51</b>			0.15	<b>1.40</b>
Benzene	<b>3.27</b>	1.30	1.07	1.21	<b>2.00</b>
Toluene	30.9	3.18	12.3	4.2	11.10
Ethylbenzene	<b>2.66</b>	0.57	0.95		<b>1.40</b>
(m+p)- xylenes	<b>8.98</b>	1.79	4.59		<b>4.80</b>
o-xylene	4.16	0.67	1.09		1.70
C9-aromatics	<b>5.10</b>			<b>2.8</b>	
Methanol	<b>35.9</b>	<b>21.2</b>		2.1	
Acetaldehyde	14.0	5.42		1.0	
Acetone	<b>15.2</b>	<b>11.6</b>		0.51	
MEK	4.69	0.88		0.29	

### 3.5 Evaluation of global emission inventories

In this section, the VOC emissions from anthropogenic sources and road transport source by three references global emission inventories downscaled to Istanbul are evaluated: MACCity (Granier et al., 2011) for 2014, EDGAR (Crippa et al., 2018) for 2012, and

ACCMIP (Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project) (Lamarque et al., 2010) for 2000 (figure 11.a,b and c). Emission data for ACCMIP and MACCity inventories are available in the ECCAD database (<http://eccad.aeris-data.fr/>), and the one for EDGAR inventory is available in the EDGAR database (<http://edgar.jrc.ec.europa.eu/>). This evaluation is based on the VOC-to-CO emissions ratios calculated in the previous section (3.4) following Salameh et al. (2016):

$$\text{VOC}_{\text{estimated}} = \text{ratio} \left( \frac{\text{VOC}}{\text{CO}} \right)_{\text{PMF Road transport factor}}^{\text{all observations}} \times \text{CO}_{\text{inventory}} \quad (4)$$

Where:

- VOC estimated is the estimated emission for an individual VOC or a group of VOC in tons/year for all anthropogenic emissions or road transport emissions.
- CO inventory is the extracted emission of CO from either ACCMIP (in Tg/year), MACCity (in Tg/year), or EDGAR (in tons/year).
- VOC/CO is either the VOC-to-CO ratio calculated in section 3.4 or the VOC-to-CO ratio determined from each VOC contribution in the PMF road transport factor (in  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  of VOC/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  of CO).

Species in emission inventories are sometimes lumped (grouped) as a function of their reactivity for chemical modeling purpose and species label does not always correspond to a single species. For instance, methanol in Edgar not only corresponds to methanol itself but all alcohols. Moreover, summing some species from observations is sometimes needed to fit with the inventory lumping like alkanes higher than C4 in MACCITY but is limited to the number of the measured species. As a consequence, the comparison is not direct and requires special care (see the following discussion).

The annual VOC and CO emissions for EDGAR (0.1 x 0.1 resolution) was determined by summing the emissions of 12 grids over a domain encompassing the sampling site (longitude between 28.9 and 29.1°; latitude between 40.9 and 41.2°). For ACCMIP and MACCITY, the emissions values for the city of Istanbul was taken as available in the ECCAD database.

Further information about the emissions inventory will be found in Table S10 of the supplement material.

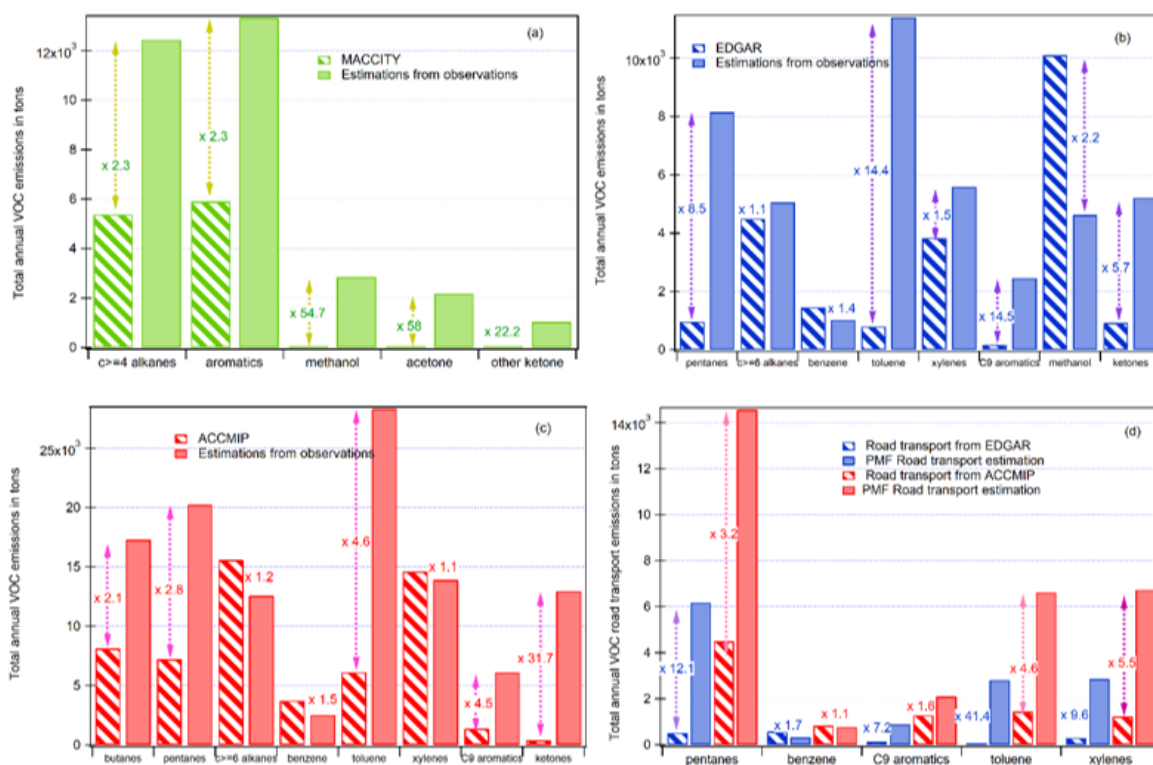
Figure 11 shows the comparison of the estimated emissions of some speciated VOCs derived from observations and PMF for the road transport and the ones from the three global emission inventories downscaled to Istanbul megacity.

The total annual VOC anthropogenic emissions by global inventories are usually either within the same range by a factor of two to three for alkanes and aromatics or underestimated by an order of magnitude, especially for oxygenated compounds up to a factor of 58 for acetone by Edgar. These results are consistent with previous evaluations carried out in the Middle East (Salameh et al., 2016) and for northern mid latitude urban areas (Borbon et al., 2013). One exception is methanol in Edgar which is 2.2 times higher than our estimations from observations. This might be due to the inclusion of other

alcohols in the methanol label in Edgar as discussed above. One should note that the emissions of CO and VOCs from MACCITY are usually lower than the ones from ACCMIP and EDGAR which can be explained by the different year of reference. The global emissions by inventories were not within the same year: 2000 for ACCMIP, 2014 for MACCITY and 2012 for Edgar. The CO emissions by inventories were compared for the same year. It was found that ACCMIP and MACCITY had the same CO emissions while the emissions in Edgar were two times lower than those from MACCITY and ACCMIP. In 2012, emissions of CO by Edgar was similar to the ones of MACCITY.

The evaluation of the road transport emissions (Figure 11.d) is limited to the compounds from the unburned fuel fraction; while there is still an underestimation by the emission inventories except for benzene, the differences are lower than for all anthropogenic emissions. The differences never exceed a factor of 12.1 (pentanes). Again, the differences for pentanes should be seen as a lower limit because of the number of measured pentanes which are limited to n-pentane and isopentane.

While these results provide a first detailed evaluation of VOC annual emissions by global emission inventories, they are based on a limited period of observations in September 2014 (2 weeks). Additional VOC observations at different periods of the year including the heating and non-heating period will be very useful to strengthen this first evaluation by taking into account the seasonal variability of emissions. However, they confirm the urgent need in updating global emission inventories by taking into account regional specific emissions.



**Fig. 11:** Comparison of the estimated emissions inventory from observations and PMF results and global emission inventories: a) MACCcity, b) EDGAR, c) ACCMIP, d) Road transport for ACCMIP and EDGAR inventory.

#### 4. Conclusions

VOC measurements were performed in Istanbul (Turkey) at an urban site in Besiktas in September 2014. The VOC measurement instruments include an airmoVOC GC–FID and a PTR-MS at the super site completed with sorbent tubes and canisters within the megacity close to major emission sources. A total of 23 of the 70 NMHCs quantified were continuously collected at the urban site.

During the intense field campaign, three periods had been selected from the meteorological parameter analysis and limited by two transitional periods. VOC variabilities were driven by the meteorological conditions observed, with higher concentrations during period 2 (under continental influence) and lower concentrations during periods 1 and 3 (under marine influence). Also, most of the VOCs were characterized by an increase in concentrations at night and early morning and lower concentrations during the day.

The average composition of VOCs is mainly composed of OVOCs, which represent 43.9% of the total VOC mixing ratio observed, followed by alkanes (26.33%), aromatic compounds (20.66%), alkenes (4.81%), terpenes (3.44%), and acetonitrile (0.84%). The average atmospheric composition of anthropogenic VOCs is similar to those observed in European megacities like Paris and London, suggesting the impact of traffic emissions for those compounds. However, much evidence of the impact of sources other than traffic, like industrial activities under continental and south-southwesterly wind regimes or ship emissions on IVOC loads, has been found. This evidence was also observed in the time series analysis where the influence of multiple sources other than traffic was also suggested. Time series and diurnal profile analyses suggest the influence of multiple sources other than traffic on VOC concentrations at the super site and likely industrial and/or port activities. Five factors have been extracted by the model and then compared to source profiles established by off-line nearsource measurements. These results also confirmed that road transport is not the dominant source by only explaining 15.8% (factor 5) of measured VOC concentrations, differing from the local emission inventory. Other factors as sources resolved by the model were toluene (14.2%), biogenic terpenes (7.8%), natural gas evaporation (25.9%, mainly composed of butanes), and a last factor characterized by mixed regional emissions (36.3% and composed of most of the species). Evaluating the PMF results, there is no evidence of the impact of ship emissions on VOC distribution. It is also shown that the commonly used ship emission tracer derived from PM<sub>2.5</sub> composition should be used with caution.

Several sensitivity tests on PMF results based on input data have been carried out to evaluate the effect of the time resolution when combining different instrumentation measurements. Sensitivity tests also analyzed the impacts due to the number of missing values and the number of species integrated in each model run as well as the impact of interpolation on

input data. While some sensitivity tests do not perform as well as the reference run, they all showed that the same factors are identified even though their relative contributions could be slightly modified.

Considering our results and knowing that the measurement period was quite short, long-term measurements at different times of the year will be valuable to assess the seasonality effect on source contributions in Istanbul.

Emission ratios (ERs) of VOC relative to carbon monoxide (CO) were calculated and compared to those of many megacities. The emission ratios determined in Istanbul were found to usually be higher than those of other cities. These ERs have then been used to evaluate three global emission inventories: MACCity, ACCMIP, and EDGAR. The results showed that the total annual VOC anthropogenic emissions by global inventories are usually either within the same range by a factor of 2 to 3 for alkanes and aromatics or underestimated by an order of magnitude, especially for oxygenated compounds. For the road transport emissions, there is still an underestimation by global inventories except for benzene.

Even though these results provide a first detailed evaluation of VOC annual emissions by global emission inventories in Istanbul, measurements are carried out for a limited periods of time (2 weeks). Thus, longer measurement period at different seasons of the year will be very useful to strengthen and complete these results.

*Data availability.* The data used for the study presented here can be provided upon request. Please contact Agnès Borbon ([agnes.borbon@uca.fr](mailto:agnes.borbon@uca.fr)).

*Supplement.* The supplement related to this article is available online at: <https://doi.org/10.5194/acp-19-15131-2019-supplement>.

*Author contributions.* BTPT is a PhD student; she is responsible for the data analysis presented in this work. PD supported the data analysis. FÖ was the Turkish PI of the TRANSEMED Istanbul campaign. She dealt with the implementation of the super site and the aerosol measurements. TS supported the PMF output analysis. SS was one of the French partners of the project; he took part in the field campaign and supervised the analysis of VOC samples at the laboratory. CA was the Lebanese partner of the project; he took part in the field campaign for trace gas analysis and the scientific discussions. Banu Çetin is one of the Turkish partners; together with Fatma Ozturk she was in charge of the super site implementation and took part in the field campaign. CG was in charge of the trace gas measurements 675 (GC–FID, PTR-MS) on the field and chromatogram treatment, MK is a PhD student; she was in charge of the PM measurements in the field and their analysis at the laboratory. SE implemented the FLEXPART model, and AB is the PI of the TRANSEMED project. She coordinates the project and supervises BTPT's PhD.

*Special issue statement.* CHemistry and AeRosols Mediterranean EXperiments (ChArMEx) (ACP/AMT inter-journal SI) SI statement: This article is part of the special issue

“CHemistry and AeRosols Mediterranean EXperiments (ChArME<sub>x</sub>) (ACP/AMT inter-journal SI)”. It is not associated with a conference.

*Acknowledgements.* The French and Turkish ChArME<sub>x</sub>/MISTRAL and TÜBİTAK, respectively, are acknowledged here. The grant provided by Bolu Abant İzzet Baysal University (BAIBU) Scientific Research Projects Coordination Office (BAP) is also acknowledged (grant number 2015.09.02.825).

*Financial support.* The field campaign in Istanbul was supported by the ENVIMED/MISTRALS 2013 call. This work is also part of the ChArME<sub>x</sub> program. ChArME<sub>x</sub> is the atmospheric component of the French multidisciplinary program MISTRALS (Mediterranean Integrated Studies at Regional and Local Scales). ChArME<sub>x</sub> France was principally funded by INSU, ADEME, ANR, CNES, CTC (Corsica region), EU/FEDER, Météo-France, and CEA. This study is also partly supported by the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) with the project number 113Y025. This research has been supported by ENVIMED the Bolu Abant İzzet Baysal University Scientific Research Projects Coordination Office (grant no. 2015.09.02.825).

*Review statement.* This paper was edited by Evangelos Gerasopoulos and reviewed by two anonymous referees.



# Annexes de l'article 1



## 1. Uncertainties calculation

The concentration uncertainty  $\sigma_{ij}$  of a species  $j$  for the sample  $i$  measured by the GC-FID was calculated as follow:

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\left(\frac{DL}{3} + u * x_{ij}\right)^2 + \left(\frac{w}{2} * x_{ij}\right)^2} \quad (1)$$

Where  $DL$  is the detection limit of the GCFID (in ppt). It equals 20 ppt for all the compounds except for n-heptane (4 ppt) (Baudic et al., 2016).

$u$  is the repeatability of the measurement (in %), obtained from the repeated injection of the NPL standard of 4 ppb. It ranges between 5 and 12 % depending on the compounds.

$w$  is the expanded uncertainty of the NPL standard (2 % for all the compounds).

$x_{ij}$  is the concentration of species  $j$  in sample  $i$ .

The uncertainties of VOCs measured by the PTRMS were computed as follow:

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\left(\frac{DL}{3} + u * x_{ij}\right)^2 + \left(\frac{\sigma}{C_{STD}} * x_{ij}\right)^2} \quad (2)$$

$DL$  value ranges from 21 (C9-aromatics) to 1192 ppt (methanol).

The repeatability  $u$  ranges between 1.7 % (toluene) and 30.5 % (c9-aromatics).

$C_{STD}$  is the diluted concentration (5 ppb) from the Gas Calibration Unit and the Ionimed standard (1 ppm).

$\sigma$  is the uncertainty of the 5 ppb-diluted  $C_{STD}$  concentration calculated using Equation 3:

$$\sigma_{ij}^2 = \left(\frac{F_{STD}}{F_{STD} + F_{ZERO}}\right)^2 * u_{CSTD}^2 + \left(\frac{-F_{STD}}{(F_{STD} + F_{ZERO})^2}\right)^2 u_{FSTD}^2 + \left(\frac{-1}{(F_{STD} + F_{ZERO})^2}\right)^2 u_{FZERO}^2 \quad (3)$$

–  $F_{STD}$  is the standard air flow (10 mL/min).

–  $F_{ZERO}$  is the air zero flow (2000 mL/min).

–  $U_{CSTD}$  is the error on the 1 ppm-Ionimed standard as indicated by the manufacturer (50 ppb).

–  $U_{FSTD}$  is the error on the generated standard air flow determined at the laboratory ( $\pm 0.08$  mL/min).

–  $U_{FZERO}$  is the error on the generated dilution air flow determined at the laboratory ( $\pm 197$  mL/min).

The uncertainty of the PTRMS ranges between 5 % (toluene) and 59 % (acetaldehyde) of the concentrations while the uncertainty for the GC-FID ranges between 4 % (2-methylpentane) and 17 % (o-xylene) of the concentration.

For compounds which have a percentage of missing data exceeding 40 %, the uncertainty equals 4 times the median the measurement as suggested in Paatero et al. (2014). For compounds that have a percentage of missing data below 40 %, the uncertainty was equal to 4 times the interpolated value.

This method of uncertainty calculation enables to strongly weight those particular values and to limit their impact on the model result.

In order to better judge the general quality of the chemical compound data, Paatero & Hopke, (2003) have developed a method based on the signal to noise ratio (S/N) which is computed directly by the PMF model according to the equation 4:

$$\frac{S}{N} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (x_{ij} - s_{ij})^2}{\sum_{j=1}^n s_{ij}^2}} \quad (4)$$

This ratio indicates whether the variability in the measurements is real or within the noise of the data. The species have been categorized as bad and strong according to the following criteria:

- S/N ≥ 1: strong quality
- S/N ≤ 1: bad quality

All the compounds have a S/N ratio higher than 1 showing the high quality of the input dataset. S/N ratio ranges between 1.23 (1, 3-butadiene) and 9.46 (n-butane) for compounds measured by the GCFID and ranges from 2.00 (acetonitrile) to 9.96 (toluene) for PTRMS species.

2. Figures and tables

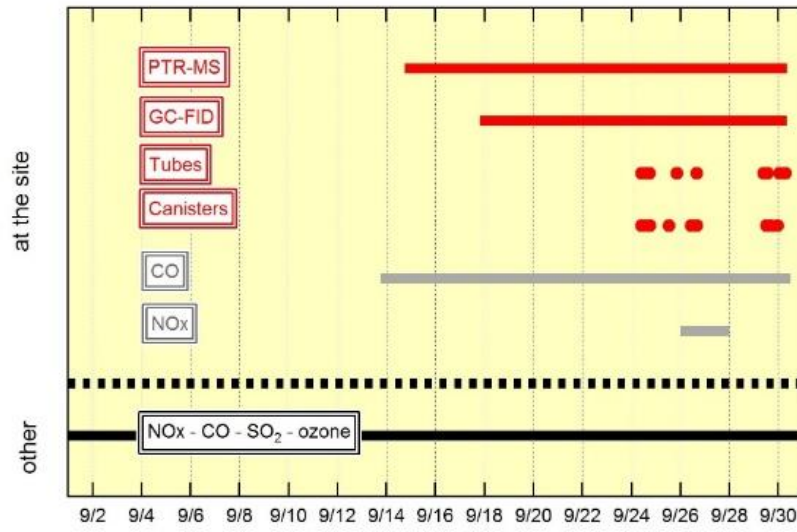
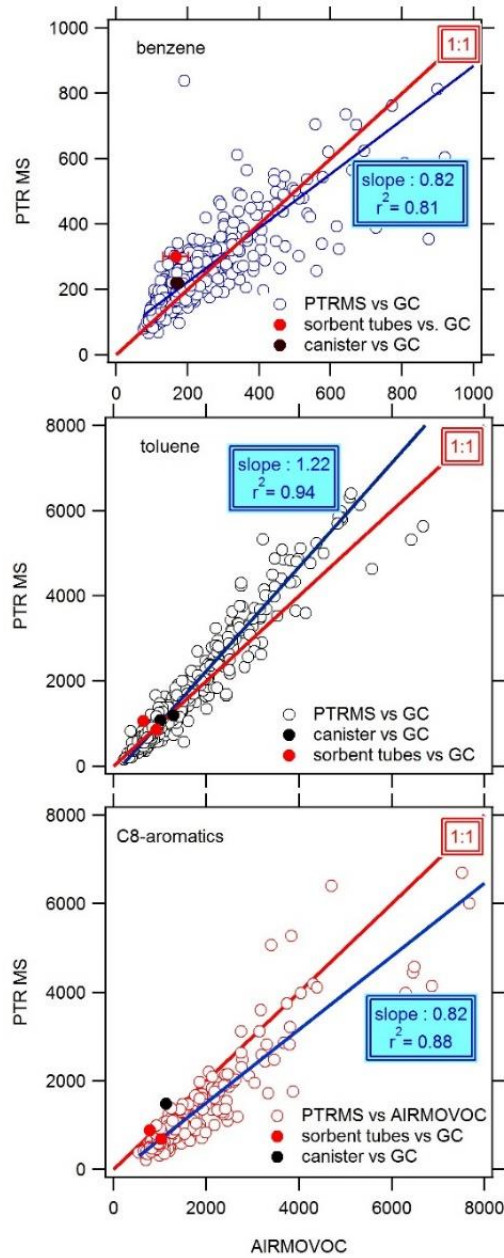
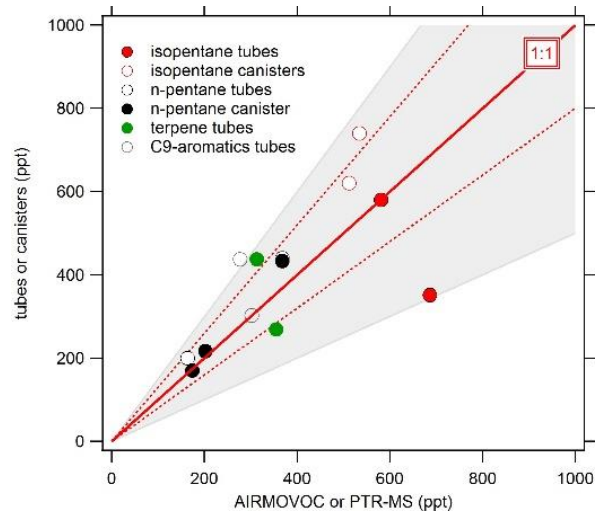


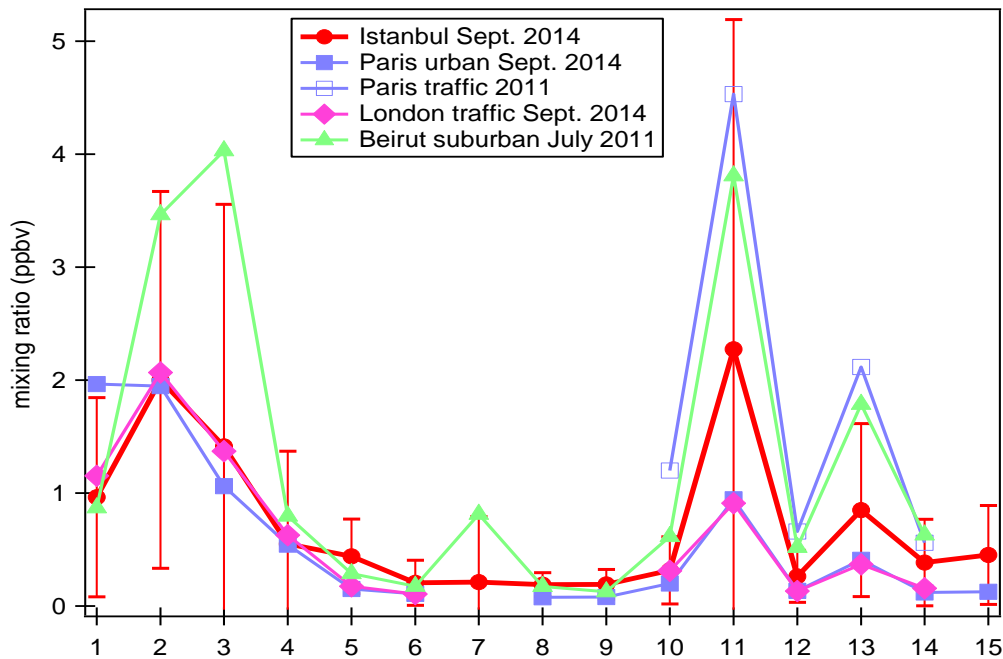
Figure S1: Atmospheric data used for this study and availability during September.



**Figure S2:** Comparison of PTRMS, tubes and canister concentrations with GC-FID (AIRMOVOC) for aromatic compounds



**Figure S3:** Comparison of tubes and canisters with GC-FID for pentanes, terpenes and trimethylbenzenes (C9-aromatics). The red full line is the one-to-one slope. The red dashed line is the  $\pm 20\%$  and the grey area is the  $\pm 50\%$ .



**Figure S4:** Comparison of mean concentrations of selected VOCs observed in different megacities: Istanbul (our supersite in Besiktas, Paris (urban and traffic) (Borbon et al., 2018), London (traffic) (Borbon et al., 2018), and Beirut (suburban in summer) (Salameh et al., 2015). Each number represents: 1: Isobutane, 2:nbutane, 3:isopentane, 4:npentane, 5:n hexane, 6:n heptane, 7:2-methyl-pentane, 8:1,3-butadiene, 9:1- pentene, 10:benzene, 11:toluene, 12:ethylbenzene, 13:m+p xylenes, 14:o xylene, 15: C9 aromatics.

**Table S5:** Off-line VOC concentrations (in ppbv) collected with canisters (C) and sorbent tubes (T). N stands for the number of samples

Families	Species	Mean (ppbv)	$\sigma$ (ppbv)	N/Instrument
Alkanes	Ethane	5.58	9.44	14/ C
	Propane	4.15	4.82	14/ C
	isooctane	0.28	0.07	8/ T
	octane	0.63	0.23	8/T
	nonane	0.62	0.53	8/T
	decane	0.90	1.02	8/T
	undecane	0.73	0.88	8/T
	dodecane	1.33	2.46	8/T
	tridecane	3.05	7.49	8/T
	tetradecane	3.66	8.14	8/T
	pentadecane	2.34	3.41	8/T
	hexadecane	1.80	1.60	8/T
Aldehydes	nonanal	2.26	1.00	8/T
	heptanal	1.11	0.40	8/T
	decanal	2.17	0.68	8/T
	undecanal	1.86	2.95	8/T
Alkenes	Ethylene	2.89	1.95	14/ C
	Propene	1.02	1.05	14/ C
	Trans-2-butene	1.42	2.92	14/ C
	But-1-ene	0.46	0.77	14/ C
	isobutene	1.01	1.83	14/ C
	Cis-2-butene	0.82	1.66	14/ C
Alkyne	Acetylene	1.51	0.95	14/C
Terpenes	$\beta$ -pinene	0.95	1.83	8/T
	123tmb+ $\alpha$ -terpinene	0.61	0.78	8/T
	Limonene	0.28	0.18	8/T
	Camphene	2.13	0.64	8/T
	$\alpha$ -pinene+benzaldehyde	0.40	0.38	8/T

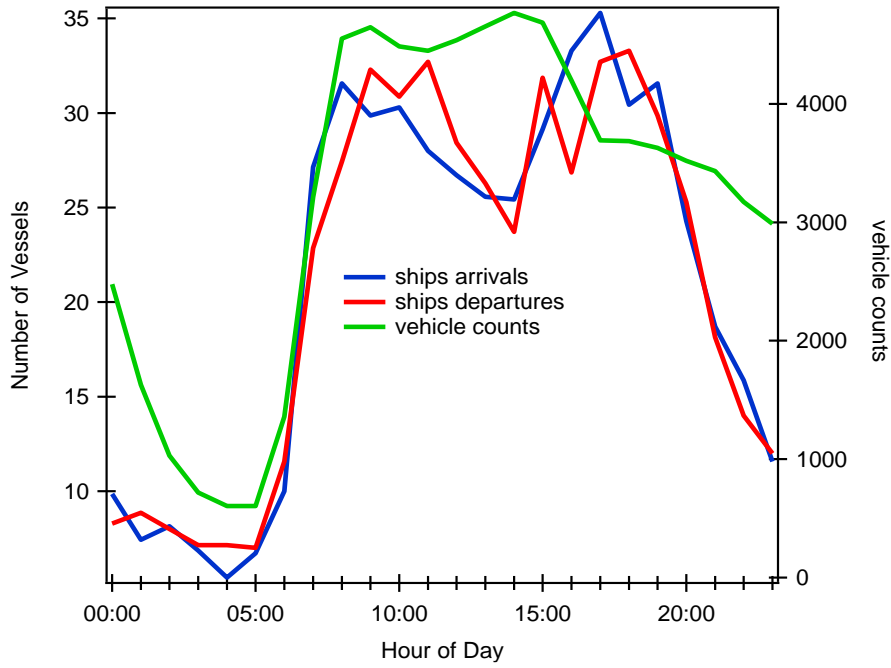


Figure S6: Local traffic counts for ships and road transport in Istanbul.

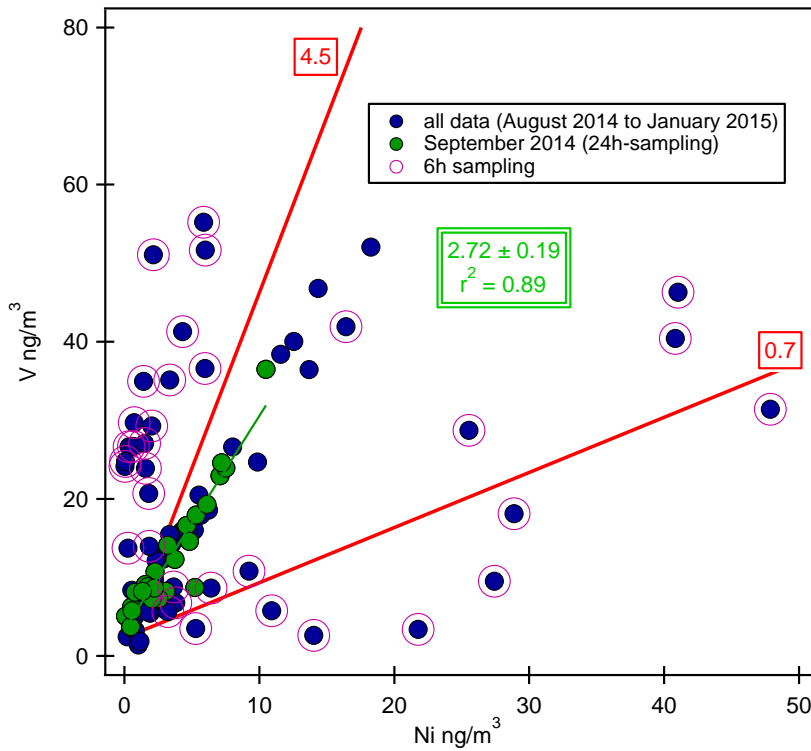
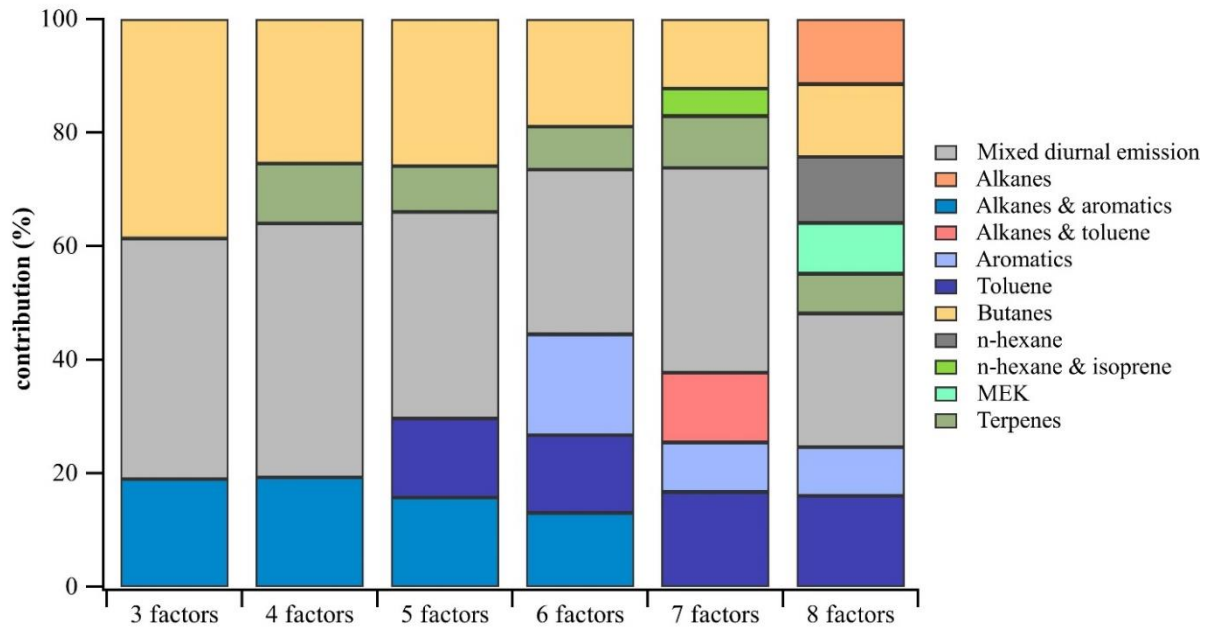
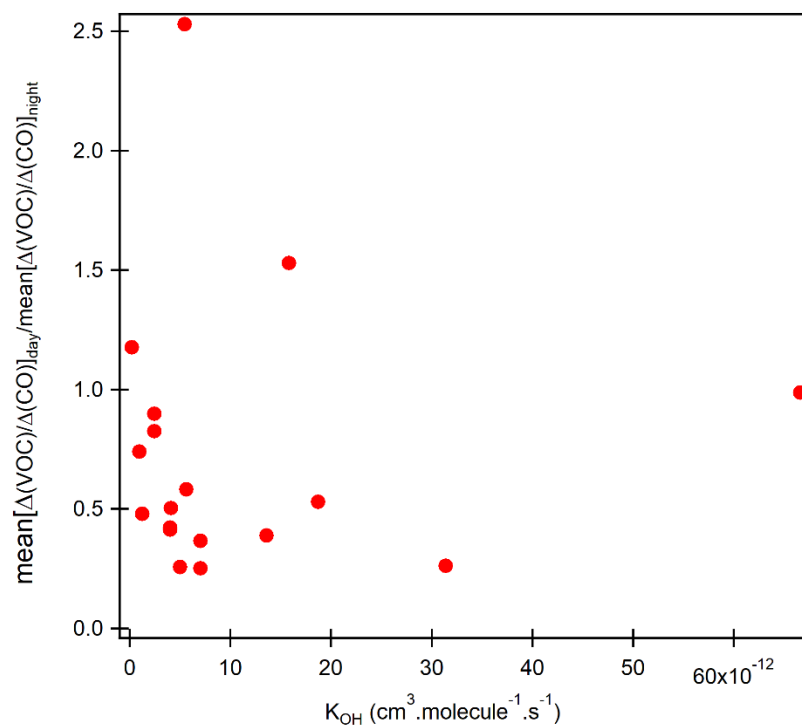


Figure S7: V versus Ni concentrations



**Figure S8:** contribution concentration fraction from various factors in different PMF solutions. Alkanes here refer to all the alkanes in this study except for butanes.



**Figure S9:** Scatterplot of the ratio of the mean VOC-to-CO ratio at day over the mean VOC-to-CO ratio at night vs the OH kinetic constants of each VOC in this study.

**Table S10:** Comparison of estimated VOC and PMF road transport emissions with EDGAR, MACCity and ACCMIP

	EDGAR						MACCity			ACCMIP					
	ALL SECTORS			ROAD TRANSPORT			ALL SECTORS			ALL SECTORS			ROAD TRANSPORT		
	inventory	estimation	ratio	inventory	Estimation from PMF	ratio	inventory	estimation	ratio	inventory	estimation	ratio	inventory	Estimation from PMF	ratio
butanes										8118.8	17292,2	2,1			
pentanes	964.4	8157.65	8.5	509.3	6182.3	12.1				7233.2	20251.3	2.8	4494.2	14558.7	3.2
c>=4 alkanes							5376.1	12449.4	2.3						
c>=6 alkanes	4492.37	5059.45	1.1							15589.2	12560.1	1.2			
benzene	1450.1	1023.8	0.7	563.6	324.7	1.7				3746.0	2541.7	1.5	817.8	764.6	0.9
toluene	793.4	11402.84	14.4	67.8	2808.1	41.4				6141.5	28307.5	4.6	1439.0	6612.8	4.6
xylenes	3838.4	5595.77	1.5	296.2	2855.5	9.6				14613.2	13891.5	0.95	1227.7	6724.4	5.5
C9 aromatics	170.0	2457.80	14.5	123.1	890.8	7.2				1358.6	6101.5	4.5	1284.0	2097.7	1.6
aromatics							5897.7	13332.3	2.3						
methanol	10106.5	4620.34	0.5				52.1	2850.0	54.7						
acetone							37.6	2181.0	58.0						
other ketone							46.7	1035.9	22.2						
ketones	919.1	5215.2	5.7							408.8	12946.6	31.7			
CO	112493.0			29724.1						279263.5			69997.4		

# Chapitre IV : La pollution photo-oxydante au cours de son transport

*A comparative study of O<sub>3</sub>-NO-NO<sub>2</sub> photochemistry in polluted plumes: insights from the MEGAPOLI (Paris), ChArME<sub>x</sub>/SAFMED (West Mediterranean) and DACCIIWA (South West Africa) aircraft campaigns*

*Composition, sources and reactivity of Volatile Organic Compounds (VOC) in polluted plumes from the French airborne PTRMS: insights from the MEGAPOLI (Paris), ChARME<sub>x</sub> (West Mediterranean) and DACCIIWA (South West Africa) aircraft experiments*



## 1 Préambule

Ce quatrième chapitre aborde le deuxième objectif de la thèse d'une analyse comparée du devenir des photo-oxydants au cours de leur transport dans les panaches. Cette étude s'appuie sur les observations aéroportées de l'ATR-42 des campagnes estivales des programmes MEGAPOLI (juillet 2009), ChArMEx/SAFMED (juillet 2013) et DACCIWA (juillet 2016). Les dispositifs de mesure et le cadre de ces campagnes ont été décrits dans le chapitre II. Les trois zones d'intérêts dans ce chapitre sont : Paris, le Bassin de la Méditerranée de l'ouest (West Mediterranean Bassin : WMB) et le Sud de l'Afrique de l'ouest (South West Africa : SWA).

- Paris a une population de plus de 11 millions d'habitants et est parmi les mégapoles les plus peuplées et les plus polluées d'Europe. Cette région est située loin des autres mégapoles européennes et est principalement influencée par des masses d'air océaniques propres (Freney et al., 2018).
- Le Bassin de la méditerranée est considéré comme l'un des principaux « hot spots » des problèmes de la qualité de l'air (Monks et al., 2009) où des niveaux élevés de particules d'aérosols et de polluants sont fréquemment mesurés (Lelieveld et al., 2012). Le Bassin de la méditerranée de l'ouest, en raison de sa proximité avec les zones industrialisées fortement polluées et des grandes villes côtières, est fréquemment affectée par des écoulements continentaux et des épisodes de pollution sévères (Pérez et al., 2016; Pey et al., 2013).
  - L'Afrique tropicale est une région du globe où la surveillance opérationnelle de l'atmosphère et de ses constituants est médiocre. Très peu d'expériences sur le terrain ont été menées en Afrique subsaharienne comme le GARP (Global Atmospheric Research Program), le GATE (Global Atlantic Tropical Experiment) (Kuettner, 1974) et l'AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Analysis (Lebel et al., 2010; Redelsperger et al., 2006). Alors que GATE et AMMA se sont concentrés respectivement sur l'Est de l'Atlantique tropical et sur le sahel, DACCIWA visait à étudier une région plus densément peuplée avec une grande diversification chimique : la région côtière de la Guinée. Cette zone subit actuellement des changements socio-économiques rapides. La composition atmosphérique du Sud de l'Afrique de l'Ouest est modifiée ou influencée par divers paramètres : l'urbanisation rapide, la déforestation massive et non réglementée, l'augmentation des émissions anthropiques, des émissions des feux de charbon de bois, du trafic de véhicules et de navires, l'incinération des déchets, les centrales électriques, les plates-formes pétrolières ainsi que des fortes tropicales (Flamant et al., 2018).

Ce chapitre se divise en deux parties : une première partie portant sur l'étude comparée du système NO<sub>y</sub>-ozone dans les panaches et une deuxième partie sur l'étude comparée de la réactivité et du devenir des COV dans les panaches. Ces deux études font l'objet de deux articles qui seront prochainement soumis dans une revue de rang A : *A*

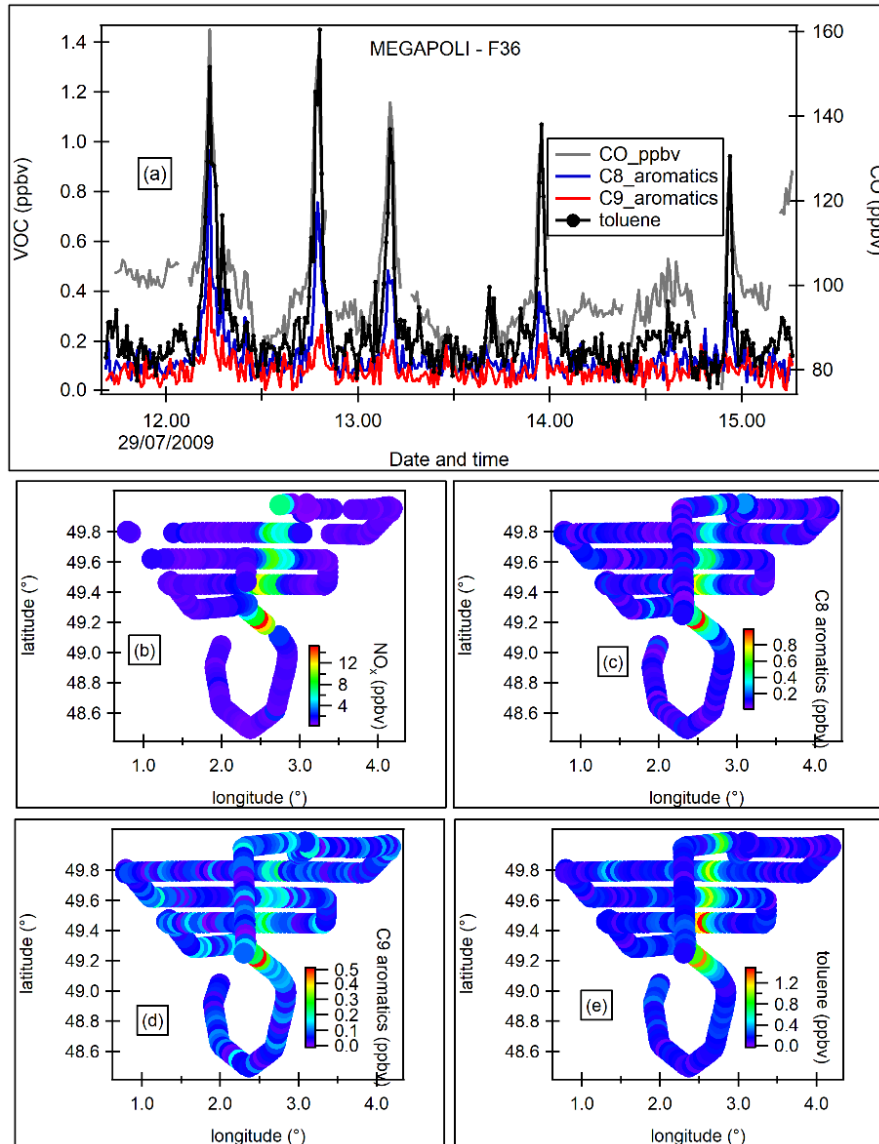
*comparative study of O<sub>3</sub>-NO<sub>y</sub> photochemistry in polluted plumes: insights from the MEGAPOLI (Paris), ChArME<sub>x</sub>/SAFMED (West Mediterranean) and DACCIWA (South West Africa) aircraft campaigns & Composition, sources and reactivity of Volatile Organic Compounds (VOC) from the French airborne PTRS in polluted plumes: insights from the MEGAPOLI (Paris), ChARME<sub>x</sub> (West Mediterranean) and DACCIWA (South West Africa) aircraft experiments.*

L'enjeu de ces études a été d'abord de rechercher et d'identifier les panaches se développant dans la couche limite atmosphérique. Une fois les panaches identifiés, l'ensemble de ces études s'est appuyé sur la mise en œuvre de différents outils ou métriques permettant d'évaluer le devenir des photo-oxydants. Tout d'abord, nous rappellerons certains éléments de méthodologie en mettant en avant les nouvelles métriques mises en place. Ensuite, les résultats sous forme d'article seront présentés.

## **2 Recherche des panaches de pollution de couche limite**

Une fois la hauteur de couche limitée repérée, l'identification des panaches urbains est réalisée à partir de l'analyse des NO<sub>x</sub> et du monoxyde de carbone (CO) (séries temporelles et trajectoires colorées) et de la direction des vents afin de s'assurer que la masse d'air échantillonné était sous le vent des centres urbains.

L'analyse des séries temporelles de chaque vol est d'abord examinée afin de repérer les panaches de pollution qui correspondent à des changements significatifs des concentrations en NO<sub>x</sub> ou en CO au-dessus du niveau de fond régional. La Figure IV.1 est un exemple de panache urbain en illustrant le cas du vol 36 de la campagne MEGAPOLI dans le secteur Nord. Les pics des NO<sub>x</sub> correspondant à celles de CO, ce dernier a été représenté dans la série temporelle. Les séries temporelles des composés aromatiques ont également été représentés dans la Figure IV.1. Le rapport de mélange de ces composés augmente également de manière significative dans les panaches.



**Figure IV.1:** Identification des panaches urbains. Cas du vol 36 de MEGAPOLI.

Dans les trajectoires colorées des graphes, les panaches s'identifient par des concentrations élevées des espèces. Cependant, tandis que l'identification des panaches est évidente et claire pour certains vols (cas des vols MEGAPOLI) elle ne l'est pas pour d'autres (cas des vols ChArMEx).

### 3 Métriques : quelque exemples

Plusieurs métriques sont utilisées dans cette partie de la thèse. Certaines métriques sont liées à la photochimie de l'ozone et d'autres orientées vers la détermination de la réactivité des COV.

Parmi les métriques liées à la photochimie de l'ozone, nous étudierons le rapport de Leighton ( $\Phi$ ), le taux de production d'ozone ( $PO_3$ ), l'estimation de la concentration des radicaux peroxydes ( $[ROx]$ ) et l'efficacité de la production d'ozone. Ces métriques ont été largement utilisées dans la littérature dans des zones urbaines aussi bien que rurales. Les

trois premières métriques ont été introduites dans le chapitre I. Par conséquent, nous ne parlerons que de l'efficacité de la production de l'ozone ainsi que d'une nouvelle métrique : le taux de production des oxydants normalisé par CO (PRO<sub>x</sub>).

Parmi les métriques liées à la réactivité des COV, nous étudierons le potentiel de formation de l'ozone (OFP), la réactivité kiCOVi, la consommation des COV primaires et la production des COV secondaires dans les panaches urbains.

D'autres métriques de temps sont également utilisées afin de contraindre le vieillissement du panache. Nous avons privilégié celles pouvant être mise en œuvre sur les trois campagnes: processing time, l'exposition cumulative au radical OH (cumulative OH exposure). L'âge photochimique de la masse d'air ( $-\log(\text{NO}_x/\text{NO}_y)$ ) est aussi un métrique couramment utilisée dans la littérature. Cependant, cette dernière n'a pas pu être utilisée dans notre étude comparative car les mesures de NO<sub>y</sub> étaient seulement disponibles pour la campagne MEGAPOLI.

### 3.1 Efficacité de la production de l'ozone

Le potentiel de formation de l'ozone permet de mesurer le nombre de molécules d'ozone produites par molécule de NO<sub>x</sub> émise (Seinfeld and Pandis, 2016). C'est la valeur de la pente du graphe des oxydants (O<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub>) en fonction de NO<sub>z</sub> (Liu et al., 1987; Trainer, 1993). NO<sub>z</sub> est la différence entre tous les composés azotés et les NO<sub>x</sub>. Il est formé de HNO<sub>3</sub>, des PAN, de HNO<sub>4</sub> ou encore d'autres nitrates organiques (Seinfeld and Pandis, 2016).

### 3.2 Taux de production des oxydants normalisé par CO : PRO<sub>x</sub>

Le taux de production des oxydants normalisé par CO (pptv.ppbv<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>) en fonction du temps ou PRO<sub>x</sub> est la valeur de la pente du graphe de la production des oxydants normalisé par CO avec le processing time. Ce dernier est déduit du rapport de la distance du point de mesure au centre urbain et de la vitesse de vent moyen sur l'ensemble du vol en suivant Brito et al. (2018). La production des oxydants normalisé par CO est le rapport  $\frac{\Delta[\text{O}_x]}{\Delta[\text{CO}]}$  où  $\Delta$  est la différence entre le rapport de mélange des espèces dans le panache et le niveau de fond. Avec [CO] au dénominateur, on s'assure de prendre en compte l'effet de la dilution (Kleinman et al., 2008; Herndon et al., 2008). Les valeurs trouvées constitueront une référence pour les futures études.

### 3.3 Réactivité kiCOVi

Le taux de perte du radical OH (kiCOVi) est une mesure de la réactivité d'un COV. Elle permet de déterminer la consommation du radical OH par un COV (Yu et al., 2020). On l'obtient par le produit de la concentration d'un COV *i* avec sa constante de réaction avec le radical OH  $k_i^{\text{OH}}$  selon l'équation 26 (Wu et al., 2016) :

$$k_i VOC_i = \sum [VOC]_i \times k_i^{OH} \quad \text{Équation 26}$$

où  $k_i COV_i$  s'exprime en  $s^{-1}$ ,  $[COV]_i$  en  $molecule.cm^{-3}$ , et  $k_i^{OH}$  en  $cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$ .

### 3.4 Consommation des COV primaires et production des COV secondaires

Une nouvelle métrique permettant de quantifier le taux de production des COV normalisé par CO est également mise en œuvre dans cette partie. A l'instar de la formule de production des oxydants normalisée par CO, celle des COV s'obtient selon l'équation 27 :

$$\frac{\Delta[VOC]}{\Delta[CO]} = \frac{[VOC]_{panache} - [VOC]_{fond}}{[CO]_{panache} - [CO]_{fond}} \quad \text{Équation 261}$$

Cette production ou (consommation) des oxydants sera ensuite tracé en fonction du temps (processing time) et la pente du graphe sera le taux de production des COV par CO par heure.

### 3.5 OH exposure

L'« OH exposure » aussi connu sous le nom de  $\Delta t[OH]$  mesure l'ampleur de l'oxydation des COV émis (Roberts et al., 1984; Herndon et al., 2008). Son calcul consiste à utiliser le rapport des hydrocarbures de réactivités différentes (Roberts et al., 1984; Herndon et al., 2008; Wood et al., 2009). La méthode de calcul la plus utilisée et l'une des plus effective est l'utilisation des aromatiques en C9 et le benzène. Cela est dû au temps de vie court des composés aromatiques en C9 (3 à 12 heures) (Dusanter et al., 2009) par rapport à celle du benzène (9.5 jours) (Delmas et al., 2005).

Avec l'idée de calculer le « OH exposure » dans les panaches, une décroissance progressive des composés aromatiques (aromatiques en C9 et benzène) doit être observée dans les panaches. Cette décroissance n'est pas observée aux échelles de temps des vols. Par conséquent, une alternative a été l'utilisation des  $NO_x$  et du CO qui ont des durées de différentes selon l'équation 28 :

$$\Delta t[OH] = \frac{1}{k_{NO_x} - k_{CO}} \times \left[ \ln \left( \frac{[NO_x]}{[CO]} \right)_{t_0} - \ln \left( \frac{[NO_x]}{[CO]} \right) \right] \quad \text{Équation 28}$$

Les crochets représentent les concentrations des espèces,  $k_x$  est la constante cinétique de la réaction de l'espèce x avec le radical OH.  $t_0$  est le temps au premier croisement du panache.

$$k_{NO} = 3.3 \times 10^{-11} \left( \frac{T}{300} \right)^{-0.3} cm^3.molecule^{-1}s^{-1} \quad (\text{Full et al., 1998})$$

$$k_{NO_2} = 7.5 \times 10^{-11} cm^3.molecule^{-1}s^{-1} \quad (\text{Full et al., 1998})$$

$$k_{CO} = 1.57 \times 10^{-13} cm^3.molecule^{-1}s^{-1} \quad (\text{McCabe et al., 2001})$$

$$k_{NOx} = \frac{k_{NO} + k_{NO_2}}{2}$$

# A comparative study of O<sub>3</sub>-NO<sub>y</sub> photochemistry in polluted plumes: insights from the MEGAPOLI (Paris), SAFMED (West Mediterranean) and DACCIWA (South West Africa) aircraft campaigns

B. Thera<sup>1</sup>, P. Dominutti<sup>1,2</sup>, A. Colomb<sup>1</sup>, V. Michoud<sup>3</sup>, J.-F. Doussin<sup>3</sup>, M. Beekmann<sup>3</sup>, F. Dulac<sup>5</sup>, K. Sartelet<sup>4</sup>, A. Borbon<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université Clermont Auvergne, CNRS, Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP), F-63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>2</sup> Wolfson Atmospheric Chemistry Laboratories, University of York, York, UK

<sup>3</sup> Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR CNRS 7583, Universités Paris Diderot and Paris Est, Créteil, France

<sup>4</sup> CEREAS, Champs sur Marne, France

<sup>5</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), CNRS-CEA-UVSQ, IPSL, Gif-sur-Yvette, Île-de-France, France

## Abstract

We provide an overview of the ozone-NO<sub>y</sub> photochemistry in contrasting polluted plumes explored by the Safire ATR 42 research aircraft over the last decade. Target regions are Paris megacity, the West Mediterranean Basin (WMB) and South West Africa (SWA) in the framework of the MEGAPOLI, ChArMEx/SAFMED and DACCIWA international projects, respectively. First, we selected the polluted plumes within the boundary layer from meteorological and chemical indicators. Second, various metrics derived from the photostationary steady state (PSS) and the ozone production efficiency were calculated from airborne observations. A new metric, the oxidant production rate normalized to carbon monoxide (*PRO<sub>x</sub>*) is introduced and quantified as a function of the processing time of the plume.

The observed positive gradient in ambient temperature, humidity and NO<sub>2</sub> photolysis frequencies towards lower latitudes is consistent with the climatic latitudinal gradient. The summertime ozone levels are variable in the Paris region (40 to 75 ppb) driven by a changing meteorology during the campaign while the ones in the WMB and SWA are rather homogeneous and close to the background regional levels especially in SWA (<40 ppb). Inside the plumes, the ozone mixing ratios clearly increases as predicted by its titration by nitrogen oxide (NO).

In most of the plumes, the Leighton ratio ( $\phi$ ) is close to unity at high NO<sub>x</sub> levels or within the PSS $\pm\sigma$  range (0.68-1.32), especially on the edges of the plume with a few exceptions. In Paris, under oceanic westerly winds, the plumes show a rural-like chemistry behaviour at moderate NO<sub>x</sub> levels (NO<sub>x</sub>-sensitive). Outside the plume,  $\phi$  usually deviates positively

from unity highlighting the presence of other ozone conversion chemical pathways like RO<sub>x</sub> or dry deposition of ozone. Rapid changes in the terms used for  $\phi$  calculation are another explored reason. The estimated peroxy radical mixing ratios [RO<sub>x</sub>] barely reach 45 pptv on the plume edges for all the contrasting regions, they reach on average from 100 ppt to 200 pptv in SWA and Paris on average outside the plumes. While an overestimation is suspected, those values are consistent with the ones in the literature. While no production of ozone (PO<sub>3</sub>) is found on the edges of the plume, mean PO<sub>3</sub> does not exceed 77 ppbv/h in the three contrasting regions. The ozone sensitivity towards NO<sub>x</sub> and VOC is investigated. The anti-correlation between PO<sub>3</sub> and NO reveals that the Paris and WMB plumes are VOC-sensitive while the two regimes co-exist in SWA plumes. The positive linearity between O<sub>x</sub> and NO<sub>z</sub> and a NO<sub>x</sub>-dependent ozone production efficiency lower than 7 outside the Paris plume suggests the spatial extent of the VOC-sensitive regime far beyond the urban plume.

Finally, the oxidant production rate has been quantified. Its values are either null or vary between 9 to 270 ppb<sub>[O<sub>x</sub>]</sub>.ppm<sub>[CO]</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>. PRO<sub>x</sub> linearly increases as a function of the processing time in the Paris (4 flights over 6) and WMB plumes while it is null in SWA plumes. The presence of vegetation and high humidity levels might act as deposition sink that compensate the PRO<sub>x</sub>. PRO<sub>x</sub> values sets a benchmark for future photochemical studies to compare with : Paris as representative of an anthropogenic continental urban plume and WMB as representative of a biogenic continental plume.

## 1. Introduction

Apart from being a powerful greenhouse gas, tropospheric ozone (O<sub>3</sub>) plays a central role in the oxidizing capacity of the atmosphere since it is the dominant precursor of the hydroxyl (OH) radical through its photolysis. Because ozone is an oxidant, in elevated levels, it has an impact on human health and vegetation. Surface ozone induces respiratory problems and is associated with premature death (Gryparis et al., 2004; Bell et al., 2006). Surface ozone also produces tree damage (Krupa and Manning, 1988), reduces photosynthesis and growth (Reich and Amundson, 1985) and, therefore, crop yields (Fiscus et al., 2005; Ashmore, 2005).

The surface ozone levels depend on (i) natural and anthropogenic ozone precursor emissions, (ii) the photochemical reactions that lead to ozone formation and destruction and the actinic flux that drives this chemistry (iii) the transport of ozone and its precursors away from the source by advection, convection and mixing; and (iv) loss of chemical species via wet and dry deposition (Schultz et al., 2017).

In most of the studies, it has been shown that the elevated concentration of tropospheric ozone is due to the increase of its precursor emissions. As a consequence, many actions have been taken in order to reduce the emissions of the main ozone precursors. Those precursors are carbon monoxide (CO), Volatile Organic Compounds (VOC) and nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) (Seinfeld & Pandis, 2016). Those precursors mainly originate from anthropogenic sources (Chameides et al., 1992; Bowman and Seinfeld, 1994; Finlayson-Pitts and Pitts, 1997; Tang et al., 2010) especially in urban areas (Wang et al., 2000; Molina and

Molina, 2004; Shao et al., 2006; Chan and Yao, 2008; Ran et al., 2009; Yan et al., 2011). The relationship between ozone and its precursor concentrations is usually represented by an ozone isopleth diagram, which plots the maximum O<sub>3</sub> concentrations as a function of the initial VOC and NO<sub>x</sub> concentrations (Seinfeld and Pandis, 2016). This diagram enables to distinguish three chemical regimes:

A standard regime: ozone production depends on both NO<sub>x</sub> and VOC mixing ratios. The decrease in NO<sub>x</sub> and/ or VOC mixing ratios causes the decreases in ozone mixing ratios.

A NO<sub>x</sub>-limited (or NO<sub>x</sub>-sensitive) regime: NO<sub>x</sub> mixing ratios are low and VOC/NO<sub>x</sub> ratio is high (> 15). Such regime is usually found in rural areas. Ozone level increases with NO<sub>x</sub> levels and are not disturbed by VOC variations.

A VOC-limited (or VOC sensitive) regime: NO<sub>x</sub> mixing ratios are high and VOC/NO<sub>x</sub> ratio is low (<4). Such regime is usually found in urban. Ozone levels will decrease with the increase in NO<sub>x</sub> levels.

Policy to reduce urban air pollution has been typically developed by assuming that the chemistry is controlled by the VOC-limited regime. However a recent study in Beijing by Newland et al., (2020) shows that this simplistic separation of regimes is flawed. Moreover the role of VOC biogenic emissions even at urban scale was also demonstrated in Atlanta thanks to the seminal work of Chameides et al. (1988) followed by many others (Calfapietra et al., 2013). The authors showed that the reduction of ozone pollution is inefficient without taking into account the role of BVOC emissions in cities known to be high-NO<sub>x</sub> chemical environments.

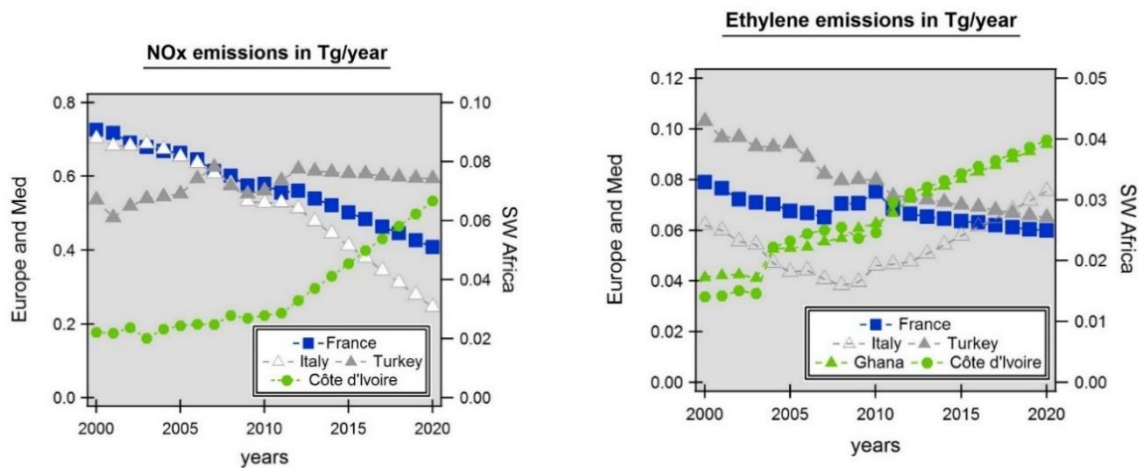
In response to the decrease of the emissions of ozone precursors, several studies have shown that the surface ozone levels in summer are decreasing in the Eastern United States (Lefohn et al., 2010; Cooper et al., 2012; Simon et al., 2015; Lin et al., 2017; Young et al., 2018) as well as in Western Europe (Derwent et al., 2010; (European Environment Agency, 2016). In contrast, several studies have reported either a decrease (Krotkov et al., 2016; Liu et al., 2016) or an increase in ozone levels in East Asia (Wang et al., 2006; Zhao et al., 2013; Ma et al., 2016; Xu et al., 2016;) depending of the location. The wide range of trend values across urban and rural areas, especially for Europe, makes it difficult to describe an overall regional trend (Chang et al., 2017).

The aforementioned observations highlight the non-linearity and the complexity of the relationship between ozone and the initial amounts of its precursors (Liu et al., 1987). The reason of the decrease in ozone level in the post-industrialized world due to the reduction of its precursor emissions and its increase in the developing world are one of the main unanswered questions in spite of many years of research and substantial monitoring of the surface ozone on the regional and global scales (Young et al., 2018). The Tropospheric Ozone Assessment report (TOAR) <https://igacproject.org/activities/TOAR> has been addressing this question in North America, Europe and East Asia (Schultz et al., 2017; Chang et al., 2017; Fleming et al., 2018; Gaudel et al., 2018; Lefohn et al., 2018; Mills et al., 2018; Young et al., 2018; Tarasick et al., 2019; Xu et al., 2020) by first facilitating access to standardized ozone metrics necessary for the determination of ozone production.

However, this assessment is limited because of the heterogeneity of the data coverage. In the developing world like Africa, there is still a severe lack of observations. Therefore, a better understanding of ozone formation in contrasting regions of the world by applying a common approach is still needed.

Over the last decade, the French atmospheric community has been involved in three international aircraft campaigns in the frame of the MEGAPOLI (Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLLution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation; 2009; <http://megapoli.info>), ChArMEx (Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment, 2013, (Dulac, 2014) and DACCIWA (Knippertz et al., 2017) programs in the Paris, West Mediterranean and South West Africa regions, respectively. Those three regions encompass a diversity of environments in terms of ozone precursor emissions and emission regulation, urbanization and photochemical conditions (Freney et al., 2018; Monks et al., 2009; Lelieveld et al., 2012; Flamant et al., 2018).

Fig-1 shows the multiyear evolution of ozone precursor's emissions since 2000 in those three contrasting regions. The annual emissions of NO<sub>x</sub> and ethylene as representative of VOC precursors due to its elevated ozone forming potential have been extracted from the global CAMS emission inventory (<https://permalink.aeris-data.fr/CAMS-GLOB-TEMPO>). The following countries have been selected: France for Western Europe, Italy and Turkey for the Mediterranean and Côte d'Ivoire and Ghana for South West Africa. While there is a clear decrease in ozone precursor's emissions in Western Europe and Mediterranean, there is a clear decrease of these species in the eastern MB and in SWA.



**Fig - 1:** Annual emissions of ozone precursors (NO<sub>x</sub> and ethylene) from 2000 to 2020 in Europe (France), Mediterranean (Italy, Turkey) and South Western Africa (Ivory Coast and Ghana). Emission data have been extracted from the CAMS emission inventory. (Granier et al., 2019).

The objective of this study is to provide an overview of the ozone chemistry in the polluted plumes travelling in those three contrasting regions. There has been numerous ways of studying the ozone photochemistry. The use of chemistry-transport models is one of them, however modelling implies a good representation of the complex chemical and physical processes affecting the ozone distribution as well as the state of the atmosphere which

varies from one location to another. As an alternative, metrics derived from observations have been widely used such as : the rate of ozone production (Thornton et al., 2002; Kleinman et al., 2005; Wood et al., 2009; Mazzuca et al., 2016; Mazzuca et al., 2016; Tan et al., 2018; Guo et al., 2019), quantification of the dynamic equilibrium between ozone and its main precursors  $\text{NO}_x$  (Ridley, 1992; Volz-Thomas et al., 2003; Mannschreck, et al., 2004; Griffin et al., 2007), the estimation of the mixing ratios of peroxy radicals ( $\text{RO}_x$ ) produced from the oxidation of VOC, CO and methane ( $\text{CH}_4$ ) (Volz-Thomas et al., 2003; Yang, 2004; Matsumoto et al., 2006) and the efficiency of production of ozone (Zaveri et al., 2003; Elshorbany et al., 2009; Cheng et al., 2018; Hembeck et al., 2019). These metrics give a hint on how ozone is formed and enable to access its relationship with its main precursors. They are calculated from measurements of key species and are complementary to chemistry transport model.

In the following study, our analysis uses metrics and focuses on three summertime aircraft missions conducted over the last decade by the French ATR 42 environmental research aircraft of Safire. The paper starts with an introduction of the experiments (section 2) followed by data selection and metrics (section 3). Results (section 4) discuss the meteorological conditions, trace gas levels and variability before a comparative analysis of ozone and  $\text{RO}_x$  photochemistry.

## 2. Experiments

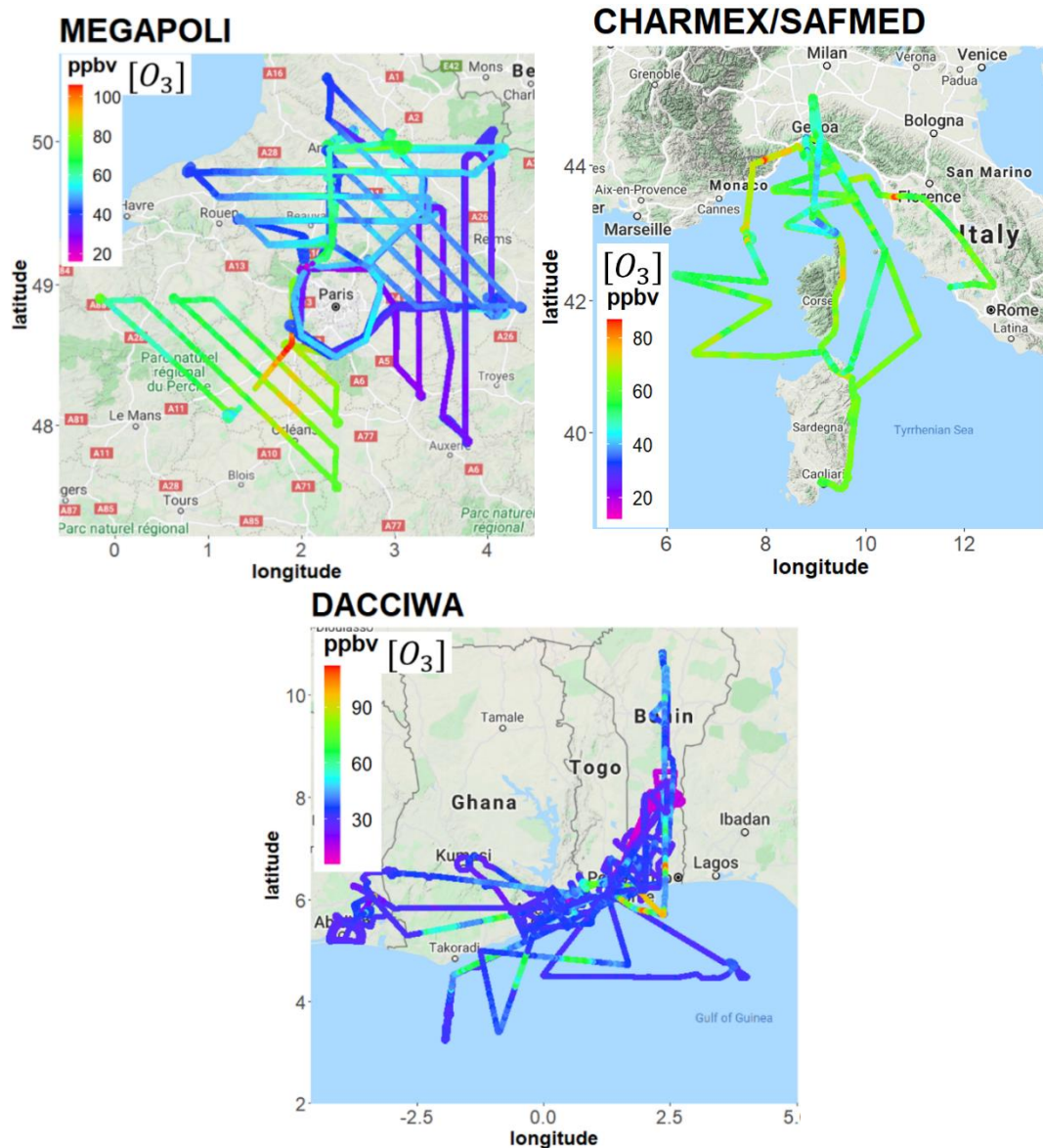
### 2.1. Aircraft campaigns

The MEGAPOLI aircraft campaign took place in July 2009 (from 07/01/2009 to 07/29/2009) in the Paris area. The Safire ATR 42 was based at the airport of Cergy Pontoise in northwest Paris (49.1° N, 2.0° E). The aircraft campaign was part of the European MEGAPOLI project aimed to investigate the interactions among megacities, air quality and climate (Baklanov et al., 2010). A total of 12 flights were performed during the campaign in eight predefined sectors according to prevailing wind directions (Fig-2). During these flights, a complete cycle around Paris and up to four transects perpendicular to the pollution plume at increasing distance from Paris center was performed (Borbon et al., 2013; Freney et al., 2014; Zhang et al., 2015). The flight duration was about 3.5 hours and the maximum distance from Paris center was 200 km. All the flights were performed in the afternoon at the maximum of photochemical reactivity and in a well-developed boundary layer height (500–700 m). A vertical sounding was performed at the end of the four transects.

The ChArMEx/SAFMED aircraft campaign took place in July 2013 (from 07/24/2013 to 08/01/2013). The aircraft campaign was part of the ChArMEx program and aimed to assess the physico-chemical state of atmospheric pollution in the western Mediterranean Basin. The Safire ATR 42 was based at the airport of Genoa in northwestern Italy (44.4°N, 8.8° E). The aircraft flew over a domain including the Ligurian sea with the Gulf of Genova, the Tyrenian Sea and the eastern coast of Corsica and Sardegna. A total of 6 flights (Fig-2) including 3 vertical soundings over Ersa in Cape Corsica were performed. Maximum

altitude ranged between 804 and 4207 m. As for MEGAPOLI, all the flights were performed during the afternoon at the maximum of photochemistry and lasted between 1 to 3.5 hours. In the following we will refer to SAFMED.

The DACCIWA aircraft campaign took place in June-July 2016 (from 06/29/2016 to 07/16/2016) during the monsoon season over the Gulf of Guinea and inland (incl. African countries like Ivory Coast, Ghana, Togo and Benin). The DACCIWA international program aimed to study the influence of anthropogenic and natural emissions on the atmospheric composition of South-West Africa and assess their impact on human health, ecosystem and agricultural yield in a region much more affected by anthropogenic emissions than previously thought (Knippertz et al.,2015). A total of 20 flights were performed during morning and afternoon hours as reported in Fig-2. Detailed information about the DACCIWA aircraft campaign can be found in Flamant et al. (2018). The sampling strategy generally consisted of two parts: first, vertical soundings were performed from 60 m up to 8 km above mean sea level (a.m.s.l.) to observe and identify interesting aerosol and trace gas layers. Subsequently, the identified layers were probed with the in situ instruments by straight levelled runs at fixed flight altitudes. Urban plumes have been mostly sampled following north-eastward direction which correspond to the monsoon flux direction (Brito et al. (2018) downwind large urban conurbations such as Abidjan, Lomé and Accra.



**Fig - 2:** All MEGAPOLI, ChArMEx/SAFMED and DACCIWA aircraft flights color-coded by ozone mixing ratios in ppbv.

## 2.2. Chemistry instrumentation on-board the Safire ATR 42

The characteristics and performances of the instruments are reported in Table 1. Ozone and CO were sampled through a rear-facing 1/4 inch Teflon tube. During MEGAPOLI and SAFMED, ozone and CO were measured using ultraviolet and infrared analyzers (Thermo Fisher environmental instruments) with the MOZART instrument (Nedelec et al., 2003). The principle is based on the gas filter correlation of infrared absorption for CO and UV absorption for ozone. During DACCIWA, ozone was measured with a commercial analyzer (Thermo Environmental Instrument TEI49i UV photometric) and CO was measured with an analyzer based on cavity ring down spectroscopy (CRDS) technology developed by PICARRO Inc. (Filges et al., 2015). During MEGAPOLI and SAFMED, nitrogen oxides (NO and NO<sub>2</sub>) were sampled through a separate rear-facing pressure controlled inlet at a 30 s time resolution and measured using the MONA (Measurement of

Nitrogen on Aircraft) instrument developed by the Laboratoire interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA). MONA consists in three NO commercial analyzers (Ecophysics CLD-780 TR). It measures NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>) and NO<sub>y</sub> (sum of NO<sub>x</sub> and its oxidation products) concentrations by ozone chemiluminescence. NO is directly detected. NO<sub>2</sub> is converted in NO by a photolytic converter. NO<sub>y</sub> is converted in NO by a gold converter heated at 200°C with H<sub>2</sub>. NO<sub>y</sub> measurements were performed using a separate heated (60°C) sampling line to avoid any loss of nitric acid. Additional details of the MONA are supplied in the Supplement Material of Freney et al. (2014). During the DACCIWA campaign, nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) were measured by a TEI42 iTL chemiluminescence detector with a blue light photolytic converter instrument which converts only NO<sub>2</sub> into NO.

**Table 4:** Chemistry instrumentation deployed during the MEGAPOLI, SAFMED and DACCIWA campaigns

Species	Campaign	Technique	Time resolution	LOD	Accuracy ( $\sigma$ )	Reference
Ozone (O <sub>3</sub> )	MEGAPOLI SAFMED	UV absorption (MOZART)	4 s	1 ppbv	5%	Nedelec et al (2005)
	DACCIWA	UV absorption (TEI 49i)	1	1 ppbv	5%	Brito et al. (2018)
Carbon monoxide (CO)	MEGAPOLI SAFMED	IR absorption (MOZART)	4 s	1 ppbv	5%	Nedelec et al (2005)
	DACCIWA	CRDS analyzer (PICARRO Inc.)	1s		4 ppb	(Filges et al., 2015)
Nitrogen oxides NO NO <sub>2</sub> NO <sub>y</sub>	MEGAPOLI SAFMED	O <sub>3</sub> chemiluminescence			10%	(Freney et al., 2014)
		photolytic converter (MONA)	30 s	10 pptv	20%	
					13%	
J(NO <sub>2</sub> )	All	Chemical actinometry	1s		10%	Bohn et al., 2004)

The J(NO<sub>2</sub>) filter radiometer determines the rate of the in situ JNO<sub>2</sub> photolysis in the atmosphere via a continuous measurement of the actinic flux in the appropriate wavelength of the 4 Pi steradian hemisphere. The filter radiometer is composed of two sensors each one measuring the ownward and upward fluxes located above and below the aircraft's fuselage, respectively. The J(NO<sub>2</sub>) filter radiometer was calibrated at Jülich following the

standard procedure as described in Bohn et al, 2004. During the SAFMED aircraft campaign, upward- $J(\text{NO}_2)$  data was not available. To deduce the total value of  $J(\text{NO}_2)$  which is the sum of upward and downward  $J(\text{NO}_2)$ , the photolysis frequencies from the SAFMED flights performed during summer 2014 above the sea has been used. A relationship between upward and downward  $J(\text{NO}_2)$  has been quantified (Figure S1 in the supplement material). It was found that the maximum value of upward  $J(\text{NO}_2)$  equals 10 % of the value of downward  $J(\text{NO}_2)$  (Figure S1 of the supplement material). As a consequence, the following relationship was used for the 2013 SAFMED dataset to calculate the total value of  $J(\text{NO}_2)$ :  $J(\text{NO}_2)_{\text{total}} = 1.1 \times J(\text{NO}_2)_{\text{downward}}$

### 3. Methods

#### 3.1 Data selection : searching for polluted plumes

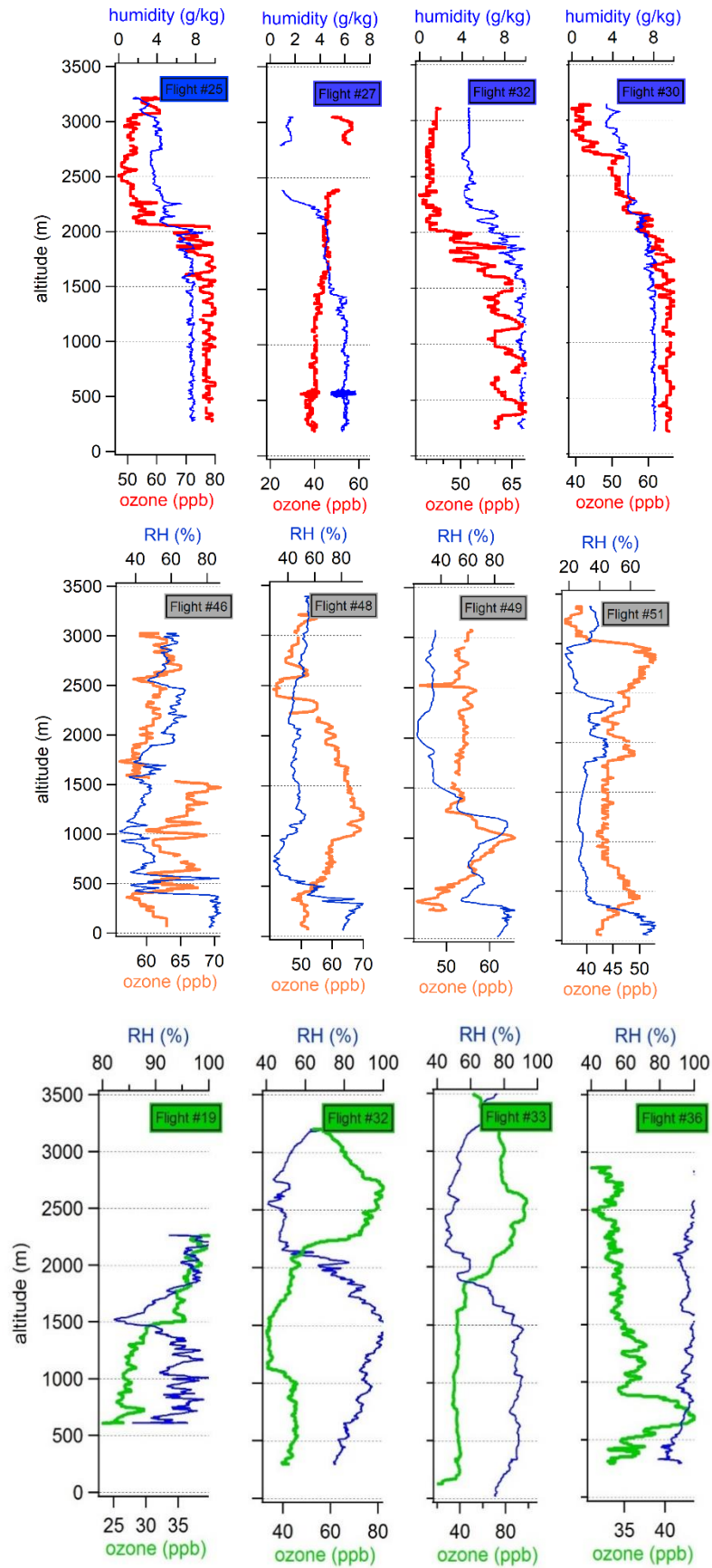
The objective of this section is to identify polluted plumes that develop in the boundary layer directly impacted by the emissions of ozone precursors at the surface. The top height of the boundary layer has been defined through the examination of the vertical gradients of two physico-chemical parameters : relative humidity (RH in %) and ozone mixing ratios (in ppb) following (Bechara et al., 2010). The top height of the boundary layer is usually characterized by strong changes in the meteorological and pollution gradients. Since the boundary layer is a mixing layer, most of the photochemical reactions occur within that layer and most of the species are concentrated in this area. The planetary boundary layer can be visualized when there is a visible change in the (RH) and in the ozone vertical distributions. Fig-3 shows the vertical distribution of RH and ozone for selected flights during the three aircraft campaigns whose pattern is representative of all flights.

In the Paris region, the vertical distributions of ozone and RH are quite homogeneous with a neutral vertical gradient along the first 2000 meters (m) indicating a well-mixed boundary layer in the mid-afternoon. Beyond 2000 m, the ozone and RH gradient become negative most of the time. This gradient shift signs the top height of the BL. This value is consistent with summertime and springtime observations inside (QUALAIR platform) and outside Paris (SIRTA observatory located at 30-km in the South-West) (Ait-Helal et al., 2014; Haeffelin et al., 2005; Klein, 2018) based on lidar measurements. The negative gradient of ozone suggests its photochemical production in the PBL. In the West Mediterranean basin, the vertical distribution of RH and ozone reveals the presence of different layers. Di Biagio et al. (2015) have already shown that the vertical distribution of aerosols and trace gases over the West Mediterranean presented a complex and highly stratified structure. While the top height of the marine boundary layer below 500 m is visible with a constant RH above 80%, the determination of the top height of the PBL varies between 800 m (flight 51) to about 1000 m (other flights). This is in agreement with the height of the PBL determined in Di Biagio et al. (2015). In South West Africa, the RH distribution shows a rather neutral gradient up to 1500-2000 m with values higher than 80%. Ozone is moderate and its distribution is homogeneous with some exception (flight 36). This corresponds to the wet monsoon layer characterized by weak to moderate wind speed and a south-western flow

Above 1.5 -2 km, the wind direction changes to eastern sector and the wind speed increases. The atmosphere gets drier and ozone shows a positive gradient. The profiles and interpretation are consistent with the vertical layering of aerosol and other meteorological parameters described by (Denjean et al., 2020a).

To conclude, the change in the vertical distribution of RH and ozone is seen around 2000 m of altitude in general in Paris, 1000 m in WBM and ranges between 1000 and 2000 m in SWA For the following only observations within the boundary layer will be taken into account.

The identification of the polluted plume is based on the use of one short-lived chemical tracer (here  $\text{NO}_x$ ) and wind direction attesting sampled air masses are located downwind main urban source areas. In addition, the type of polluted plume (urban or biomass burning) has been identified as discussed in Denjean et al. (2020), especially in SWA by using the ratio  $\text{NO}_x$  to CO. All the identified plumes for this study are urban ( $\text{NO}_x$  to CO ratio > 1).

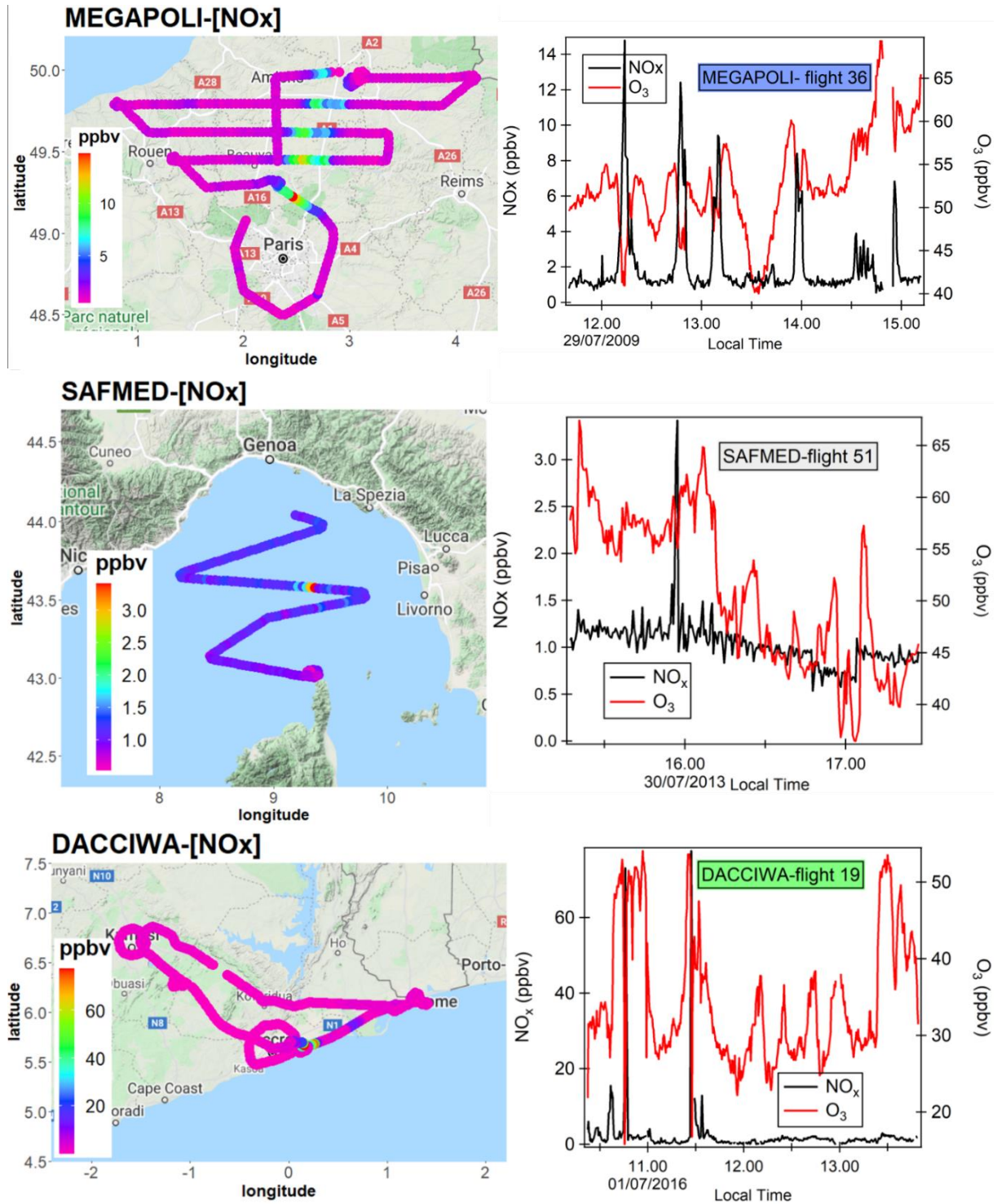


**Fig - 3:** Vertical profile of relative humidity (RH) and Ozone during MEGAPOLI (blue-top), SAFMED (grey-middle) and DACCWA (green-bottom) campaigns.

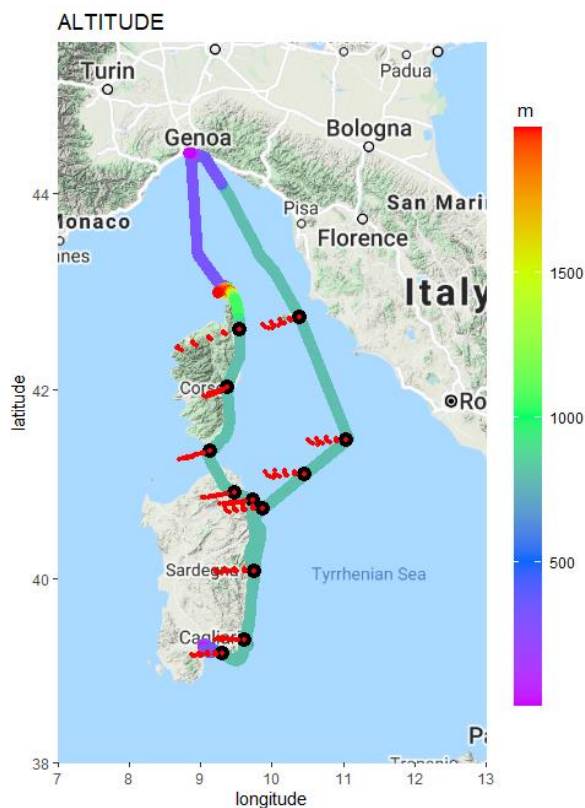
The time series of NO<sub>x</sub> concentrations for each flight are examined in order to detect significant changes in NO<sub>x</sub> concentrations above observed background levels (outside of the plume). One example for each campaign is provided in Fig-4 which reports the time series of NO<sub>x</sub> (left axis) and ozone (right axis) for one representative flight for each campaign. NO<sub>x</sub> mixing ratios are variable from one campaign to another. While it is the highest in SWA (up to 78 ppbv in Fig-4) it is minimal in the WMB (only 3 ppbv in maximal). In Paris, NO<sub>x</sub> levels go up to 15 ppbv. It can also be seen that the plumes are well visible in MEGAPOLI and while NO<sub>x</sub> mixing ratios are maximal, ozone mixing is minimal and *Vis versa*. Even though NO<sub>x</sub> and O<sub>3</sub> peaks are visible for the represented DACCIWA flight, they are less marked. Peaks are less marked for SAFMED flights. At first it was thought that the represented SAFMED flight (flight 51) as well as two other SAFMED flights were under Genoa plumes. But the examination of the NO<sub>x</sub> variability during flights in the southern sector of Genoa did not show clear variability attesting polluted plume crossing. Wind direction and the calculation of back-trajectories using HYSPLIT model (Stein et al., 2015) revealed a western wind regimes.

Therefore a combination of flights 46 (go) and 47 (return) was chosen in order to reconstruct a pseudo-lagrangian plume. Flight 46 flew over Genova and Cagliari while the return flight flew only over the Tyreman Sea. In order to have homogeneous data and make sure that the same air mass was sampled during the combined flights, only data measured between 785 and 806 m of altitude have been chosen. The latter corresponds to the data measured after the vertical sounding of flight 46. Fig-5 shows the trajectory of the combined flight colored by the altitude as well as the trajectory of the air mass made by HYSPLIT.

Since one of the parameter used for the metrics calculation in this study (the photolysis rate of NO<sub>2</sub>) is directly linked to solar radiation, it can easily be disturbed by clouds or aerosols. Thus, a last data selection criteria is clear sky condition quantified by a value of J(NO<sub>2</sub>) greater than 0.006 s<sup>-1</sup> (Volz-Thomas et al., 2003 ; Trebs et al., 2012). A filter has been made by removing all the data which have a value of J(NO<sub>2</sub>) less than 0.006 s<sup>-1</sup> for DACCIWA and SAFMED campaigns flights. There were very few value of J(NO<sub>2</sub>) < 0.006 s<sup>-1</sup> in Paris, therefore no filter has been applied to J(NO<sub>2</sub>) for MEGAPOLI campaign since most of the value of J(NO<sub>2</sub>) was higher than 0.006 even though the aircraft campaign took place most of the time under cloud cover.



**Fig - 4:** Flight trajectories color-coded by NO<sub>x</sub> mixing ratios during the MEGAPOLI, SAFMED and DACCIWA aircraft campaigns (left side) and corresponding time series of NO<sub>x</sub> and ozone mixing ratios (right side).



**Fig - 5:** Flights 46 and 47 during SAFMED color-coded by the altitude and back-trajectories calculated with the Hysplit in red.

For MEGAPOLI campaign, six flights met the above criteria. Three flights have been chosen for DACCIWA aircraft campaign and 2 combined flights (flight 46 and 47) for the SAFMED campaign. Table S2 in the supplement material shows the flights chosen for the ozone photochemistry study in this article as well as the date of flight, time, and ozone pollution level during these flights as well as the sectors.

For MEGAPOLI campaign, flights sectors were South-West (SW) (flight 25), North (N) (flights 30, 32 and 36) and East (E) (flights 27 and 33). There was an important pollution level of ozone during these flights (52 to 73 ppbv on average) apart from the flights from sector E for which ozone levels was low (31 and 39 ppbv on average). All the flights took place between 11:02:01 and 16:47:10 during maximum sun hours when many photochemistry reactions occurs in the troposphere.

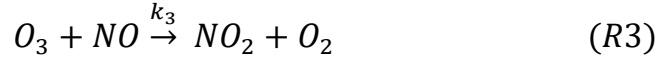
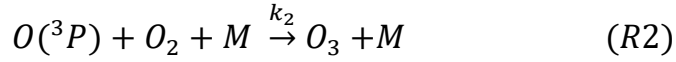
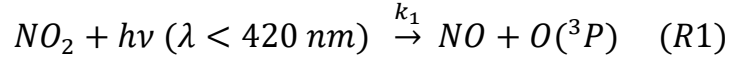
The SAFMED combined flight flew over Genova and the Tyrrhenian Sea. There were an important level of ozone pollution with a mean mixing ratio of 63.7 ppbv.

All DACCIWA chosen flights were done in cloudy conditions in low level of pollution of ozone (34 – 37 ppbv on average). Even though  $J(\text{NO}_2)$  has been filtered, these data should be used with more attention because most of the flights were done in cloudy conditions and filtering  $J(\text{NO}_2)$  might not be sufficient.

### 3.2 Metrics

#### 3.2.1 The Leighton ratio

Together with VOC,  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}_2 + \text{NO}$ ) are the most important tropospheric ozone precursors (Seinfeld and Pandis, 2016). During daytime, a molecule of  $\text{NO}_2$  is degraded photochemically to form a molecule of  $\text{NO}$  and an oxygen atom ( $\text{O}$ ) (R1). The atom of oxygen then reacts quickly with one oxygen molecule ( $\text{O}_2$ ) in the presence of a third body ( $\text{M}$ ) to form  $\text{O}_3$  (R2). That latter ozone molecule then quickly reacts with the  $\text{NO}$  to reform  $\text{NO}_2$  and  $\text{O}_2$  (R3).



Where  $k_1$ ,  $k_2$  and  $k_3$  are the kinetic constants of the reactions R1, R2 and R3 respectively and are taken in Seinfeld and Pandis (2016).

Reactions R1 to R3 are really fast ( $\approx 100$  seconds (Ridley et al., 1992)) and represent a null cycle in which no additional ozone is formed. The dynamic equilibrium between  $\text{O}_3$ - $\text{NO}$ - $\text{NO}_2$  is known as the photostationary steady state (PSS) and is quantified by the Leighton ratio  $\Phi$  (Leighton, 1961) expressed as follows:

$$\Phi = \frac{J_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2]}{k_3[\text{NO}][\text{O}_3]} \quad (1)$$

Where  $J(\text{NO}_2)$  ( $\text{s}^{-1}$ ) is the photolysis rate of  $\text{NO}_2$  which depends on solar irradiance. The brackets represents a mixing ratio (in ppbv) of  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  and  $\text{O}_3$ .  $k_3$  is the rate constant of the reaction R3 and equals  $3 \cdot 10^{-12} \exp^{-\frac{1500}{T}} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Seinfeld and Pandis, 2016). Since  $k_3$  depends on the temperature, it has been calculated based on the temperature conditions encountered during the three aircrafts campaigns and reported in Table S3. When the steady state is assumed,  $\text{O}_3$  mixing ratio as well as  $\text{NO}_2$  mixing ratio can be predicted as follow (Seinfeld and Pandis, 2016):

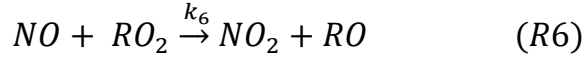
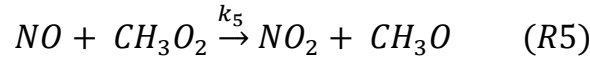
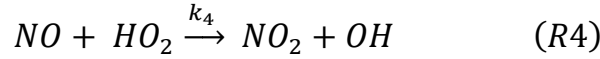
$$[\text{O}_3]_{\text{PSS}} = \frac{J_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2]}{k_3[\text{NO}]} \quad (2)$$

$\Phi$  is equal to 1 when reaction R3 is the only (or the major) pathway of converting  $\text{NO}$  to  $\text{NO}_2$  (PSS condition). Such case is usually observed in polluted urban area under high- $\text{NO}_x$  conditions (Thornton et al., 2002; Volz-Thomas et al., 2003; Yang et al., 2004; Matsumoto et al., 2006; Griffin et al., 2007).

When the value of  $\Phi$  is less than unity, it means that the PSS conditions did not had time to be reached due to perturbations on the air mass like a rapid change in  $J(\text{NO}_2)$  and in  $\text{NO}$  mixing ratio (Chate et al., 2014).

$\Phi$  deviates positively from unity when other chemical pathways besides reaction R3 convert  $\text{NO}$  to  $\text{NO}_2$ . Such cases are observed under clean or moderately polluted conditions like rural and remote regions (Cantrell et al., 1993; Hauglustaine et al., 1996; Ridley, 1992; Mannschreck et al., 2004; Yang et al., 2004; Ma et al., 2017). One major pathway is the

reactions between NO and the peroxy radical (RO<sub>x</sub>) that can be either organic (RO<sub>2</sub>) or hydro (HO<sub>2</sub>) following the reactions R4 to R6.



Reactions R4 to R6 are followed immediately by NO<sub>2</sub> photolysis (reaction R1) which will result in net O<sub>3</sub> generation. In the presence of important concentration of peroxy radicals like remote and moderately polluted areas the Leighton ratio formula becomes:

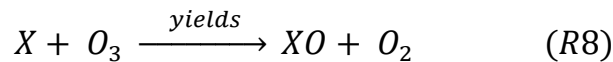
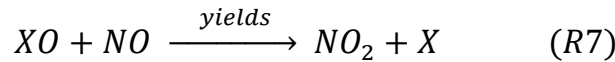
$$\Phi = 1 + \frac{(k_4[HO_2] + k_5[CH_3O_2] + \sum k_6[RO_2])}{k_3[O_3]} \quad (3)$$

where k<sub>4</sub>, k<sub>5</sub> and k<sub>6</sub> are respectively rate constants for reactions R4 between NO and HO<sub>2</sub>, R5 between NO and CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> and R6 between NO and RO<sub>2</sub>. These values are taken from Seinfeld and Pandis (2016) and equals :  $3.3 \cdot 10^{-12} \exp \frac{270}{T}$  and  $2.810^{-12} \exp \frac{300}{T} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  respectively. Values of the rate constants are reported in Table S3.

Since the rate constants k<sub>4</sub>, k<sub>5</sub> and k<sub>6</sub> are relatively similar (Atkinson and Lloyd, 1984), the Leighton ratio formula in remote or rural area can be as follow :

$$\Phi = 1 + \frac{k_6[RO_x]}{k_3[O_3]} \quad (4)$$

In addition, another oxidation pathway have been proposed to compete with O<sub>3</sub> and peroxy radicals in converting NO to NO<sub>2</sub> such as halogen monoxide (XO where X is a halogen atom such as I, Cl or Br) (Chameides & Davis, 1980; Parrish et al., 1986; Chatfield and Crutzen, 1990; Carpenter et al., 1998; Volz-Thomas et al., 2003; Griffin et al., 2007).



### 3.2.2. Uncertainties

The uncertainty of the Leighton ratio can be estimated by using the formula of the Gaussian error propagation as used in Hauglustaine et al. (1996), Mannschreck et al. (2004) and Trebs et al. (2012).

$$\sigma_\Phi = \sqrt{\sum \sigma_i^2}$$

where i is the parameter of each PSS ratio which are J(NO<sub>2</sub>), NO<sub>2</sub>, k<sub>3</sub>, NO and O<sub>3</sub>. Each accuracy σ is taken from Table 1 and the uncertainty for k<sub>3</sub> was estimated to be 20% according to Atkinson et al. (2004). An overall uncertainty of 32 % for Φ was found for the MEGAPOLI and DACCIIWA campaigns and 42% for the SAFMED campaign.

### 3.2.3. RO<sub>x</sub> mixing ratio derived from PSS

Peroxy radicals can be formed as products of reactions of the hydroxyl radical (OH) with carbon monoxide (CO), methane (CH<sub>4</sub>) and non-methane hydrocarbons (NMHC), by reaction of O<sub>3</sub> or the nitrate radical (NO<sub>3</sub>) with VOC and reduced sulfur species and by the decomposition of peroxyacetyl nitrates (PAN) (Chameides & Davis, 1980; Madronich and Calvert, 1989; Wayne et al., 1991; Atkinson et al., 1992). The Leighton ratio formula can be used to estimate total peroxy radical concentrations following equation 5:

$$[RO_x] = (\Phi - 1) \frac{k_3[O_3]}{k_6} \quad (5)$$

Numerous studies have applied PSS of NO<sub>x</sub> in order to estimate peroxy radical mixing ratios (Parrish et al., 1986; Hauglustaine et al., 1996; Cantrell et al., 1997; Thornton et al., 2002). In those studies, they found disagreement between ROX estimated from PSS formula and total observed and modelled [RO<sub>x</sub>] up to a factor of 2 to 3. The reasons of these disagreements are the same than those found in the deviation from the PSS: rapid changes in [RO<sub>x</sub>] calculation terms, cloud conditions and data uncertainties (which are taken into account in this study). Despite these disagreement, this metric is useful for comparison and can still give a hint on peroxy radical mixing ratios.

### 3.2.4. Ozone production rate (PO<sub>3</sub>) derived from PSS

The Ozone production rate (PO<sub>3</sub>) is one of the most common measure of atmospheric ozone-forming oxidation cycles. It is deduced from the PSS formula according to the following equation:

$$PO_3 = J_{NO_2}[NO_2] - k_3[NO][O_3] \quad (6)$$

The advantage of this formula is that it can be used when PSS state is assumed but in low NO<sub>x</sub> regions, peroxy radical mixing ratios should be taken into account while performing PO<sub>3</sub> calculation.

### 3.2.5. Ozone production efficiency (OPE)

The Ozone production efficiency (OPE) is another measure of atmospheric ozone-forming oxidation cycles. It measures the number of molecules of ozone produced per molecule of emitted NO<sub>x</sub> (Seinfeld and Pandis, 2016). NO<sub>x</sub> is a catalyst that can produce several molecules of O<sub>3</sub> before it is removed from the atmosphere by oxidation reactions. Several studies have determined OPE as the slope of the correlation between O<sub>x</sub> (=O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>) and the total reactive nitrogen (NO<sub>z</sub>) (Liu et al., 1987; Trainer, 1993). O<sub>x</sub> is used instead of O<sub>3</sub> because O<sub>x</sub> is a more conservative because it is not affected by the titration by NO<sub>x</sub> (R3). NO<sub>z</sub> is known as the difference between NO<sub>y</sub> (sum of all odd-nitrogen compounds) and NO<sub>x</sub>. It includes nitric acid (HNO<sub>3</sub>), peroxyacetyl nitrate (PAN), peroxy nitric acid (HNO<sub>4</sub>) and other organic nitrates (Seinfeld & Pandis, 2016). This term was first defined by Liu et al. (1987) which determined OPE at a rural mountain site in Colorado (USA) by using a photochemical box model. Later, Trainer et al. (1993) determine OPE as the slope of the correlation between O<sub>3</sub> and NO<sub>z</sub> mixing ratios from atmospheric observations. Since then,

OPE has been widely determined in low NO<sub>x</sub> areas (Trainer et al., 1993; Olszyna et al., 1994; Kleinman et al., 1994) and in high NO<sub>x</sub> urban plumes (St.John et al., 1998; Nunnermacker et al., 1998, Kleinman et al., 2000; Zaveri et al., 2003).

### 3.2.6. A new metric: the CO-normalized oxidant production rate (*PRO<sub>x</sub>*)

The parameter O<sub>x</sub> (=O<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub>) has often been used to quantify the net photochemical formation of O<sub>3</sub> beyond its rapid daytime interconversion with NO<sub>2</sub> (Liu, 1977; Wood et al., 2009). NO<sub>2</sub> is included because it acts as a reservoir of O<sub>3</sub>, formed by (R3) or as a source of O<sub>3</sub> (R4 and R6). The CO-normalized oxidant production rate or *PRO<sub>x</sub>* is defined as the ratio  $\Delta[\text{O}_x] \text{-to-} \Delta[\text{CO}]$   $\left(\frac{\Delta[\text{O}_x]}{\Delta[\text{CO}]}\right)$  as a function of the processing time.  $\Delta$  is the difference between the mixing ratios of O<sub>x</sub> (or CO) inside the plume and the O<sub>x</sub> (or CO) background value outside the plume. CO is a relatively unreactive tracer of dilution. Normalizing by CO provides a dilution-adjusted oxidant production similar to the one of the organic aerosol to CO used in numerous studies (Kleinman et al., 2008; Herndon et al., 2008). The processing time (in hour), defined in (Brito et al., 2018), is the distance from the upwind urban centre divided by the integrated wind speed along the flight trajectory. It is a proxy of the plume aging. *PRO<sub>x</sub>* (in ppb<sub>[O<sub>x</sub>]</sub>.ppm<sub>[CO]</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>) is derived from the slope of a linear regression fit between  $\frac{\Delta[\text{O}_x]}{\Delta[\text{CO}]}$  and the processing time.

## 4. Results

### 4.1. Meteorological conditions

Average meteorological parameters for all flights are reported on Fig-6. Mean temperature in the Paris plume rarely exceed 20°C on average and varies over a large range from 11.7°C (eastern sector) to 22.2°C (northern sector). These values are consistent with ground-based temperature reported by (Ait-Helal et al., 2014) at the SIRT'A observatory during the same period. Mean temperature gets higher towards lower latitudes from 20°C to 25°C on average and keeps homogeneous between flights with average temperature of 23 to 28 °C in the WMB and 20 to 24 °C in SWA.

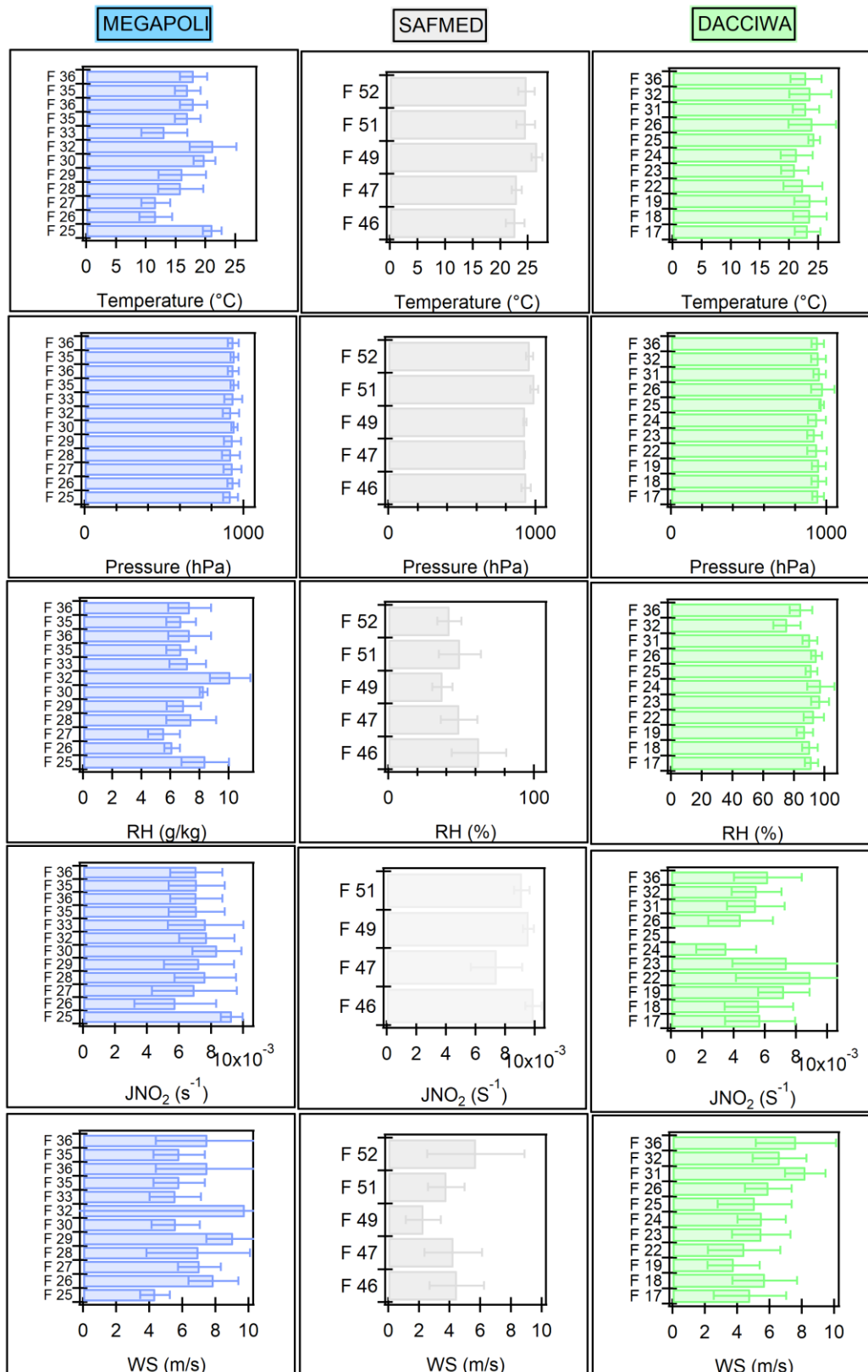
Like the temperature, wind speed ranges between 4.3 and 9.1 m.s<sup>-1</sup> in Paris. Wind regimes were described in details by Zhang et al. (2013) during MEGAPOLI. Different types of regimes were encountered. Highest wind speed were associated with westerly and southwesterly winds which bring fresher clean marine air masses to the region, mostly cloudy with rarely rainy conditions. A large range of wind speed values is also observed in SWA with average values ranging from 3.9 to 11.4 m sec<sup>-1</sup>. Wind speed is lower in the WMB with an average value of 4.5 m.sec<sup>-1</sup>.

Relative humidity is the lowest in Paris with a maximum value of 54%. In the WMB and in SWA, the relative humidity is higher ranging between 52 and 62% and from 82 to 87% respectively. Higher relative humidity was found in SWA. This was predictable since the measurements took place in a peak of wet monsoon.

Average  $J(\text{NO}_2)$  value ranges between  $6.9 \cdot 10^{-3}$  and  $9.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  in Paris,  $7.0 \cdot 10^{-3}$  and  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  in the WMB and  $9 \cdot 10^{-2}$  to  $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  in SWA. Previous studies have also found a value of  $J(\text{NO}_2)$  in the same range as those found here. Like in Paris, Rohrer et al. (1998) and Volz-Thomas et al. (2003) found a maximum value of  $J(\text{NO}_2)$  of  $9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  at rural sites in Germany. Similar to the WMB, it was found that maximum value of  $J(\text{NO}_2)$  was  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  in the Pearl River Delta (Ma et al., 2017) as well as in Manaus urban plume in the Amazon Basin (Trebs et al., 2012). In an African atmosphere, Greenberg et al. (1999) found a maximum value of  $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  which was in the same range as in SWA.

Finally; most of the flights took place under anticyclonic conditions favorable for photochemistry reactions. The positive gradient in temperature, humidity and  $J(\text{NO}_2)$  is consistent with the latitudinal gradient between the three regions.

Thus, these three regions are much contrasting in term of meteorological conditions.



**Fig - 6:** Averages and their standard deviations of key meteorological parameters during the MEGAPOLI, SAFMED and DACCIWA's flights (temperature, pressure, relative humidity – RH -, photolysis frequency - JNO<sub>2</sub> - and wind speed).

#### 4.2. Trace gas mixing ratios per campaign

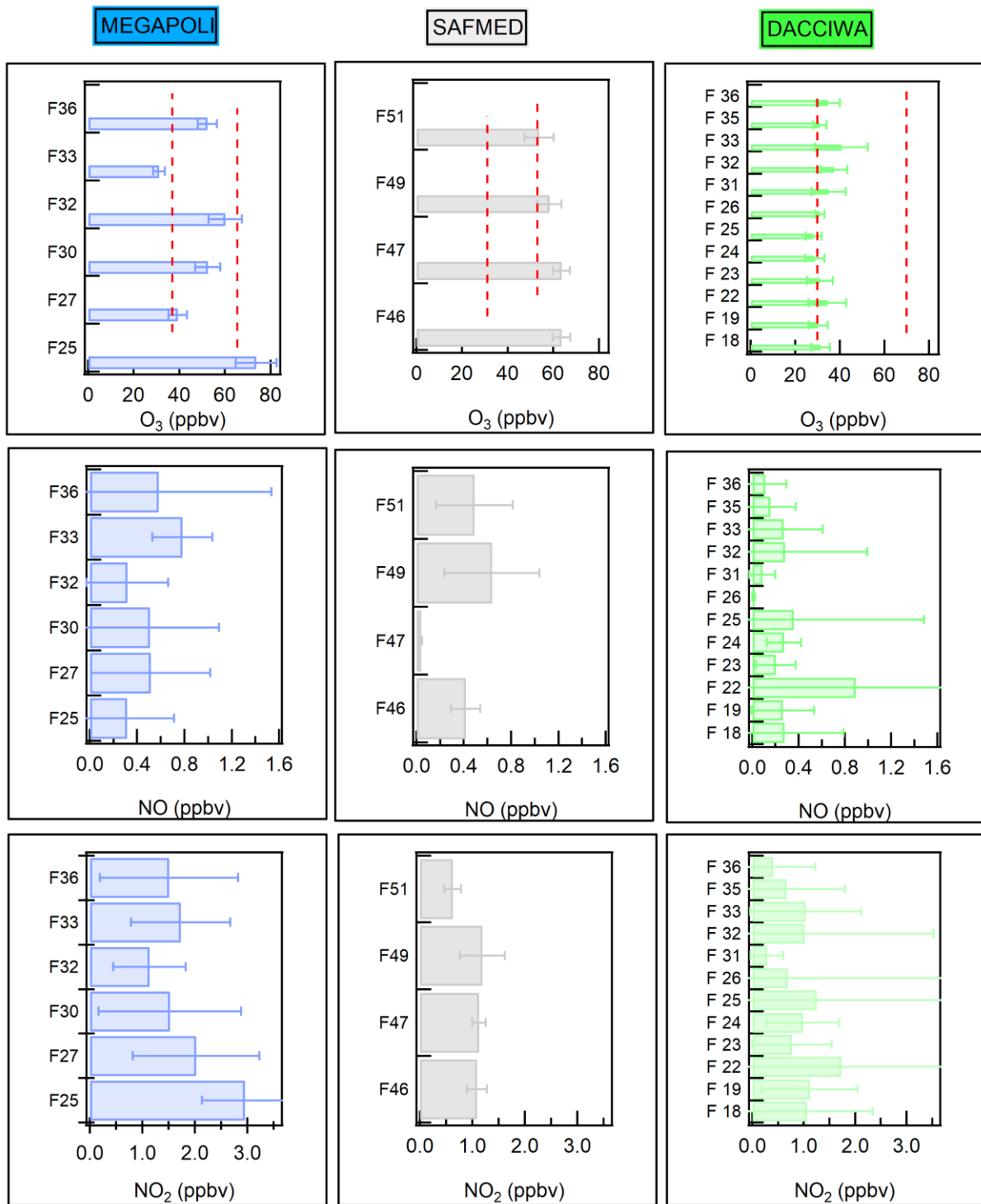
Fig-7 shows the mean values of ozone, NO and NO<sub>2</sub> mixing ratios during the MEGAPOLI, SAFMED and DACCIWA campaigns in the boundary layer. On average, the ozone levels are the lowest in SWA compared to mid-latitudes and are usually below 50 ppb. The ozone levels show the highest variability in the Paris region probably due to changing meteorological conditions as discussed before. The ozone level is the highest during flight 25 in the south-eastern sector of Paris corresponding to stagnant and hot continental conditions: its level exceeds 70 ppbv. While Paris northern flights show similar ozone level as the ones in the WMB (52 to 63 ppbv on average), the eastern flight ozone levels in Paris are in the same range as those measured in SWA (< 40 ppbv).

Compared to the ESQUIF aircraft campaign in Paris in the 2000s, the observed ozone levels during MEGAPOLI are lower. During ESQUIF, average ozone mixing ratios were 65.5 ppbv with maxima of 109 ppbv (Vautard et al., 2003). At that time, flights were preferentially performed under continental air masses after 2 to 3 days of stagnation in favor of the ozone accumulation (Vautard et al., 2003). It could therefore be comparable to the highest ozone level we had during flight 25 (70 ppbv). The AIRPARIF air quality network in Paris (AIRPARIF, 2020) reported in 2019 that the ozone levels are not decreasing in the Paris/Ile-de-France region. One reason might be the episodes of heat wave during summer favoring the ozone formation. The average observed ozone mixing ratios in Paris are in the same range than those measured recently in the London plume in the framework of the STANCO campaign (37 to 43 ppbv) (Ashworth et al., 2020).

In the Mediterranean basin, ozone level has also increased in the last 20 years with a monthly average ozone mixing ratio ranging from 31 to 53 ppbv from 1998 to 2009 (Zanis et al., 2014). The levels observed during SAFMED are within this range. Compared to the ESCOMPTE aircraft campaign along the Marseille Fos Berre urbanized coast in South-Eastern France in 2001, ozone level during SAFMED are not surprisingly lower. Indeed Coll et al. (2005) found that maximum mixing ratios of O<sub>3</sub> ranged between 80 to 160 ppbv in the Marseille-Berre.

In the framework of the AMMA project in west Africa, ozone equaled  $30 \pm 10$  ppbv on average in the lower troposphere with minimum value above forest regions where ozone deposition is enhanced by vegetation and up to 70 ppbv close to urban sites (Bechara et al., 2010; Reeves et al., 2010). The levels found during DACCIWA are rather close to regional background levels than the ones found in urban areas.

NO mixing ratios does not exceed 0.9 ppbv for all the three studied areas. However, SWA has the highest mixing ratio of NO (maximum value of 0.9 ppbv) followed by Paris (0.8 ppbv in maximum) and WMB (0.6 ppbv in maximum). NO<sub>2</sub> mixing ratios measured in Paris is twice as high as those measured in the WMB and in SWA with an average value ranging from 1.1 to 3 ppbv in Paris, from 0.6 to 1.2 in WMB and from 0.3 to 1.7 in SWA.



**Fig - 7:** Mean mixing ratio of ozone, NO and NO<sub>2</sub> during the MEGAPOLI, DACIWA and SAFMED campaigns per flight. Red dotted lines are the range of ozone mixing ratios found in the literature.

### 4.3. Photochemistry

#### 4.3.1. The Leighton ratio ( $\Phi$ ) and the Photochemical Steady State (PSS)

The Leighton ratio has been calculated using equation (1) for the MEGAPOLI, SAFMED and DACCIWA selected boundary layer flights. It is found that  $\Phi$  is not systematically close to unity or within the PSS range ( $[1 \pm \sigma]$ ) inside the urban plumes. When  $\Phi$  is within the PSS range,  $O_3$  is the only convertor of NO to  $NO_2$ . The PSS is usually reached at the edge of the plumes. However, the Leighton ratio is still much lower inside the plume than outside the plume. Outside the plume,  $\Phi$  can reach 60 in rural-like areas (i.e. flight 27 during MEGAPOLI). Higher values of Leighton ratios outside the plumes was expected as shown in previous studies in remote areas (Mannschreck et al., 2004; Griffin et al., 2007; Trebs et al., 2012; Ma et al., 2017).

In the following, we will discuss the variability of the Leighton ratio based on statistics reported in Table S4. Then, we will examine how this variability is affected by rapid changes in the four terms in equation 1 before addressing the chemical and meteorological controls on this variability.

##### - Statistics on the deviations of $\Phi$ from unity:

The Leighton ratios has been calculated for each individual flight and various statistics have been calculated and are reported in Table S4: the range (min and max) of the  $\Phi$  values during the whole flight and inside the plume and average values, the percentage of data for which  $\Phi$  negatively deviates from PSS ( $< 1 - \sigma$ ) or positively deviates from PSS ( $> 1 + \sigma$ ). The PSS is assumed to be reached within an interval at  $\pm \sigma$ . The uncertainty  $\sigma$  is the one calculated in section 3.2.1 by taking into account the uncertainties of all the terms of the  $\Phi$  calculation. We also investigated one of the possible reasons of those positive and negative deviations by looking at rapid changes in the mixing ratios of the four terms:  $J(NO_2)$ ,  $NO_2$ , NO and  $O_3$  (see section 3.2.1). Here, a rapid change is defined when the difference between two consecutive data is greater than 20 % following (Griffin et al., 2007). Several studies have shown that the deviation from unity can be affected by rapid changes in the photo-oxydants and  $NO_2$  photolysis rates (Matsumoto et al., 2006; Griffin et al., 2007; Trebs et al., 2012; Ma et al., 2017). The rapid change in  $J(NO_2)$  can be explained by the presence of clouds (in SWA) and the heterogeneity of the cloud cover (in Paris).

##### *PSS during MEGAPOLI:*

During MEGAPOLI,  $\Phi$  values range from 0.41 to 3.80 in the Paris plumes. 27.7 to 87.7 % of the values of  $\Phi$  are within the  $\Phi \pm \sigma$  interval. The remaining data are either lower than the PSS range (negative deviation), either greater (positive deviation) or both depending on the flights. Flights 27 and 33 towards the Eastern sector are characterized by much frequent and strong positive deviations of  $\Phi$  from unity ( $\approx 72\%$ ). Less than 28 % of the data are within the PSS interval. The Leighton ratio value is higher outside the plume (up to 60) and inside the plume (up to 3.80 for flight 27 and up to 23 for flight 33). One should note that both flights are characterized by lower mixing ratios of both  $NO_x$  and  $O_3$  compared to the other MEGAPOLI flights. This is a typical rural-like case usually encountered in moderately

polluted conditions. In Paris, the positive and negative deviations from unity occurs when the frequency of rapid change between two successive measurement of  $J(\text{NO}_2)$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  and  $\text{O}_3$  is significant (Table S4).

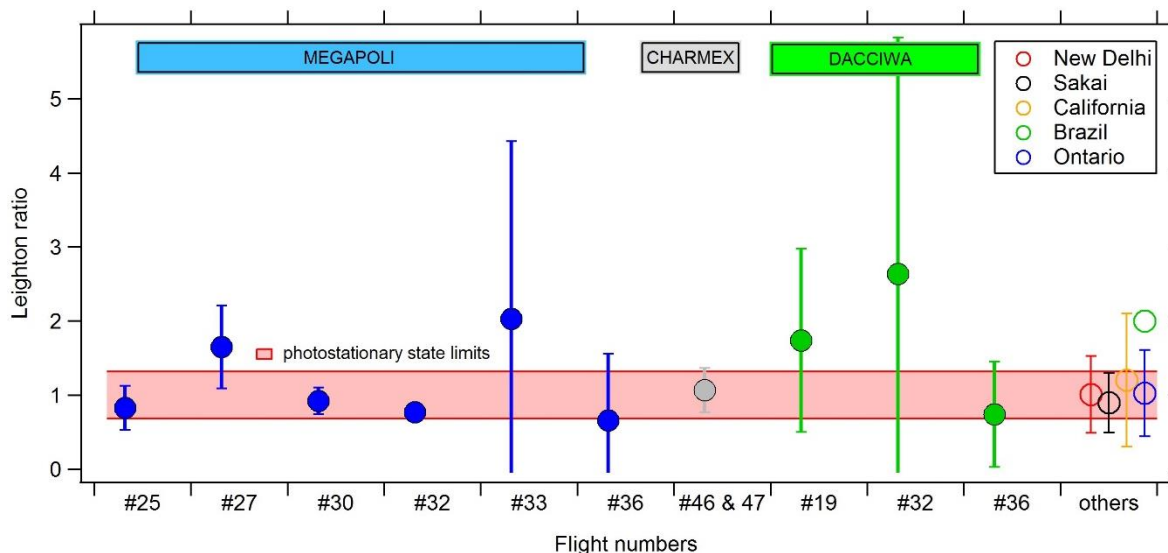
*PSS during SAFMED:*

During SAFMED,  $\Phi$  ranges between 0.2 and 25.5 with a mean value of  $5.1 \pm 4.3$ . The Leighton ratio value is higher for flight 47 with a minimum value of 4.7 and a maximum value of 25.5 and a mean value of  $8.77 \pm 2.52$ . The PSS is never reached in this flight. However, for flight 46, Leighton ratio value is lower with a maximum value of 3.1 and a mean value of  $1.1 \pm 0.3$ . In this flight, 90 % of the value is within the PSS interval. The remaining data are either less than the PSS range (<2%) or greater (8.9%). Rapid change for PSS parameters could also be some of the reasons of the deviations from the PSS.

*PSS during DACCIWA-SWA:*

During DACCIWA, the  $\Phi$  values are the highest and could reach 49. Inside the plumes, mean value of the Leighton ratio ranges between 0.8 and 2.7. Seventeen to 45% of the  $\Phi$  values are within the PSS range while most of the data are higher than  $1+\sigma$ . As for MEGAPOLI and SAFMED, rapid change in  $J(\text{NO}_2)$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  and  $\text{O}_3$  are one potential cause of positive and negative deviations of the Leighton ratio from unity.

Fig-8 shows the average values of the Leighton ratios and the associated standard deviations found in the investigated plumes during the three campaigns compared to some values from other plume, some urban and rural areas in previous studies. Table S5 shows the aggregated  $\Phi$  value from those previous studies. On average, the PSS is reached (within its lower and upper limits) in the Paris, SWA and WMB selected plumes with some exceptions: the MEGAPOLI flights 27 and 33 and the DACCIWA flights 19 and 32 where the strongest positive deviations have been observed (see discussion above). There is a good agreement between this study and previous studies in urban plumes or high  $\text{NO}_x$  environment. Apart from the value of  $\Phi$  found in an urban plume in the Amazonas State in Brazil (Trebs et al., 2012), all the values of the Leighton ratios found in Sarnia, Canada Davis et al., 2019, in New Delhi, India (Chate et al., 2014; Masiwal et al., 2019), in Sakai, Japan (Matsumoto et al., 2006) and in Claremont, California (Shetter et al., 1983) were within the PSS range ([0.68 – 1.32]).



**Fig - 8:** Average Leighton ratio values ( $\pm$  standard deviation) calculated in the plumes of Paris (blue), WMB (grey) and SWA (green) (this study). The red shaded area is the photostationary range calculated in this study: [0.68-1.32]. On the right side, the values of the Leighton ratio from previous studies are reported : New Delhi, India (Masiwal et al., 2019), Sakai, Japan (Matsumoto et al., 2006), Claremont, California (Shetter et al., 1983), Amazonas State, Brazil (Trebs et al., 2012) and Ontario, Canada (Davis et al., 2019).

#### - Chemical control on $\Phi$ :

The dependence of  $\Phi$  on NO mixing ratios has been studied and is represented in Fig-9 for three representative flights of each campaign. Complements are reported in Figures S6, S7 and S8 of the Supplement Material for all other selected flights.

For MEGAPOLI, scatterplots show that  $\Phi$  usually positively deviates from PSS values outside the plume (low NO<sub>x</sub> values in yellow) and is close to unity inside the plume (high NO<sub>x</sub> values in red) especially on the edges of the plume. For flights 30 and 32 in the Northern sectors,  $\Phi$  positively or negatively deviates from unity. During SAFMED and DACCIWA, the same pattern is depicted even if the dependence of the Leighton ratio on NO is not as clear as for MEGAPOLI. In general, the graphs show that  $\Phi$  decreases with increasing NO<sub>x</sub> but not systematically. These deviations show that there are other sources of ozone apart from NO<sub>x</sub> such as the presence of peroxy radicals from the oxidation of VOC, CO and CH<sub>4</sub> (Mannschreck et al., 2004; Griffin et al., 2007; Beygi et al., 2011). Indeed, plot trajectories and time series analysis of the Leighton ratio show that maximum values of  $\Phi$  are found near biogenic areas suggesting the influence of biogenic VOC in the ozone production cycle (Figure S9 shows the case of flight 25 of MEGAPOLI campaign and 19 of DACCIWA campaign). In addition to peroxy radicals other reactions can convert NO to NO<sub>2</sub> such as halogen monoxides (XO where X represents a halogen atom like I or Br). This case is mainly found in the marine boundary layer (Singh & Kasting, 1988; Ma et al., 2017). Ozone mixing ratios have been estimated from the PSS inside the plumes following equation (2) and compared to the ones from observations. For Paris plume in the PSS

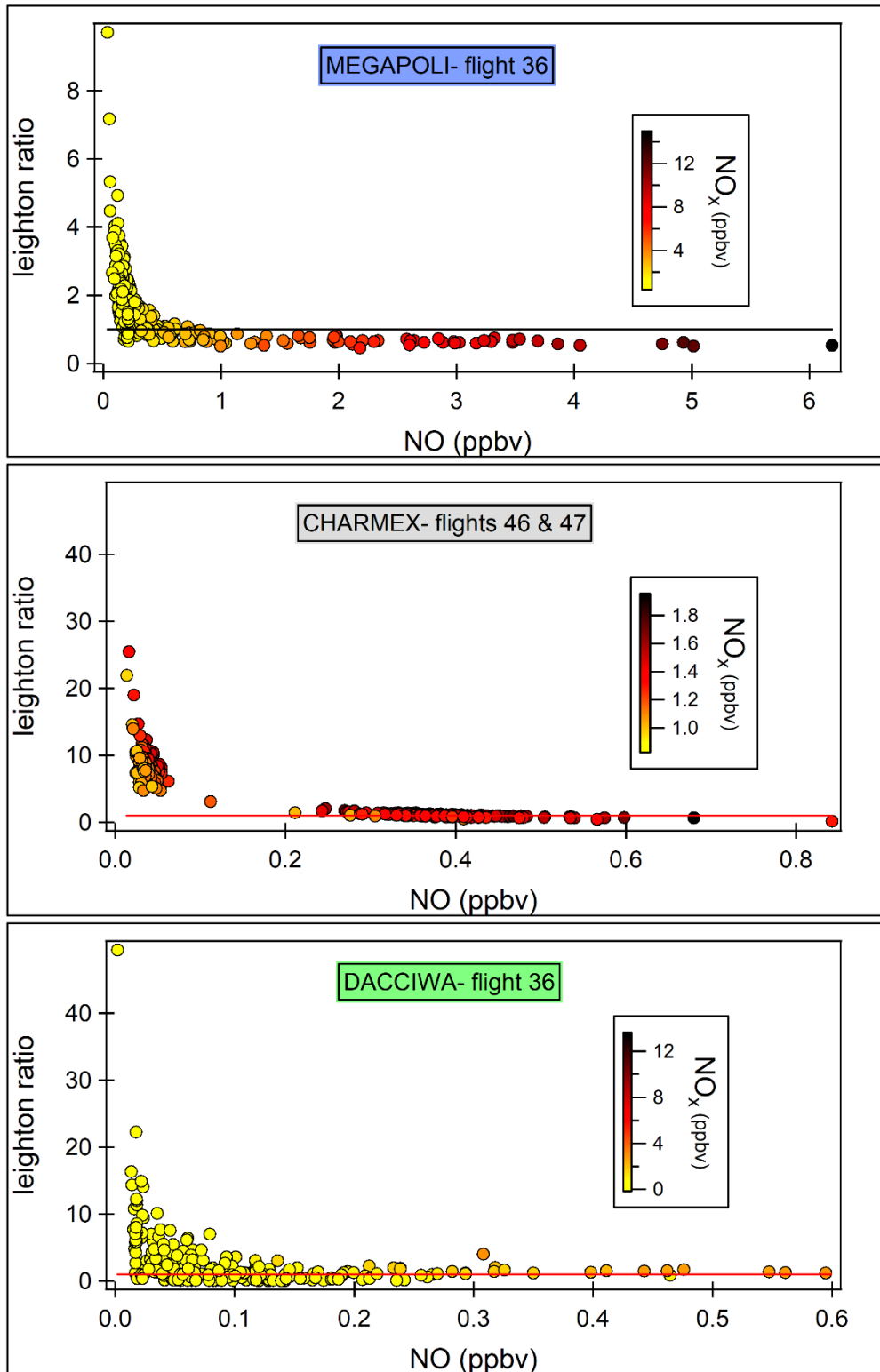
regime, predicted ozone is within the same range as the one measured inside the plumes with a ratio less than 1.43. During SAFMED, 95% of the predicted O<sub>3</sub> is within the same range as measured O<sub>3</sub> (single flight 46). During DACCIWA, 80% of the ratios are within the  $\pm 2$  fold in the PSS regime. Finally, predicted ozone is well explained by the PSS formula inside the plume when the Leighton ratio was within the PSS range for all the contrasting regions.

- **Meteorological control on  $\Phi$ :**

The dependence of  $\Phi$  on meteorological conditions has been studied by assessing the correlation between the Leighton ratio values and the temperature, pressure, wind speed and direction, the relative humidity and  $J(\text{NO}_2)$  for each individual flight and for all the flights combined per campaign. It is found that  $\Phi$  doesn't depend on any meteorological parameters for any of the 3 campaigns with a maximum correlation coefficient of 0.2. These results are in agreement with the work of Griffin et al. (2007) at the University of New Hampshire Atmospheric Observing Station at Thompson Farm in the USA. One reason might be the relative stability of the meteorological conditions during one flight that only lasts 3 to 4 hours.

- **Conclusion on the Leighton ratio variations:**

In conclusion, PSS is reached on the plume edges most of the time. Meteorological parameters do not seem to influence the variability of the Leighton ratio while the chemical control by NO<sub>x</sub> plays a role. This is consistent with the previous studies cited earlier. As a consequence, ozone levels are well predicted by the PSS inside the plume. Outside the plume,  $\Phi$  deviates positively from unity suggesting the presence of other pathways. Apart from the rapid changes of the species mixing ratios, sunlight intensity and the presence of clouds (Griffin et al., 2007; Trebs et al., 2012), other reasons for the deviations from the PSS can be the presence of inhomogeneous air masses bringing other precursors of ozone along the plume travel such as VOC of biogenic origin and even halogen monoxide (during the SAFMED flight for example) (Ma et al., 2017) and the influence of dry deposition of ozone (Seinfeld & Pandis, 2016).



**Fig - 9:** Representative scatterplots of  $\Phi$  versus NO mixing ratios during the three campaigns: flight 36 for MEGAPOLI, combined flights 46 and 47 for SAFMED and flight 36 for DACCIWA. Scatterplots are color-coded with NO<sub>x</sub> mixing ratios and the red line is a  $\Phi$  of 1.

### 4.3.2. The peroxy radicals [RO<sub>x</sub>] from PSS

The mixing ratios of RO<sub>x</sub> has been estimated indirectly using the measured PSS deviations following equation (5) during the 3 campaigns. It assumes that the deviation from the photostationary state relation from unity is related to the presence of peroxy radicals. The mean values of [RO<sub>x</sub>] are reported in Fig-10 on the edges of the plume and outside the plume. Table S10 shows the aggregated values of the maximum values of RO<sub>x</sub>. The plume edges is considered here instead of the whole plume to exclude periods of  $\Phi$  equaling unity corresponding to the ozone titration by NO. The range of measured [RO<sub>x</sub>] from the literature is also reported in Fig-10. While the production of ozone is reported as well it is discussed in the next section.

RO<sub>x</sub> mixing ratios are higher outside the plumes and lower on the plume edges during the MEGAPOLI, SAFMED and DACCIWA flights. This is in agreement with the Leighton ratio calculations. It suggests that there is almost no production of O<sub>3</sub> inside the plumes and an increased production of RO<sub>x</sub> as long as we are get further from the plumes.

While mean RO<sub>x</sub> mixing ratio barely reach 45 pptv on the plume edges during SAFMED (flight 46), the RO<sub>x</sub> mixing ratios outside the plumes reach 100 to 200 pptv in SWA and Paris on average. The levels of RO<sub>x</sub> in Paris and SWA are comparable even though the Paris data show higher variability. The calculated RO<sub>x</sub> mixing ratios on the plume edges in Paris, SWA and WMB (two flights only) are within the same range than those found in the literature except for flight 25 in Paris. This flight in Paris is also the one that shows the highest ozone level (73.6 ppbv on average).

Results in the literature have shown mean values of tens of pptv in remote rural environment (25 – 77 pptv; Ridley et al., 1992; Hauglustaine et al., 1996; Handisides et al., 2003), in remote marine area (5 – 60 pptv; Yang et al., 2004; Ridley et al., 1992; Hauglustaine et al., 1996; Kanaya et al., 2000), in suburban Paris (maximum of 50 pptv ; Michoud et al., 2012) and in urban polluted area like in the city of Manaus in Brazil (15 – 60 pptv) (Trebs et al., 2012). RO<sub>x</sub> mixing ratios have reached 300 pptv in rural area in Alabama (Cantrell et al., 1993). In Paris, one should note that the calculated RO<sub>x</sub> outside the plumes are greater than the ones measured at the SIRTAs observatory in south-eastern Paris during MEGAPOLI by Michoud (2012) by a factor of 2 to 3 on average. Even though it has been found that estimation of peroxy radicals overestimates RO<sub>x</sub> mixing ratio by up to 2 to 3 times (Cantrell et al., 1997; Cantrell et al., 1993; Hauglustaine et al., 1996; Mannschreck et al., 2004) some studies have found that the estimations of the peroxy radicals using the radical budget method is in a better agreement with the measurements (Frost et al., 1998; Carslaw, 1999; Michoud et al., 2012).

The overestimation by the PSS first suggests that there is likely another reaction occurring that converts NO to NO<sub>2</sub> such as halogen monoxides or other unknown reactions (Trebs et al., 2012). Since RO<sub>x</sub> and  $\Phi$  are directly linked in equation 5, their deviations are caused by the same reasons: uncertainties in all the terms used in the calculation, rapid changes in the measured species, mixture of heterogeneous air masses and the presence of clouds (Cantrell et al., 1997; Volz-Thomas et al., 2003). Even though the estimation of the peroxy

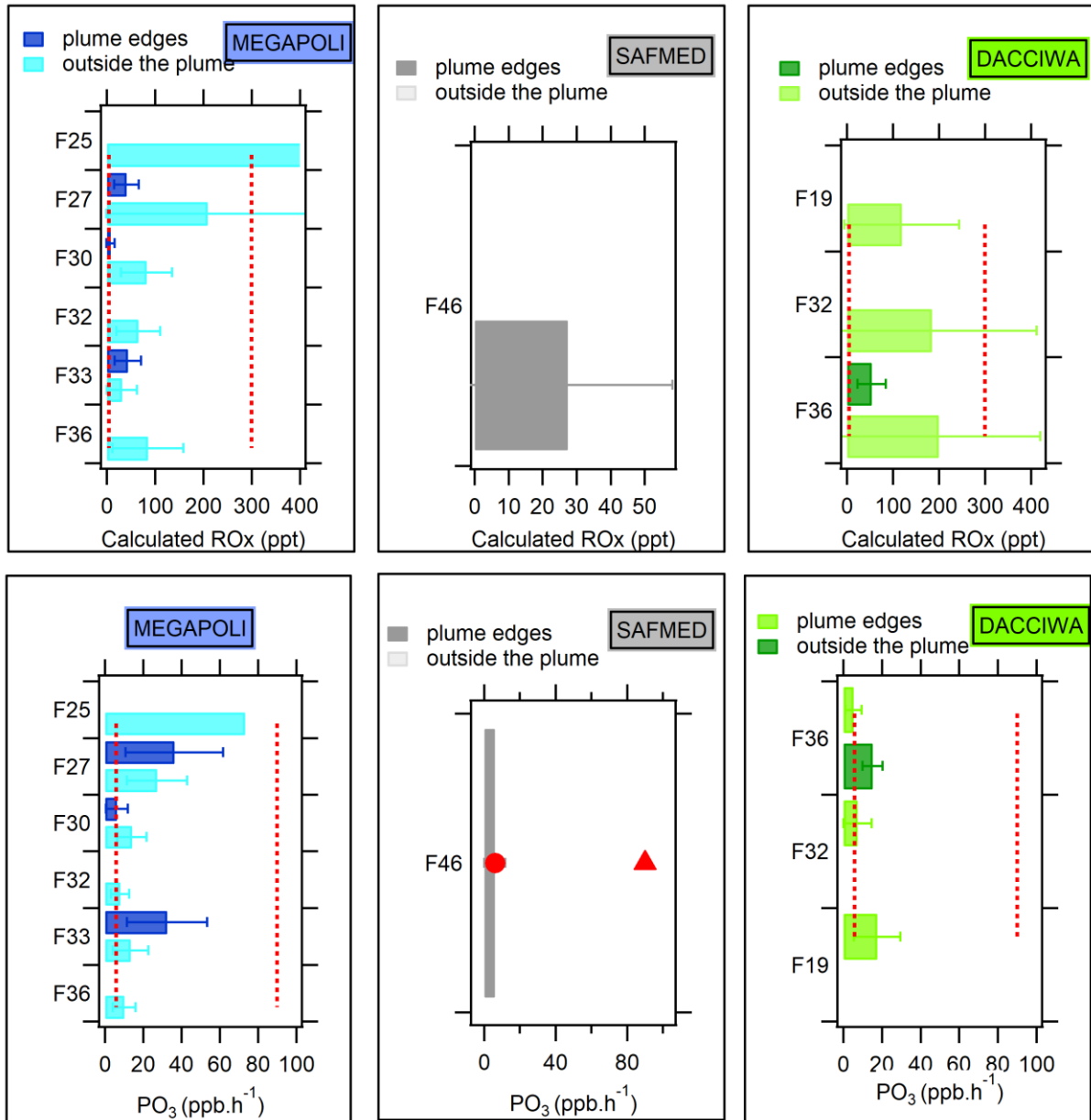
radical mixing ratios is overestimated by the PSS method, it remains a relevant way to compare plumes in contrasting regions.

#### **4.3.3. Ozone production rate in PSS regime**

The ozone production rate has been calculated using the PSS formula according to equation (6) and the mean values of  $PO_3$  are shown in Fig-10 for the three regions.

While there is no or a few production of ozone on the plumes edges, mean  $PO_3$  value doesn't exceed 77 ppbv/h in the three contrasting regions. The production of ozone is higher on average in Paris.

Outside the plumes, mean ozone production ranges between 9 and 77 ppbv/h in Paris, equals 4 ppbv/h in WMB and varies from 4 to 15 ppbv/h in SWA. These estimations from the PSS formula are within the range than those found in the literature. Airborne studies estimating ozone production inside urban plumes were most of the time conducted in North America cities : New York (Kleinman et al., 2000a), Atlanta (Imhoff et al., 1995), Nashville (Martinez et al. (2003). The authors found that  $PO_3$  ranged between 6-30 ppbv/h and 30 to 60 ppbv/h, respectively. In European cities, Berlin (Volz-Thomas et al., 2003b) and Milan (Spirig et al., 2002),  $PO_3$  value could reach 90 ppbv/h and 50 ppbv/h), respectively.



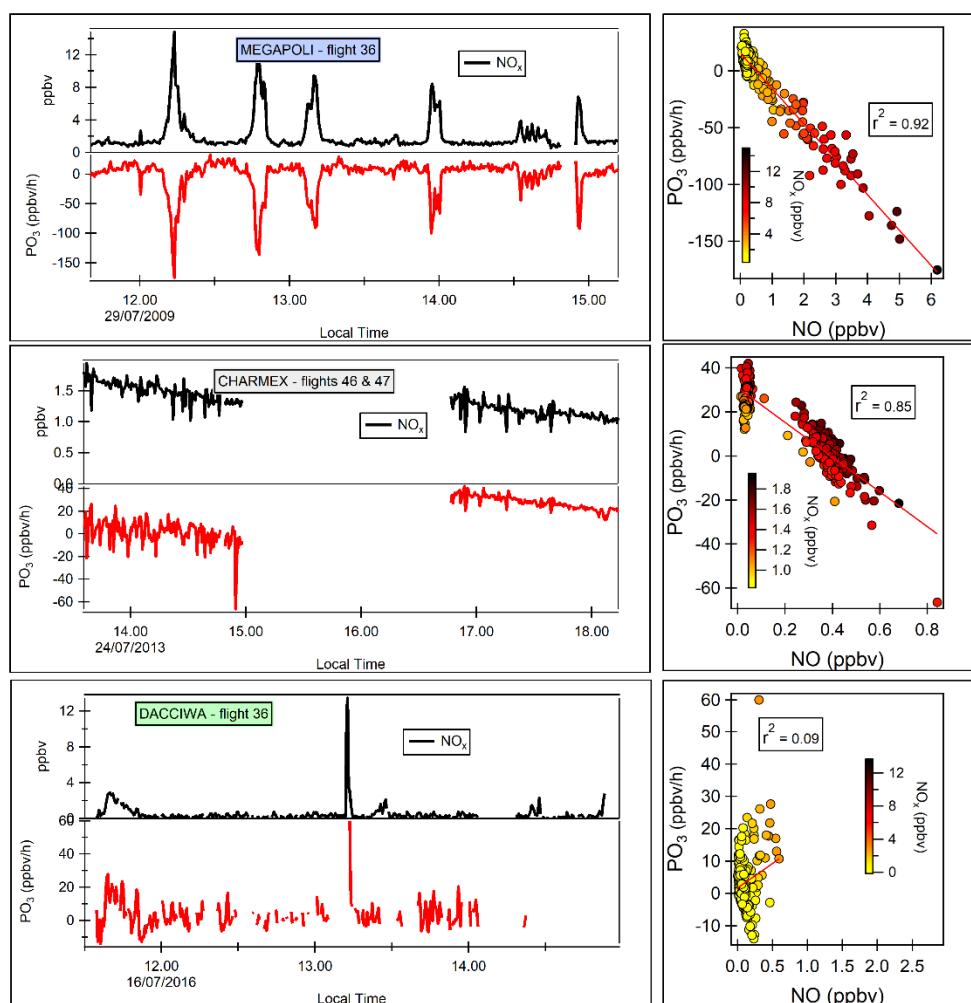
**Fig - 10:** Mean and standard deviations values of [ROx] and ozone production (PO<sub>3</sub>) calculated from the PSS in Paris, WMB and SWA. Only positive PO<sub>3</sub> are reported. Dashed lines and red symbols (SAFMED) are the range of values reported in the literature (see text for references).

Depending on the physical and chemical conditions, the production of ozone can be either NO<sub>x</sub>-sensitive or VOC-sensitive. To investigate the chemical control on ozone production, we have examined the PO<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> time series and the correlation between PO<sub>3</sub> and NO. Fig-11 represents the time series and the scatterplot of PO<sub>3</sub> vs NO for one selected flight of each of the three campaigns. The other scatterplots are reported in Figures S11 and S12 for MEGAPOLI and DACCIWA, respectively. The other times series are reported in Figures S13 and S14 for MEGAPOLI and DACCIWA, respectively.

During MEGAPOLI, apart from flights 27 and 33, a decrease of PO<sub>3</sub> is observed inside the urban plume. Moreover, we observe a significant anti-correlation between PO<sub>3</sub> and NO

with a correlation coefficient ranging between 0.41 and 0.92 for flights 25, 30, 32 and 36. This suggests that the Paris plume is usually VOC-limited in agreement with previous studies (Deguillaume et al., 2008; Sillman et al., 2003). For the MEGAPOLI eastern flights 27 and 33, the correlation between  $PO_3$  and NO is weak (Figure S14). However  $PO_3$  seems to increase with increasing NO which suggests that the aircraft flew over a  $NO_x$ -limited area.

During SAFMED, there is also a significant anti-correlation ( $r^2 = 0.85$ ) between  $PO_3$  and NO (Fig-11). As for the MEGAPOLI campaign, the aircraft flew over a VOC-limited area. The relationship between  $PO_3$  and NO during DACCIWA is less clear (Fig-11 and Figure S15).



**Fig - 11:** Time series of  $PO_3$  and  $NO_x$  (left) and scatterplot of  $PO_3$  vs NO (right) for flight 36 during MEGAPOLI campaign, combined flights 46 and 47 during SAFMED and flight 36 during DACCIWA color-coded by  $NO_x$  mixing ratios.

During flight 36 (Fig-11), two different chemical regimes could be distinguished: one regime with increasing  $PO_3$  when NO decreases and one regime with increasing  $PO_3$  when NO increases. Finally,  $PO_3$  either increases with increasing  $NO_x$  (flights 32 and 36) or

decreases with increasing  $\text{NO}_x$  (flight 19). Thus, the explored urban plumes in SWA can be either  $\text{NO}_x$  or VOC limited.

#### 4.3.4. Ozone Production Efficiency (OPE)

The OPE described in section 3.2.2 has been calculated as the slope of a linear least square regression fit scatterplot of  $\text{O}_x$  versus  $\text{NO}_z$ . The measurement of  $\text{NO}_z$  was not available during DACCIWA. One condition to derive the OPE from the slope of  $\text{O}_x$  versus  $\text{NO}_z$  is the statistical linear relationship between  $\text{O}_x$  and  $\text{NO}_z$ . During MEGAPOLI, it is found that there is no correlation between  $\text{O}_x$  and  $\text{NO}_z$  inside the plume ( $r^2 = 0.14$ ). Indeed, there is no or few production of ozone inside the plume since the PSS is assumed. During SAFMED, there is neither no correlation between  $\text{O}_x$  and  $\text{NO}_z$ . As a consequence, the OPE has been only derived from the MEGAPOLI flights outside the plume and compared to the literature. Results are reported in Fig-12 (flight 32) and Figure S15 (flights 25, 30 and 36). Flights 27 and 33 have been removed from this section since there is a lack of correlation between  $\text{NO}_z$  and  $\text{O}_x$ . In addition to the common  $\text{O}_x$  versus  $\text{NO}_z$  (Fig-12a), we also report  $\text{O}_x + \text{NO}_z$  versus  $\text{NO}_z$  following Chou et al (2009;2011) in order to include the production of other oxidants (see section 3.2.4). The derived OPE will be labelled as OPE  $\text{O}_x$  and OPE  $\text{O}_x + \text{NO}_z$ , respectively.

Values of OPE  $\text{O}_x$  ranges between 4.95 and 6.91 with a coefficient of correlation  $r^2$  between 0.33 and 0.53 showing the good linearity of the fit. These values lie within the ones reported in the literature as illustrated in Fig-12 and in Table S20. Usually, the OPE tend to be lower in urban areas compared to rural ones. In North America cities OPE is lower than 5. OPE values can be used as an insight on the  $\text{O}_3$ -VOC- $\text{NO}_x$  sensitivity according to Sillman (1995): low OPE ( $< 7$ ) is linked to VOC-sensitive regime while high OPE ( $> 7$ ) is linked to  $\text{NO}_x$ -sensitive regime. By taking into account this criteria, one can conclude that the explored area outside the Paris plume is rather VOC-sensitive. However the values close to 7 also suggest a transition regime between VOC and  $\text{NO}_x$ -sensitive as suggested by Sillman during ESQUIF (2003).

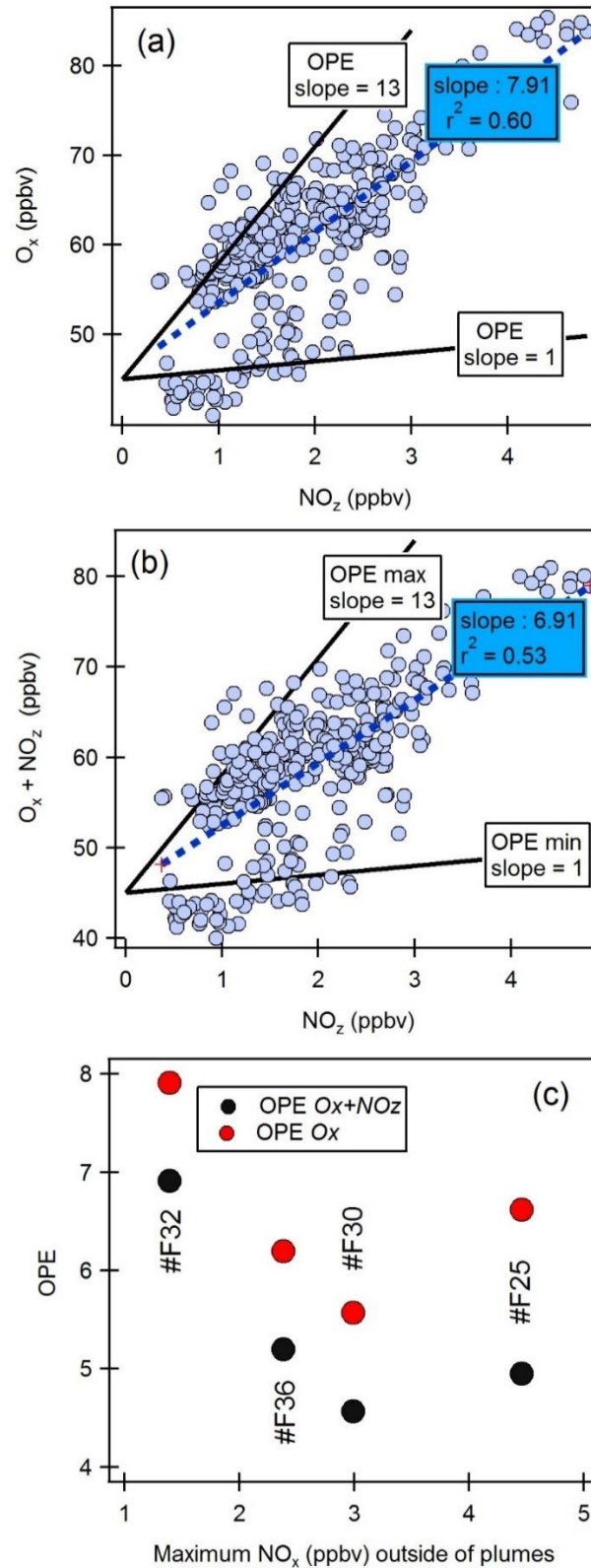
Values of OPE  $\text{O}_x + \text{NO}_z$  are higher than the ones of OPE  $\text{O}_x$  by increasing to one unity (range 5.57 - 7.91). The same result was found in Chou et al. (2009) who first plotted  $\text{O}_x$  versus  $\text{NO}_z$ , then  $\text{O}_x + \text{NO}_z$  vs  $\text{NO}_z$ . They found a difference in the value of OPE ranging from 0.4 to 1.6 mol/mol.

$\text{NO}_x$  oxidation yields to the production of  $\text{NO}_z$ , as a consequence the  $\text{NO}_z$  mixing ratio is expected to increase when  $\text{O}_3$  production increases. OPE  $\text{O}_x$  and OPE  $\text{O}_x + \text{NO}_z$  have been plotted against maximum  $\text{NO}_x$  mixing ratio outside the plumes for all the MEGAPOLI flights (Fig-12c). Apart from flight 25, OPE decreases with the increase in  $\text{NO}_x$ . This has also been observed in Liu et al. (1987), Ryerson et al. (1998) and Henneman et al. (2017). Because  $\text{O}_3$  production is more efficient at low  $\text{NO}_x$  (Lawrence I. Kleinman et al., 2002) this can explain the increase of OPE value when  $\text{NO}_x$  decreases.

Table S16 shows aggregated values of OPE found in both rural and urban area in previous studies. While OPE values are very variable from one location to another, it is globally

lower in urban area and is less than 7 (Nunnermacker et al., 1998; Kleinman et al., 2000;2002; Pollack et al., 2012; Henneman et al., 2017) and can go up to 10 in Beijing, China (Chou et al., 2009; 2011; Ge et al., 2012; 2013). It is globally higher in rural low NO<sub>x</sub> area and can go up to 18 in New York (Ninneman et al., 2019).

However OPE calculation method is subject to uncertainties linked to many parameters such as the uncertainties of all the species involved in its estimation. Previous studies have shown that OPE values deduced from observations are overestimated. Even though NO<sub>z</sub> is the difference of NO<sub>y</sub> and NO<sub>x</sub>, they do not necessarily remove NO<sub>x</sub> permanently (Zaveri et al., 2003) and this could be a reason for OPE overestimation (Trainer et al., 2000). Also it is difficult to interpret OPE as the regression of O<sub>x</sub> vs NO<sub>z</sub> since aircraft data gather information about different air mass with different histories, meteorological conditions, altitude, background, photochemical age, different emissions conditions of all the species involved in OPE calculation (Trainer et al., 2000). Since we are not inside the plume, the species are also obviously subjected to dilution, chemistry, other fresh emissions (as small as it can be) and dynamics.



**Fig - 12:** Scatterplots of  $O_x$  ( $= O_3 + NO_2$ ) versus  $NO_z$  for flight 32 during MEGAPOLI (a), Scatterplot of  $O_x$  ( $= O_3 + NO_2 + NO_z$ ) vs  $NO_z$  for flight 32 during MEGAPOLI (b). OPE for each flight versus maximum  $NO_x$  mixing ratio found inside the plumes during MEGAPOLI flights (c). The black lines are the range of the OPE values found in the literature and reported in Table S20

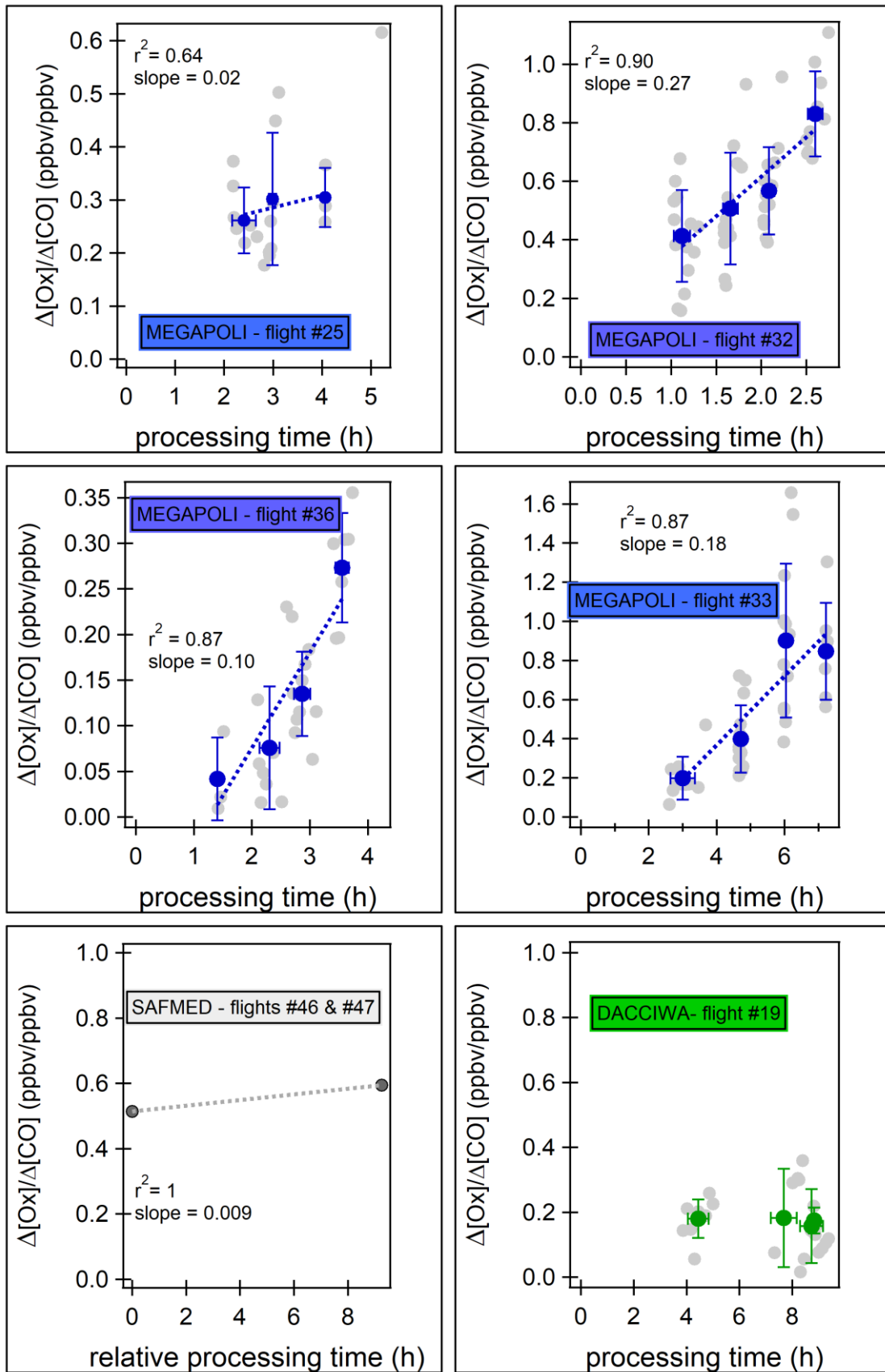
#### 4.3.5. The CO-normalized oxidant production rate (PRO<sub>x</sub>)

The CO-normalized oxidant production rate has been calculated in the Paris, WBM and SWA plumes. The mean value and the standard deviation of  $\Delta[\text{Ox}]/\Delta[\text{CO}]$  of each plume transect are reported in Fig-13 as function of the plume processing time for representative flights. PRO<sub>x</sub> is derived from the slope of the linear fit. The calculated processing time spans 1 to 8 hours.

In Paris,  $\Delta[\text{Ox}]/\Delta[\text{CO}]$  linearly increases with the processing time ( $r^2 > 0.80$ ), except for two flights (27 and 30) (Fig-13). For flights 27 and 30, PRO<sub>x</sub> is close to zero. PRO<sub>x</sub> varies between 110 to 270 ppb<sub>Ox</sub>.ppm<sub>CO</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> in Paris while PRO<sub>x</sub> is quasi null during flights 27 and 30. The maximum PRO<sub>x</sub> is estimated during the northern flight 32. During this flight, ozone pollution levels have been qualified as high (Table S2) as for flight 25. However, during flight 32, the average ambient temperature and the wind speed were the highest compared to flight 25 with low wind speed conditions. These conditions imply an efficient transport and photochemical production of the ozone precursors freshly emitted from the Paris urban area.

During the SAFMED combined flights,  $\Delta[\text{Ox}]/\Delta[\text{CO}]$  also increases with the processing time. PRO<sub>x</sub> equals 9 ppb<sub>Ox</sub>.ppm<sub>CO</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>.

During DACCIWA, there is no increase in  $\Delta[\text{Ox}]/\Delta[\text{CO}]$  as a function of the processing time for any of the selected flights (Fig-13 for flight 19) : PRO<sub>x</sub> is null. The analysis of color-coded trajectories (Figure S9, Fig-4) has shown that the aircraft flew over vegetation areas which could favor the dry deposition of ozone at leaf surface level. Furthermore, SWA is characterized by a dense cloud cover and high relative humidity (>90 %) which could also enhance the wet deposition.



**Fig - 13:** Scatterplot of the production of oxidants with the processing time inside urban plumes in Paris (MEGAPOLI), WMB (SAFMED) and SWA (DACCIWA). Le mean and the standard deviations of the production of oxidants inside each plume is also reported.

## 5. Conclusion

In this study, the height of the boundary layer is first determined by the analysis of the vertical profile of some key species ( $O_3$  and RH). It is found that the height of the boundary layer is around 2000 m of altitude in Paris in general, 1000 m in the WMB and ranges between 1000 and 2000 m in SWA. Then, the plumes were identified by the mean of time series and plot trajectories of the mixing ratios of  $NO_x$ .

Meteorology analysis shows that the three regions are contrasting in terms of meteorological conditions. While mean temperature in Paris rarely exceeds  $20^\circ C$  on average, it gets higher towards latitude and ranges between  $23$  to  $28^\circ C$  in the WMB and  $20$  to  $24^\circ C$  in SWA. Average wind speed ranges between  $4.3$  and  $9.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  in Paris, equals  $4.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  in WMB and ranges from  $3.9$  to  $11.4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  in SWA. Relative humidity is found to be the lowest in Paris with a maximum value of  $54\%$  while average values can reach  $63$  and  $87\%$  in the WMB and SWA respectively. All the flights took place in anticyclonic conditions which was favorable for photochemistry reactions.

The overview of trace gas mixing ratios shows that ozone level depends on the sector flown by the aircraft. While the highest level of pollution of ozone is observed in the SW flight in Paris (flight 25;  $73 \text{ ppbv}$  on average), northern flights have the same ozone level as the WMB ( $52$  to  $63 \text{ ppbv}$  on average) and the eastern flights have the same ozone level as those measured in SWA ( $< 40 \text{ ppbv}$  on average). SWA has the highest mixing ratio of  $NO$  (up to  $0.9 \text{ ppbv}$  on average) followed by Paris (up to  $0.8 \text{ ppbv}$  on average) and WMB (up to  $0.6 \text{ ppbv}$  on average).  $NO_2$  mixing ratio in Paris are twice as high as those measured in the WMB and in SWA.

The analysis of photochemistry is based on various metrics previously used in the literature (the Leighton ratio, the estimation of peroxy radical mixing ratios from the photostationary steady state method, ozone production rates, ozone formation potential) and a new metric  $PRO_x$  (CO-adjusted dilution production of rate of oxidants).

It is found that the Leighton ratio is close to unity on the edges of the plumes and deviates positively from unity outside the plume for most of the flights. The deviation of the Leighton ratio from unity is explained by the rapid change of the mixing ratio of ozone, nitrogen oxides, the photolysis frequency of  $NO_2$  as well as the presence of other components that convert  $NO$  to  $NO_2$  such as peroxy radicals and halogen monoxide. Ozone predicted is well explained by the PSS formula inside the plume when the Leighton ratio was within the PSS range for all the contrasting regions.

The estimated peroxy radical mixing ratios [ $RO_x$ ] barely reach  $45 \text{ pptv}$  on the plume edges for all the contrasting regions, they reach on average from  $100 \text{ ppt}$  to  $200 \text{ pptv}$  in SWA and Paris on average outside the plumes. While an overestimation is suspected, those values are consistent with the ones from the literature.

There is no production of ozone on the plume edges and mean  $\text{PO}_3$  value does not exceed 36 ppbv/h in the three contrasting regions. To investigate the ozone sensitivity of Paris, WMB and SWA toward  $\text{NO}_x$  and VOC,  $\text{PO}_3$  has been plotted against NO mixing ratio. It is found that Paris and WMB are VOC-sensitive inside the plumes. In SWA, the two regimes coexist. The ozone production efficiency has been calculated as the slope of the scatterplot of  $\text{O}_x$  vs  $\text{NO}_z$  for the MEGAPOLI flights. It is found that values of OPE range between 4.95 and 6.91 with a coefficient of correlation between 0.33 and 0.53. This suggests that Paris is still under a VOC-sensitive regime or in a transition regime outside the plumes since OPE is lower than 7 according to Sillman (1995).

Finally, the oxidant production rate has been quantified. Its values are either null or vary between 9 to 270  $\text{ppb}_{[\text{O}_x]}\cdot\text{ppm}_{[\text{CO}]}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ .  $\text{PRO}_x$  linearly increases as a function of the processing time in the Paris (4 flights over 6) and WMB plumes while it is null in SWA plumes. The presence of vegetation and high humidity levels might act as deposition sink that compensate the  $\text{PRO}_x$ .  $\text{PRO}_x$  values sets a benchmark for future photochemical studies to compare with : Paris as representative of an anthropogenic continental urban plume and WMB as representative of a biogenic continental plume.

### **Acknowledgements**

Airborne data was obtained using the aircraft managed by Safire, the French facility for airborne research, an infrastructure of the French National Center for Scientific Research (CNRS), Météo-France and the French National Center for Space Studies (CNES).

Part of the research leading to these results has received funding from the European Union's Seventh Framework Programme FP/2007-2011 within the project MEGAPOLI, grant agreement 212520. The authors also acknowledge the ANR for their financial support through the MEGAPOLI PARIS and INSU/LEFE through the MEGAPOLI France project.

This study received financial support from MISTRALS by ADEME, CEA, INSU, and Météo-France. This research was also funded by the SAFMED (Secondary aerosol formation in the Mediterranean) (ANR, grant number: ANR-12-BS06-0013-2502).

This work has received funding from the European Union Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement number 603502 (EU project DACCIWA: Dynamics-aerosol-chemistry-cloud interactions in West Africa).

The authors would also like to address a special thanks to the pilots and flight crew from Safire for their enthusiasm and support during the measurement campaigns aboard the ATR 42 aircraft. In addition, the authors are very grateful to Eric Hamonou for his logistical help in organizing the ChArMEx/SAFMED campaign, S. Chevallier, C. Gaimoz, S. Piquet and N. Grand from LISA for their technical support for the implementation of trace gas instrumentation during the MEGAPOLI and SAFMED campaigns.

### **Data availability**

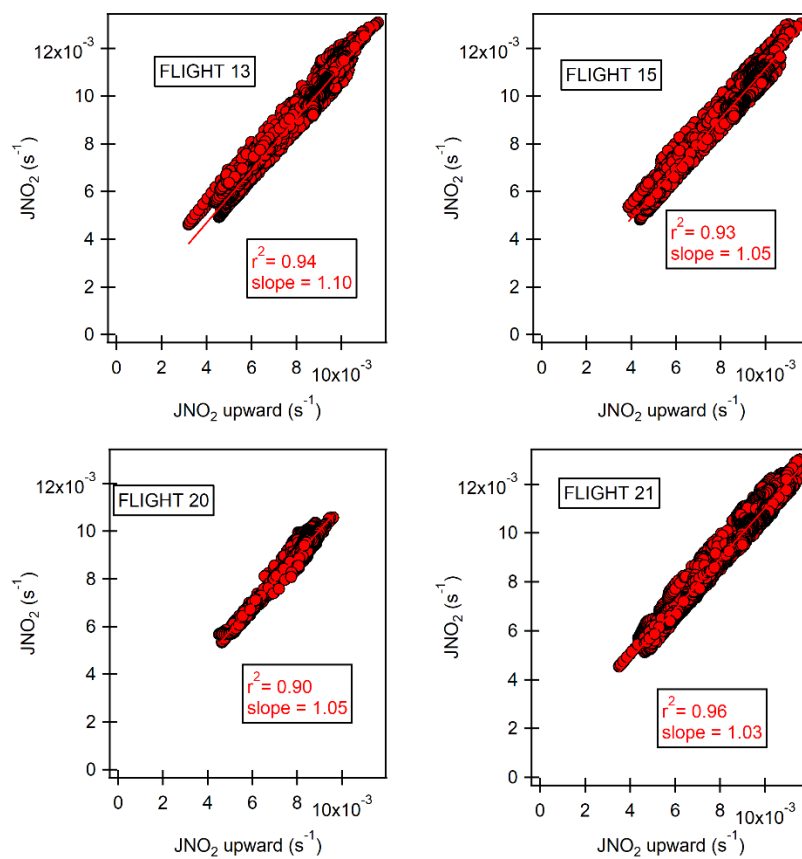
All data used in this study is available on the AERIS Data and Service Center DACCIWA : <http://baobab.sedoo.fr/DACCIWA>.

MEGAPOLI : <http://cds-espri.ipsl.upmc.fr/megapoli/index.jsp> SAFMED/ChArMEX :  
<https://mistrals.sedoo.fr/ChArMEX/>



## **Annexes de l'article 2**





**Figure S1:** Relationship between  $J(\text{NO}_2)_{\text{total}}$  and  $J(\text{NO}_2)_{\text{upward}}$  from marine flights of ChArMEx aircraft campaign in 2014.

**Table S2:** Flights selected for this study

	Flight number	Date	Local Time	Ozone level	Sector and/or type
<b>MEGAPOLI</b>	25	07/01/2009	11:39:40-15:27:36	Very important Mean : 73.6 ppbv	South-West
	27	07/10/2009	11:08:43-14:58:02	Low Mean : 39.3 ppbv	East
	30	07/16/2009	11:41:26-15:21:45	Important Mean : 52.5 ppbv	North
	32	07/21/2009	11:04:31-14:47:50	Important Mean : 60.1 ppbv	North
	33	07/25/2009	11:02:01-16:47:10	Low Mean : 31.1 ppbv	East
	36	07/29/2009	11:40:02-15:23:11	Important Mean : 52.5 ppbv	North
<b>DACCIWA</b>	19	07/01/2016	10:22:24-13:49:12	Low Mean : 34.4 ppbv	Cloud, Accra city, Biogenic
	32	07/12/2016	13:38:24-16:58:24	Low Mean : 37.4 ppbv	Cloud, Accra City, Biogenic, Biomass-Burning
	36	07/16/2016	11:34:48-14:52:00	Low Mean : 34.8 ppbv	Cloud, Accra City
<b>SAFMED</b>	46	07/24/2013	12:49:14-14:58:16	Important Mean : 63.7 ppbv	Genova-Cagliari
	47	07/24/2013	16:46:50-18:14:35	Important Mean : 63.7 ppbv	Tyreman sea

**Table S3:** Statistics values of the rate constants used in the calculation of the Leighton ratio.

Flights	$K_{O_3+NO}$ ( $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$ )				$K_{HO_2+NO}$ ( $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$ )			
	Min $\times 10^{-14}$	Max $\times 10^{-14}$	Mean $\times 10^{-14}$	STD $\times 10^{-15}$	Min $\times 10^{-12}$	Max $\times 10^{-12}$	Mean $\times 10^{-12}$	STD $\times 10^{-14}$
<b>MEGAPOLI</b>								
25	1.35	2.04	1.81	1.00	8.10	8.72	8.28	9.18
27	1.20	1.67	1.54	9.01	8.40	8.92	8.54	9.95
30	1.30	1.95	1.76	1.21	8.17	8.78	8.33	11.6
32	1.33	2.03	1.84	1.19	8.10	8.75	8.26	10.8
33	1.48	1.72	1.62	2.49	8.35	8.58	8.45	2.35
36	1.31	1.89	1.73	8.93	8.22	8.77	8.35	8.52
<b>SAFMED</b>								
46&47	1.79	1.96	1.90	3.10	8.16	8.30	8.21	2.44
<b>DACCIWA</b>								
19	1.64	2.08	1.92	9.40	8.08	8.43	8.19	7.54
32	1.59	2.07	1.91	1.10	8.08	8.48	8.20	9.04
36	1.63	2.18	1.93	1.28	8.00	8.44	8.19	10.5

**Table S4:** Statistics of Leighton ratio values found in this study inside and outside the plume

Flights	Range of $\Phi$ all	NO <sub>x</sub> plumes	% of $\Phi$ in PSS in plumes	% of $\Phi < PSS$	% of $\Phi > PSS$
MEGAPOLI					
25	[0.35-20]	NO <sub>x</sub> > 4.5 ppbv $\Phi \in [0.41-1.45]$ Mean = $0.83 \pm 0.30$	52.6 %	36.8 % – rapid change in [NO] (up to 74%) – rapid change in [NO <sub>2</sub> ] (up to 52 %)	10.5 % – rapid change in [NO] (42 and 74%) – rapid change in [NO <sub>2</sub> ] (21 and 31%)
27	[0.02-60]	NO <sub>x</sub> > 3 ppbv $\Phi \in [0.78-3.80]$ Mean = $1.65 \pm 0.56$	27.7 %		72.3 % – rapid change in JNO <sub>2</sub> (up to 77%), – rapid change in [NO] (up to 1000%) – rapid change in NO <sub>2</sub> ] (up to 3700 % ) – rapid change in [O <sub>3</sub> ] (19%)
30	[0.10-3.92]	NO <sub>x</sub> > 3 ppbv $\Phi \in [0.52-1.34]$ Mean = $0.92 \pm 0.18$	87.7%	8.2 % – rapid change in JNO <sub>2</sub> (up to 43 %) – rapid change in [NO] (up to 41 %) – rapid change in NO <sub>2</sub> ] (up to 56 % )	4.1% – rapid change in JNO <sub>2</sub> (44 and 72 %)
32	[0.15-4.56]	NO <sub>x</sub> > 2 ppbv $\Phi \in [0.57-1.03]$ Mean = $0.77 \pm 0.11$	72.7 %	27.3 % – rapid change in JNO <sub>2</sub> (up to 33 %) – rapid change in [NO] (up to 78 %) – rapid change in NO <sub>2</sub> ] (up to 62 % )	
33	[0.3-23]	NO <sub>x</sub> > 2.5 ppbv $\Phi \in [0.54-23]$ Mean = $2.03 \pm 2.40$	25.0 %	2.1 % – rapid change in JNO <sub>2</sub> (up to 27 %) – rapid change in [NO] (up to 48 %)	72.9 % – rapid change in JNO <sub>2</sub> (up to 116 %) – rapid change in [NO] (up to 105 %) – rapid change in NO <sub>2</sub> ] (up to 115 % )
36	[0.4-9.71]	NO <sub>x</sub> > 3 ppbv $\Phi \in [0.46-0.86]$ Mean = $0.66 \pm 0.09$	30.3 %	69.7 % – rapid change in JNO <sub>2</sub> (up to 25 %) – rapid change in [NO] (up to 89 %) – rapid change in NO <sub>2</sub> ] (up to 61 % )	

ChArME <sub>x</sub>					
46&47	[0.19-25.45]	NA	89.5 %	1.9 % –rapid change in [NO] (up to 154 %) –rapid change in [NO <sub>2</sub> ] (up to 75 %)	8.6 % –rapid change in [NO] (up to 58 %)
DACCIWA					
19	[0.05-19.81]	NO <sub>x</sub> > 4.5 ppbv Φ ∈ [0.18-5.17] Mean = 1.74 ± 1.24	45%	10% – rapid change in [NO] (up to 7000%) – rapid change in NO <sub>2</sub> ] (up to 1250 %)	45 % – rapid change in [O <sub>3</sub> ] (19%) – rapid change in [NO] (up to 46 %)
32	[0.03-36.64]	NO <sub>x</sub> > 4 ppbv Φ ∈ [0.60-13.35] Mean = 2.64 ± 3.19	29.4%	5.9 % – rapid change in [NO] (24%) – rapid change in [NO <sub>2</sub> ] (20%)	64.7 % – rapid change in [NO] (up to 652 %) – rapid change in NO <sub>2</sub> ] (up to 133 %)
36	[0.04-49.46]	NO <sub>x</sub> > 1.5 ppbv Φ ∈ [1.19-4.01] Mean = 0.79 ± 0.71	16.7 %		83.3 % – rapid change in JNO <sub>2</sub> (up to 23 %), – rapid change in [NO] (up to 56 %) – rapid change in NO <sub>2</sub> ] (up to 52 %)

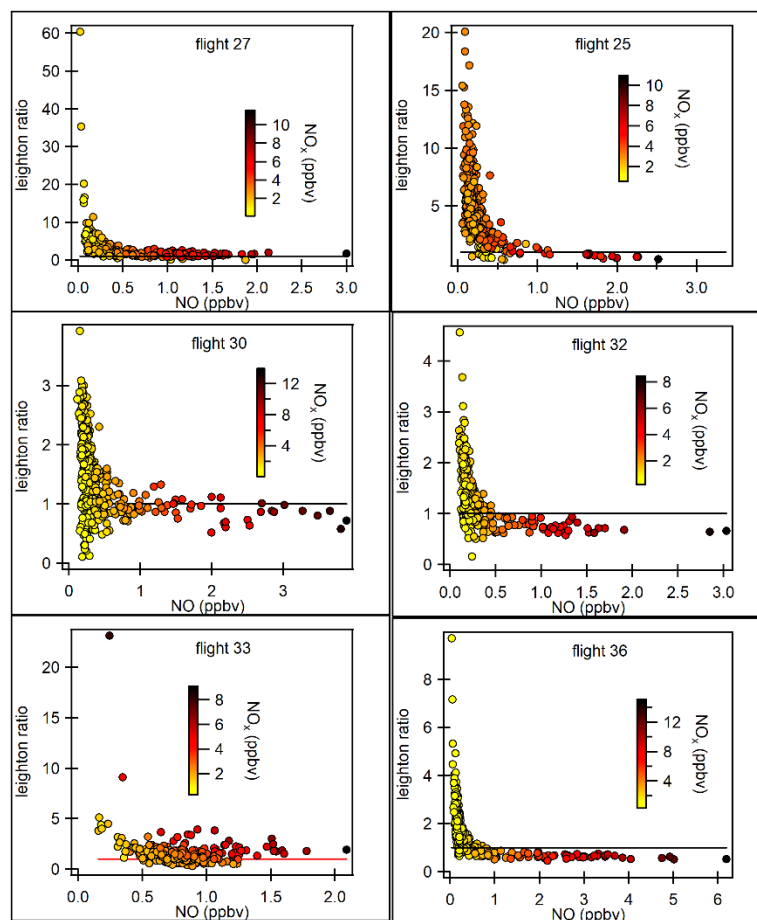
**Table S5:** Aggregated values of the Leighton ratio from previous studies.

Type	Location	Period	$\Phi$	references
Urban plume	Sarnia, Ontario, Canada	March 2017	0.44-1.61	(Z. Y. W. Davis et al., 2019)
Urban Clear sky	New Delhi, India	October, 2014 May 2014	0.3-3.6 (mean = 1.01±0.52) 0.4-2.6 (mean = 0.89±0.4)	(Masiwal et al., 2019)
urban	Delhi, India	December 2012	0 – 0.8	(Chate et al., 2014)
Urban plume (polluted air) Clean remote	Amazonas State, Brazil	July 2001	< 2 2.5-16	(Trebs et al., 2012)
Urban	Sakai City, Japan	August, 2002	0.5-1.3	(Matsumoto et al., 2006)
Highly polluted airmass	the north coast Norfolk	November 1993 October 1994	1 Up to 2	(Carpenter et al., 1998)
Urban	Claremont, California	September 1980	0.3 – 2.1	(Shetter et al., 1983)
Urban, High sun	Hawai	Spring 1988	≈ 2	(Ridley et al., 1992)
Urban, High sun	Hawai	Autumn 1991, winter, summer, spring 19921	1.5-2	(Hauglustaine et al., 1996)
Aircraft	0-45°N,115°E-145°W	October 1991	Median = 2.36	(Crawford et al., 1996)
Aircraft	subtropical/tropical North and South Atlantic Ocean	August September 1989	– 0.9-3 (mean)	(D. D. Davis et al., 1993)
Remote farmland Surrounded by plants	Backgarden Kaiping	Summer Autumn	2.3 ± 0.4 3.1 ± 1.4	(Y.Ma et al., 2017)

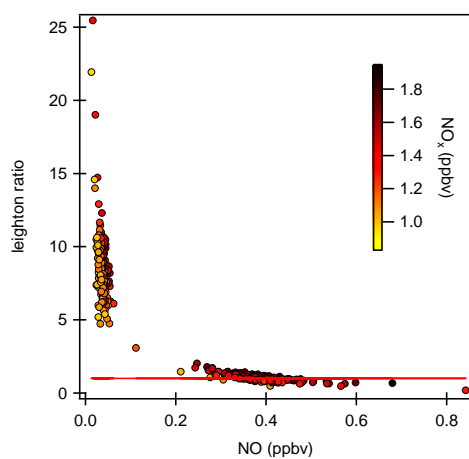
## Chapitre IV: La pollution photo-oxydante au cours de son transport

---

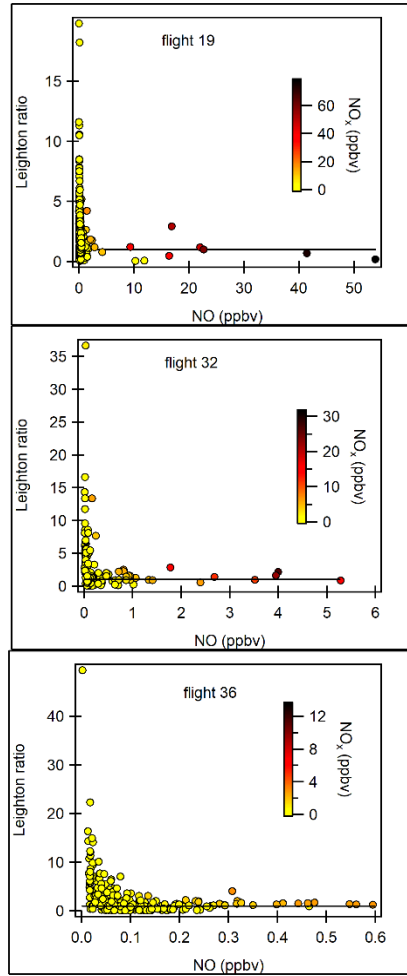
Clean background	South atlantic ocean	March 2007	Up to 15	(Beygi et al., 2011)
Farm (low Nox area)	New England	Summer 2004	1-5.9	(Griffin et al., 2007)
rural	germany	March 1999- Decamber 2002	2.5 – 5.7	(Mannscheck et al., 2004)
Rural	Germany	Summer 1998	1.1-1.5 for NO > 1 ppb 2 for NO < 1 ppb	(Volz-Thomas et al., 2003)
Rural agricultural site	Germany	August 1994	Mean =1.2, Max =1.85	(Rohrer et al., 1998)
Rural	Alabama	July 1990	<2	(C A Cantrell et al., 1993)



**Figure S6 :** Dependence of the Leighton ratio on NO during MEGAPOLI. Scatterplots are color-coded with NO<sub>x</sub> mixing ratios and the red line points PSS ( $\phi = 1$ ).

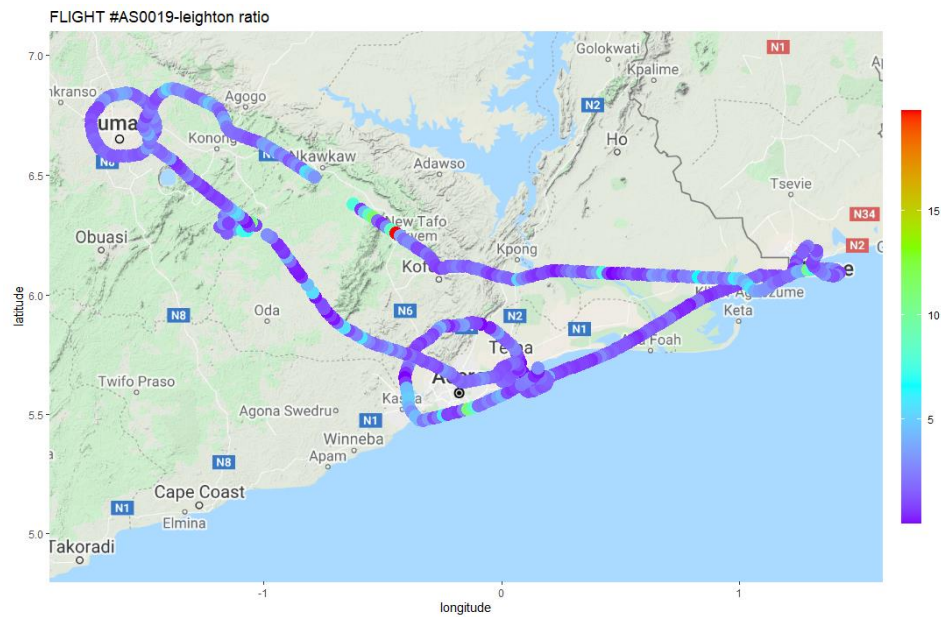


**Figure S7:** Dependence of the Leighton ratio on NO during ChArMEx. Scatterplots are color-coded with NO<sub>x</sub> mixing ratios and the red line points PSS ( $\phi = 1$ ).



**Figure S8:** Dependence of the Leighton ratio on NO during DACCIWA. Scatterplots are color-coded with NOx mixing ratios and the red line points PSS ( $\phi = 1$ )..

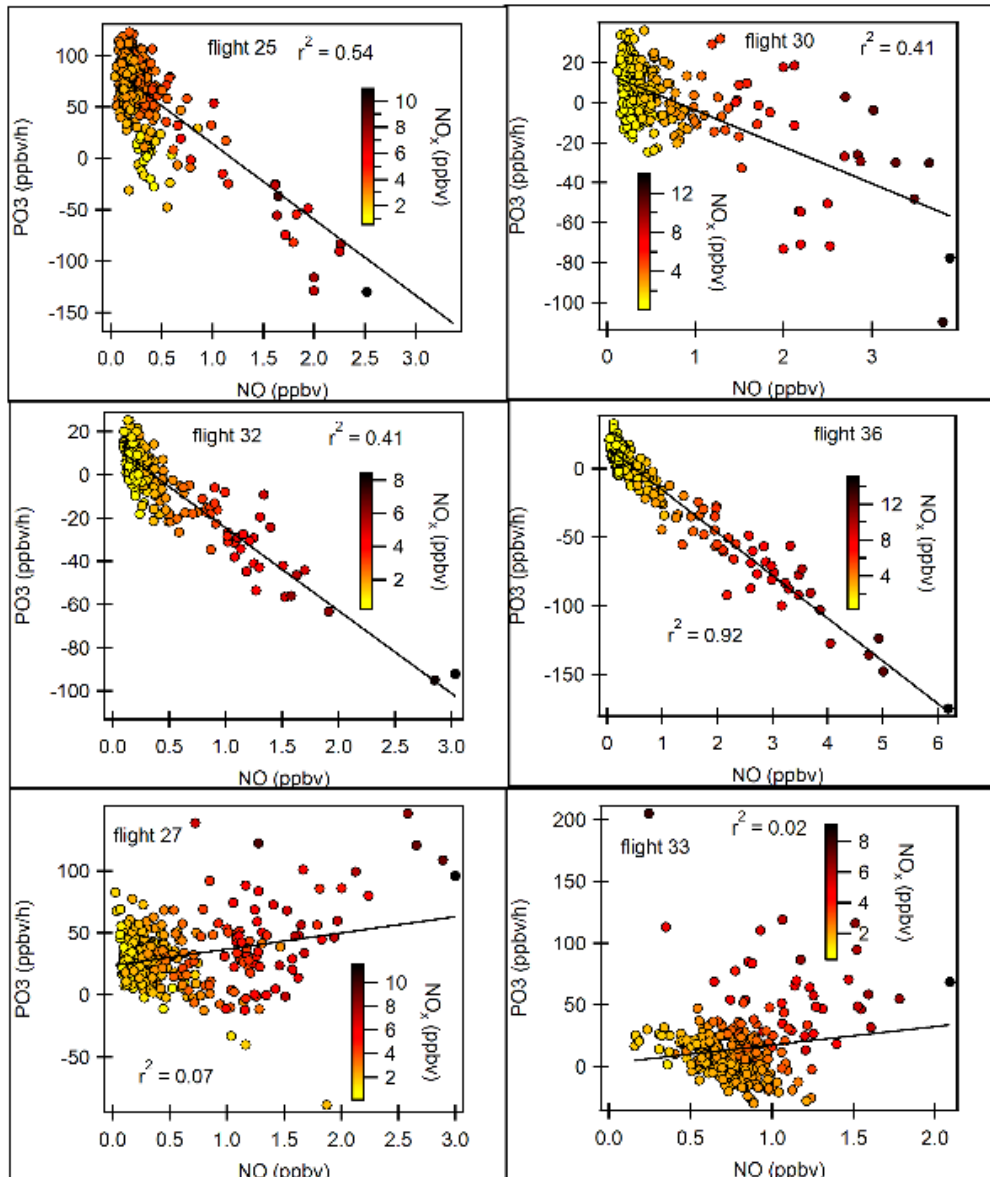




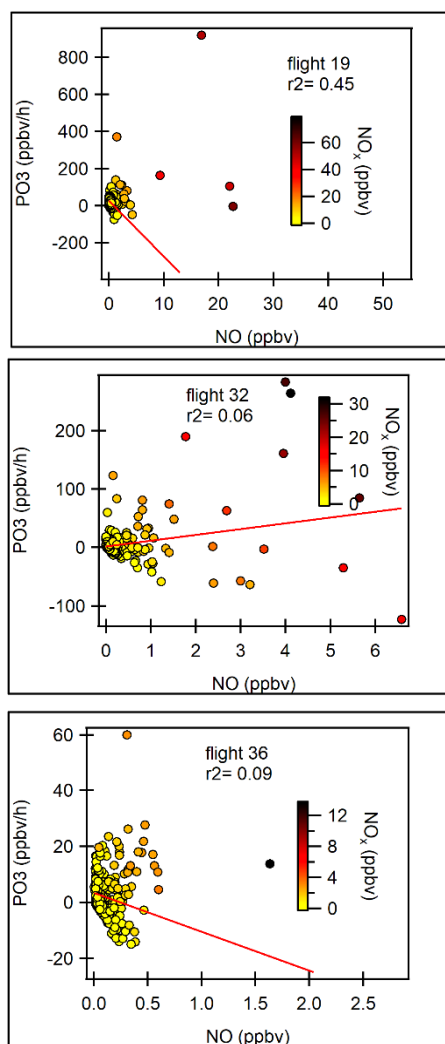
**Figure S9:** Plot trajectories of the Leighton ratio in Paris and in SWA

**Table S10:** Aggregated values of maximum peroxy radical mixing ratio and PO<sub>3</sub> found inside and outside the urban plumes.

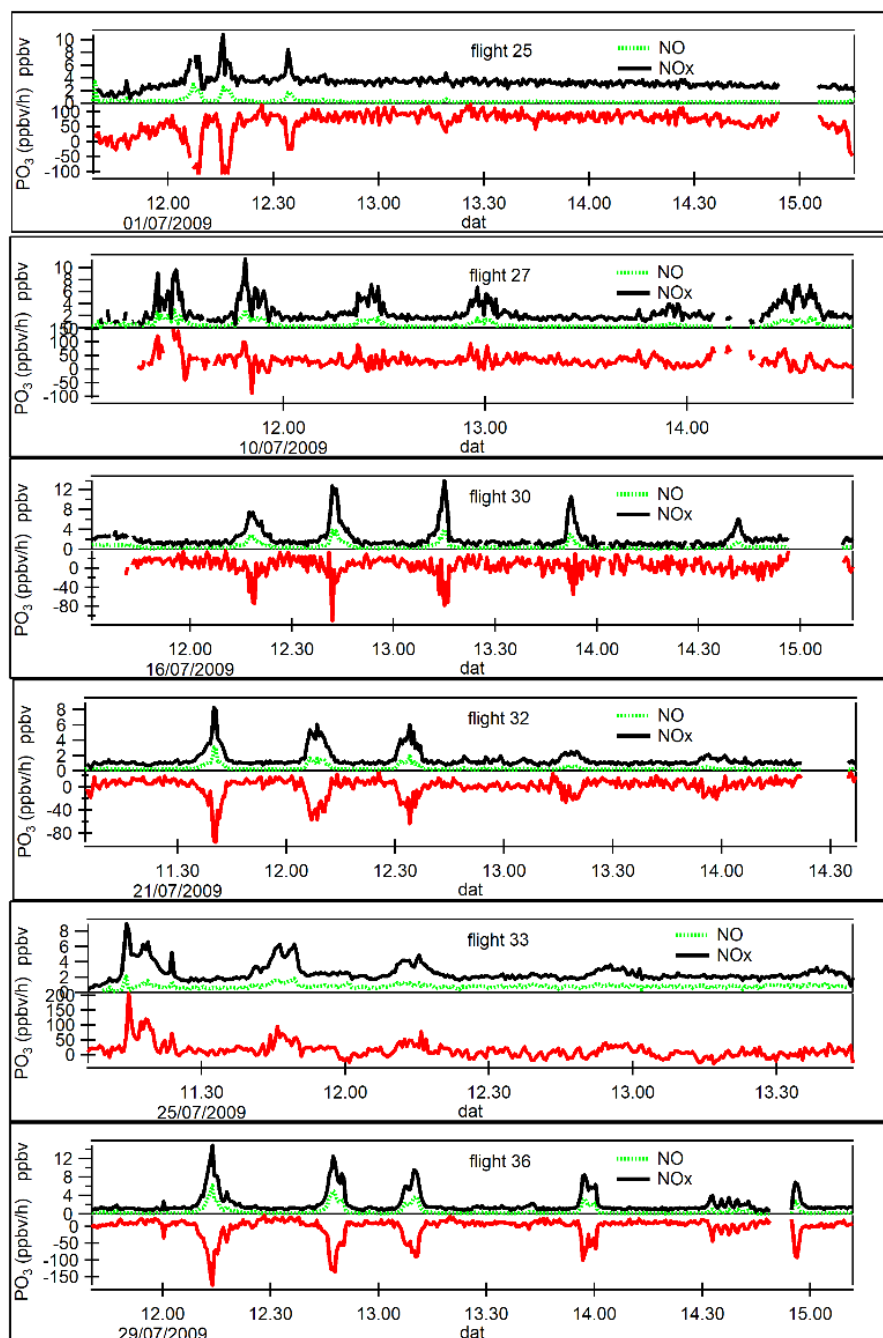
	Flights	Inside the plumes		Outside the plumes	
		[RO <sub>x</sub> ]max in pptv	PO <sub>3</sub> max in ppbv/h	[RO <sub>x</sub> ]max in pptv	PO <sub>3</sub> max in ppbv/h
<b>MEGAPOLI</b>	25	17.3	19.1	9. - 2220	3.1 – 120.9
	27	0.5 – 95.3	0.5 – 99.4	2980	83
	30	0.2 – 21.2	0.2 - 13.4	0.4 – 230.2	0.2 – 36.1
	32	No production	No production	1.1 – 210.3	0.7 – 21.5
	33	0.7 – 128.9	0.4 – 86.4	0.3 – 172.8	0.1 – 47.2
	36	No production	No production	0.7 - 680.3	0.1-32.7
<b>DACCIWA</b>	19	No production	No production	0.7 – 950.1	80.1 – 81.8
	32	No production	No production	1.5 – 921.9	0.09 – 30.33
	36	23.1 – 123.7	5.6 - 21.7	6.3 – 965.1	0.2 – 20.3
<b>SAFMED</b>	46	344.9	29.5		
	47	3698.5	41.9		



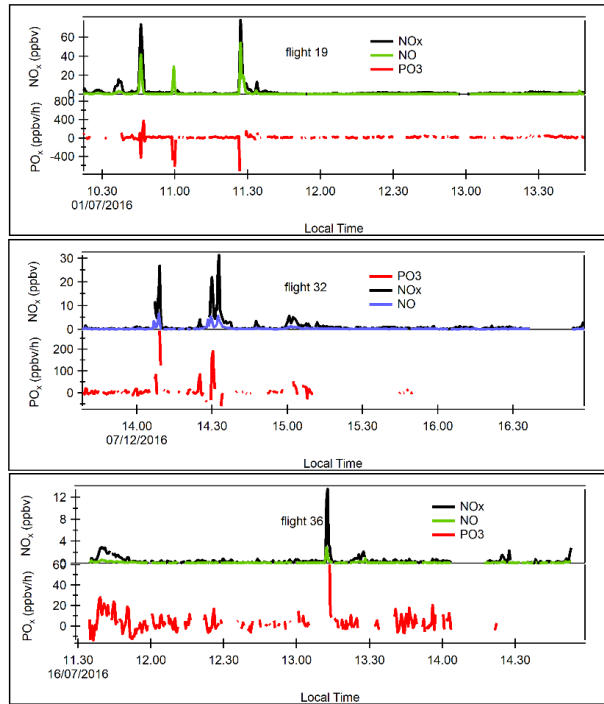
**Figure S11:** Relationship between PO<sub>3</sub> and NO during MEGAPOLI



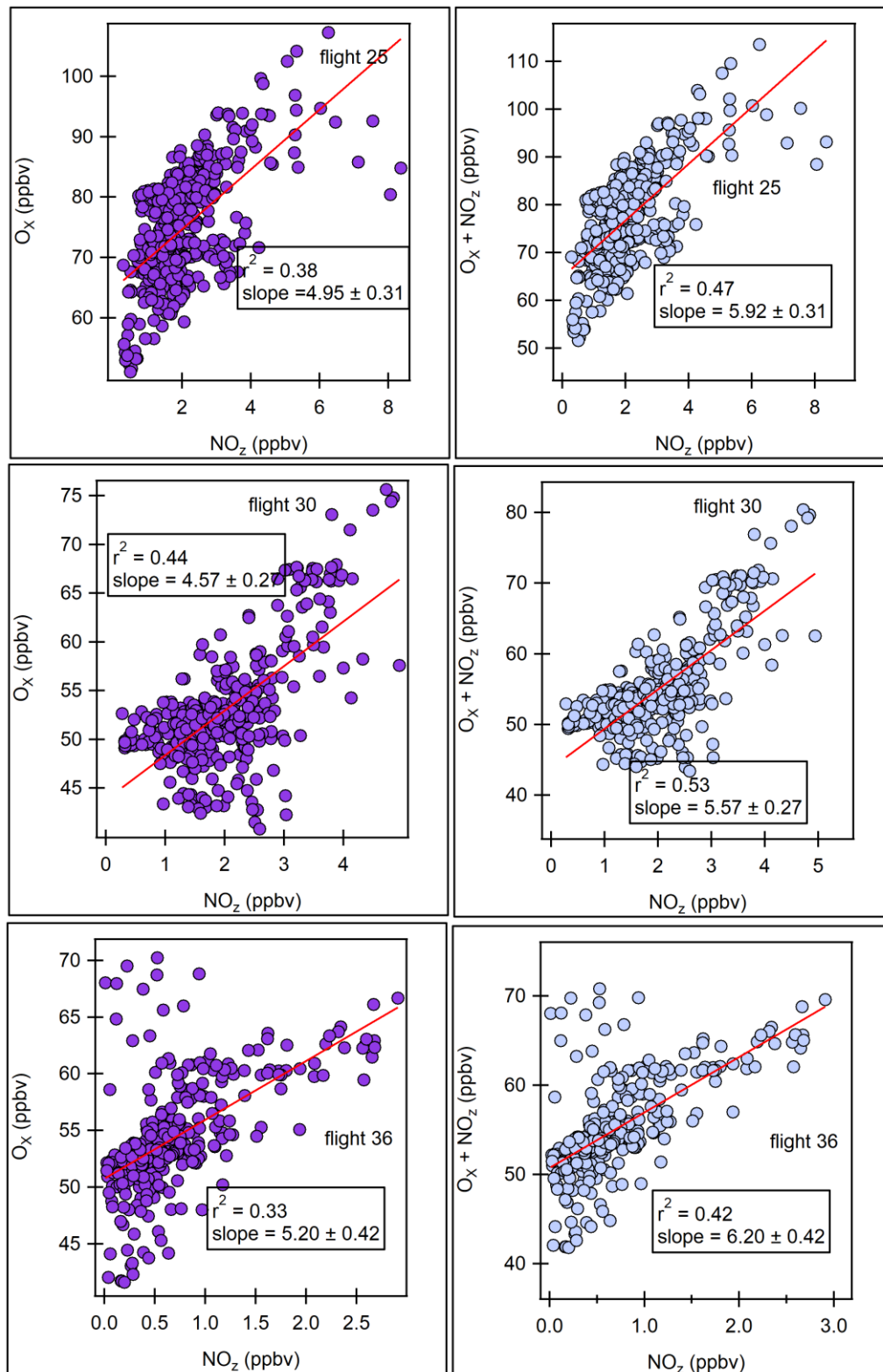
**Figure S12:** Relationship between PO<sub>3</sub> and NO during DACCIWA.



**Figure S13 :** Time series of NO<sub>x</sub> and PO<sub>3</sub> during MEGAPOLI flights.



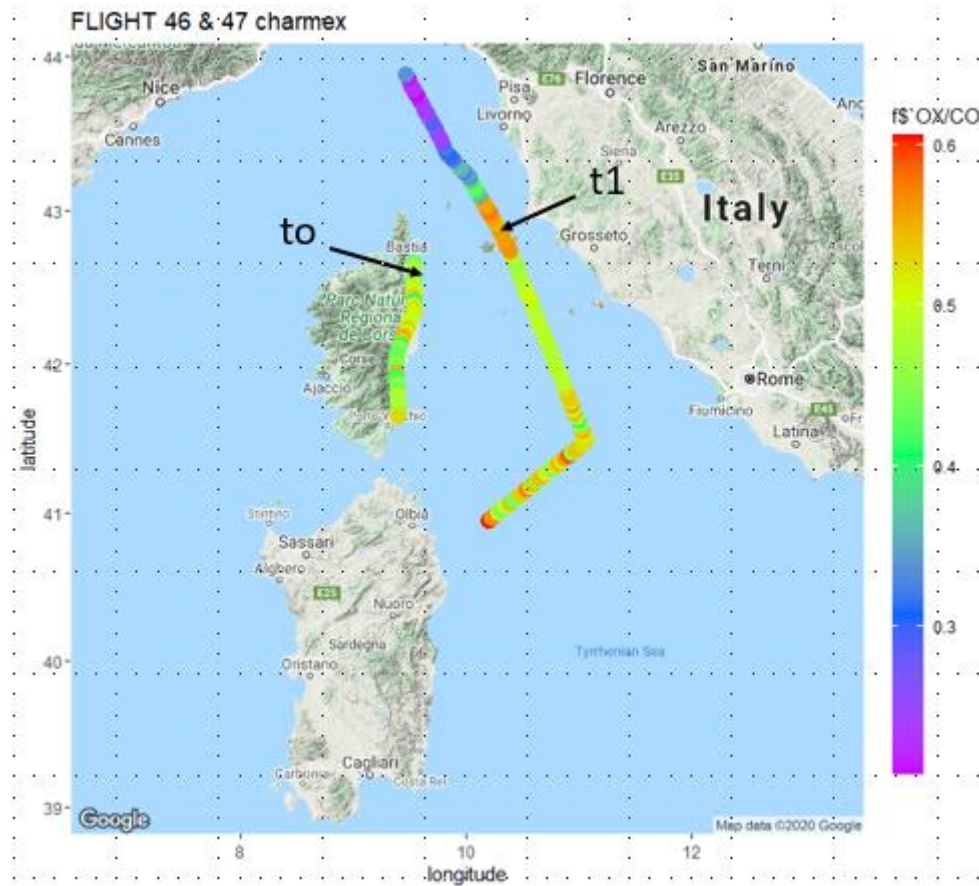
**Figure S14:** Time series of PO<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> during DACCIWA flights.



**Figure S15:** Ox (= O<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub>) versus NO<sub>z</sub> for flights 25, 27, 32 and 36 during MEGAPOLI

Table S16: Aggregated values of OPE found in previous studies

Location	Type	Period	OPE	References
Beijing, China	urban	August 2008	[3.9-9.7]	Chou et al., 2009
Beijing, China	Mountain, rural	July 2005	[3 – 6]	Wang et al., 2006
Beijing, China	urban	August 2008	8	Chou et al., 2011
Scottia, Pennsylvania	Low NO <sub>x</sub> , rural	Summer 1988	8.5	Trainer et al., 1993
Phoenix, Arizona	Urban (aircraft)	May and June 1998	2.7	Kleinman et al., 2002
Beijing, China	Urban	1.1	Winter 2007	Lin et al., 2011
Nashville, Tennessee	Urban plume	[2.5 – 4]	July 1995	Nunnermacker et al., 1998
New York states	Rural site in Addison Rural site in Witmington	2000 – 2015 2015 – 2017	[5 - 13] 18	Ninneman et al., 2019
Beijing, China	Urban	Summer 2012	1-6.8	Ge et al., 2013
Durham, New Hampshire	Rural	August 2002	[7.7 – 9.7]	Griffin et al., 2004
Beijing, China	Urban plume Rural plume	Summer 2008	4 5.3	Ge et al., 2012
Nashville, New York	Rural Urban	July 1996	10 [2 – 4]	Kleinman et al., 2000
Tennessee	Power plant plume	July, 7 1998	[1.2-2.5]	Sillman, 2000
Los Angeles, California	urban	May – june 2010	3.9 – 4.7	Pollack et al., 2012
South USA	Urban Suburban rural	1996 - 2015	[ 2 - 3] 2 [1-2]	Henneman et al., 2017



**Figure S17:** The Two points selected to compute the increase in oxidants production in the WMB.



# Primary and secondary production and reactivity of Volatile Organic Compounds (VOC) in contrasted polluted plumes: insights from the MEGAPOLI (Paris), ChARME<sub>x</sub> (West Mediterranean) and DACCIWA (South West Africa) aircraft experiments.

Baye T.P. Thera<sup>1</sup>, Pamela Dominutti<sup>1</sup>, Aurélie Colomb<sup>1</sup>, Agnès Borbon<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université Clermont Auvergne, CNRS, Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP), F-63000 Clermont-Ferrand, France

## Abstract

We provide an overview of the composition and reactivity of primary and secondary Volatile Organic Compounds (VOCs) in contrasting polluted plumes explored by the Safire ATR 42 research aircraft over the last decade. Target regions are Paris megacity, the West Mediterranean Basin (WMB) and South West Africa (SWA) in the framework of the MEGAPOLI, ChArME<sub>x</sub>/SAFMED and DACCIWA international projects, respectively. Major VOCs were measured by a high sensitivity airborne Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer (PTR-MS) which has shown a robust and consistent response over the last decade. First, we selected the polluted plumes within the boundary layer from meteorological and chemical indicators.

Regardless of the location, the air mass composition is dominated by Oxygenated VOC (OVOC) which explain on average 70% of the total VOC burden. The distribution between OVOC, anthropogenic AVOC (aromatics) and biogenic BVOC is consistent between the three regions while the average total VOC burden is higher in SWA plumes compared to Paris megacity and WMB. The VOC burden is even higher outside the Paris plume than inside while the opposite is observed in SWA. When weighting by the reactivity metrics the air mass potential reactivity becomes dominated by BVOC even inside the polluted plumes. While an anthropogenic origin of some BVOC (terpenoids) is not excluded, this shows the importance of taking into account this fraction in urban areas and its interaction with the anthropogenic pollution. The OH loss rate varies between 3 s<sup>-1</sup> in the WMB to 12 s<sup>-1</sup> in SWA plumes. The ozone forming potential varies between 400 and 1200 OFP-relative ppb. The OH loss rates and ozone forming potential are three times higher in the SWA plumes compared to North mid latitudes. These values are either in the lower limit of the ones measured at groundbased sites (Paris) or in the same range (Ersa).

The chemical processing is only visible in 3 Paris plumes based on the linear increase of the oxidant production as a function of the cumulative OH exposure  $\Delta t[\text{OH}]$ , the linear decay

of primary AVOC and the linear production of secondary OVOC as a function of the processing time.

For the other plumes for which we could not highlight any effect of the chemical processing, we were able to derive an emission ratio of VOC versus CO from their correlation. These values are in the same range of the ones previously determined in other studies in Northern midlatitude and Mediterranean Basin. The emission ratios provide useful constraints for emission inventory evaluation.

### 1. Introduction

Volatile Organic Compounds (VOC) are among the principal trace constituents in the atmosphere and include Non-Methane Hydrocarbons (NMHCs), oxygenated VOC (OVOC), and other organic compounds (Watson et al., 2001). VOC have different impacts on the formation of tropospheric ozone as well as secondary organic aerosol (SOA). Through the reactions with the hydroxyl radical (OH), VOCs alter the lifetime of long-lived greenhouse gases (Atkinson, 2000; Derwent et al., 2010). They have both natural and anthropogenic primary sources. Biogenic emissions, mainly release by terrestrial vegetation, are the largest source of VOC (BVOC) emissions on a global scale, accounting for 90% of the total VOCs (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000; Guenther et al., 2000). However, in urban areas, anthropogenic VOCs (AVOC) represent the main fraction of these compounds, emitted by combustion-related sources (vehicular and biomass burning), volatile chemical products like personal care products, fuel production and transport. While traffic has been recognized as the traditional dominant source of VOCs, the activities related to the use of volatile chemical products like domestic are emerging as the a largely underestimated new source (McDonald et al., 2018).

Once release in the atmosphere, VOCs are removed by photochemical and deposition processes. The chemical removal includes the reactions towards hydroxyl radical (OH) and ozone ( $O_3$ ) during daytime and the nitrate radical ( $NO_3$ ) during nighttime. The atmospheric lifetimes are controlled by the rate constants of each VOC with these oxidants, on timescales ranging from minutes to months (Atkinson 2000). In general, the reaction toward OH radical is the main sink of various VOC species (Warneke et al 2004). In addition, primary VOC can also be responsible for the production of secondary VOCs which are in general more functionalized, such as oxygenated VOC (OVOC) and semivolatile VOCs (SVOCs). OVOC can be also emitted by primary sources, such as vehicular transport, solvent usage, industry and biogenic sources.

The diversity of these gaseous species as well as the oxidation products leads to the formation of very different secondary pollutants. Indeed, an oxidant and a VOC will be subject to various reaction stages that will lead to the formation of numerous secondary species, which can be found in the gaseous phase and/or in the particulate phase. The VOC that reacted at the initial stage is called precursor (or parent VOC). Successive oxidation of a parent VOC can be described by a limited number of typical reactions, leading to the formation of stable by-products and radical products, repeated many times until the parent

VOC is completely oxidized to carbon monoxide (CO) or carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) (Aumont et al., 2005).

Several studies have been conducted to analyse the burden and reactivity of VOC species in urban areas to evaluate the effects of these compounds on the formation of secondary pollutants (Li et al., 2017; Tan et al., 2018; Kansal, 2009; Ma et al., 2019). As a consequence; there have been a significant increase in the number of aircraft campaigns over the last years, performed to analyse the composition and the reactivity of the VOC burden inside urban plumes. One of the advantages of airborne measurements is to sample air masses from large areas, sometimes inaccessible.

Here, we report airborne measurements from three different international field studies (MEGAPOLI; <http://megapoli.info>), ChArMEX; <http://charmex.lsce.ipsl.fr> and DACCIWA; <https://www.imk-tro.kit.edu/10052.php>), conducted in July 2010, 2013 and 2016. Those three regions encompass a diversity of environments in terms of ozone precursor emissions and emission regulation, urbanization and photochemical conditions (Freney et al., 2018; Monks et al., 2009; Lelieveld et al., 2012; Flamant et al., 2018). Measurements of VOC and other trace gas pollutants were performed by the French ATR 42 environmental research aircraft of Safire. VOCs were measured by a common airborne Proton Transfer Mass Spectrometer (PTR-MS) of high sensitivity (Borbon et al., 2013). Those measurement provide a unique and comparable VOC dataset in three contrasting regions of the world. We evaluate the composition, the primary and secondary sources and the reactivity of the VOC burden as long as the plume' is travelling away from emissions. In particular, we apply various reactivity metrics to assess the potential effects of primary and secondary VOCs on the processing of plumes and on the formation of ozone, in particular.

## **2. Experiment**

### **2.1 Campaigns**

The MEGAPOLI, SAFMED and DACCIWA aircraft campaigns took place in summer during the month of July 2009, 2013 and 2016, respectively. During MEGAPOLI, the Safire ATR 42 was based on the airport of Cergy Pontoise (49.1° N, 2.0° E) and the campaign was developed over the Paris region. During SAFMED aircraft campaign, the Safire ATR 42 was based at the airport of Genoa (44.4°N, 8.8° E) and research flight were performed in the Mediterranean region (WMB). The DACCIWA aircraft campaign included the Gulf of Guinea and many South West African (SWA region) regions including Ivory Coast, Ghana, Togo and Benin. Detailed information about MEGAPOLI, SAFMED and DACCIWA aircraft campaign can be found in Thera et al. (2021a) (in preparation) and references therein. Flights were performed from the ground to an altitude higher than 3000 m with an exploration at various altitude levels and at least a vertical sounding to describe the vertical structure of the troposphere and the distribution of the various physico-chemical components.

### **2.2 Instrumentation and VOC of interest**

### 2.2.1 VOC of interest and their measurements

Apart from formaldehyde (see next section), all the VOC species were measured by a high sensitivity Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer (PTRMS) from Ionicon Analytik (Innsbruck, Austria). This latter was redesigned in order to fit in the Safire ATR 42 in 2009. The technique is described in details elsewhere (Warneke et al., 2007 ; Borbon et al., 2013; Yuan et al., 2017). The same instrument was deployed during the three campaigns. In those studies, three groups of VOCs namely, BVOCS, AVOCS, and OVOCs have been measured.

Biogenic VOC (BVOC) account for 90 % of the global VOC emissions (Seinfeld and Pandis, 2016). Trees account for the largest portion of biogenic VOC emissions and constitute 75 % of the global BVOC emissions (Seinfeld & Pandis, 2016; Guenther et al., 1995; Guenther et al., 2002). They have many important effects on the atmosphere and climate. BVOC undergo fast reactions with hydroxyl radicals, nitrate radicals ( $\text{NO}_3$ ) and ozone ( $\text{O}_3$ ) and can generate a large variety of products such as carbonyls, organic acids and alcohols (Debevec et al., 2018). Belonging to BVOC, isoprene is an highly reactive unsaturated C5 hydrocarbon with an atmospheric lifetime of few minutes to few hours (Atkinson and Arey, 2003). It is the most abundant VOC emitted in the atmosphere (Fehsenfeld et al., 1992). It has an important role in atmospheric chemistry and reacts with hydroxyl radicals to generate oxidizing agents such as ozone and organic peroxides. The oxidation of isoprene contributes significantly to the formation of ozone in the presence of nitrogen oxides (Biesenthal & Shepson, 1997). Isoprene is emitted from mature photosynthesizing leaves of many plant species, especially of trees (Kesselmeier and Staudt, 1999). Indeed, isoprene mixing ratios over forest areas can raise up to several ppbv (Liakakou et al., 2007; Apel et al., 2002; Rinne and al., 2002). Emissions by heterotrophic bacteria (Kuzma, Nemecek-Marshall, Pollock, & Fall, 1995), by marine phytoplankton (Liakakou et al., 2007; Shaw et al., 2003) and seaweeds (Broadgate et al., 1997) are other sources of isoprene. Event though, all the mechanism that control isoprene's emission are not well understood, the main controlling short term variations of its emissions appear to be light and temperature (Guenther, 1995; Kreuzwieser et al., 2002; Liakakou et al., 2007). Methacrolein (MACR), methylvinyl ketone (MVK) are the main stable products of the high NO oxidation of isoprene. They are quite reactive and their oxidation can lead to continued ozone production near the isoprene source regions. Yields of MACR and MVK are 20 – 30 % and 30 -40 % respectively. (Seinfeld and Pandis, 2016). Monoterpenes are among the most frequently studied BVOC. They contribute largely to total global hydrocarbon emissions and are very reactive in the atmosphere with an atmospheric lifetime ranging from minutes to few hours (Fehsenfeld et al., 1992; Guenther, 1995). Unlike isoprene, monoterpenes are emitted during both day and night (Seinfeld and Pandis, 2016).

Anthropogenic VOC (AVOC) correspond to aromatic BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, sum of xylene) and C8 compounds. The principal sources of aromatic compounds include motor vehicle exhaust, evaporating gasoline and diesel fuel and solvent use (Seinfeld and Pandis, 2016). Biomass burning is also an emission source for aromatic

compounds. They have a strong potential to produce ozone as well as secondary organic aerosol. They also contribute to the formation of oxidants like peroxyacetyl nitrate (PAN) in the troposphere. They are concentrated in highly populated areas with an atmospheric lifetime ranging from several hours to days. Aromatics compounds usually account for 20-40 % of the total ambient VOC in urban environments (Derwent et al., 2000). They have adverse effects on human health such as respiratory irritation and central nervous system damage (Durmusoglu et al., 2010) and they can even be carcinogenics (Dutta et al., 2009). Oxygenated VOC (OVOC) are mainly composed of aldehydes, ketones and alcohols and have atmospheric lifetime ranging from hours to several days. They can be emitted directly in the atmosphere by both natural and anthropogenic (fossil fuel and solvent usage) sources and can also be produced secondarily in the atmosphere after the oxidation of primary VOC. The major sinks of OVOC are photolysis and reaction with OH radicals. They can also produce peroxy acetyl nitrate (PAN). Methanol is often the most abundant tropospheric VOC after methane whose oxidation lead to the formation of HOx (Singh et al., 1994). It has an atmospheric lifetime of approximately 10 days. Its mixing ratios regularly exceed 10 ppbv in the boundary layer during summer (Goldan et al., 1995; Karl et al., 2003; Riemer et al., 1998) and it has both primary and secondary origin. Acetaldehyde plays an important role in the atmosphere as a source of ozone, PAN (Roberts, 1990) and HOx radicals (Singh et al., 1995). Acetaldehyde sources are both natural and anthropogenic. Acetaldehyde is removed in the atmosphere by the reaction with OH (Sander et al., 2006), photolysis and wet and dry deposition (Thomas et al., 2004; Warneke et al., 2002). Acetaldehyde has an atmospheric lifetime of an order of one day (Atkinson et al., 2006). Acetone is an abundant carbonyl compound in the atmosphere after formaldehyde. Apportioning acetone sources is complex since it is emitted into the atmosphere by both natural and anthropogenic sources. Natural sources of acetone include direct emissions from vegetation, decaying organic material, ocean (Laat et al., 200; Jacob et al., 2002 ; De Reus et al., 2003). and secondary production by the oxidation of biogenic hydrocarbon (Singh et al., 1994; Jacob et al., 2002), while its anthropogenic source are vehicular emissions, solvent use and secondary production of the oxidation of AVOC (Singh et al., 1994; Jacob et al., 2002). Biomass burning (Singh et al., 1994) Acetone photolysis is an important source for HOx radicals (Singh et al., 1995). It is also a precursor PAN in the troposphere (Arnold et al., 1997; Singh et al., 1994) and a temporary sinks for NOx radicals. Acetone is removed in the atmosphere by photolysis and reaction with OH radicals. It has a mean lifetime of 15 days.

To achieve these measurements, twelve protonated masses were monitored during the flights that are detailed below.

- **m/z 33:** Methanol is detected at m/z 33 ( $\text{CH}_4\text{OH}^+$ ) with the PTRMS instrument. No significant interference of this compounds with other species has been observed (Yuan et al., 2017).
- **m/z 45:** The signal at m/z 45 ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^+$ ) in PTRMS is mainly attributed to acetaldehyde. However, other species such as ethylene, glycol (a major component

in the engine coolant vehicles) can be minor interferences for acetaldehyde in most urban areas especially near vehicular emissions sources (Wood et al., 2015).

- **m/z 59:** The signal at m/z 59 is mostly attributed to acetone ( $C_3H_3OH^+$ ) even though there might be up to 10% of contribution from propanal (J. De Gouw & Warneke, 2007).
- **m/z 69:** Isoprene is monitored at m/z 69 ( $C_5H_8H^+$ ). However, depending on the environment, other compounds can exist as significant interferences (J. De Gouw & Warneke, 2007), such as 2-methyl-3-buten-2-ol (MBO) from some pine trees (Karl et al., 2002; Kim et al., 2010); methylbutanals and 1-penten-3-ol from some leaf-wound compounds (Karl et al., 2001); cycloalkanes in urban areas or oil gas regions (Gueneron et al., 2015; Yuan, Warneke et al., 2014) and furans in biomass-burning plumes (Hornbrook et al., 2011; C. Warneke et al., 2002). In Paris, furans were measured during the wintertime campaign of the MEGAPOLI experiment by an on-line GC-FID (Roukos et al., 2009) The levels do not exceed  $45 \pm 44$  ppt and represent less than 10% of m/z 69 levels at  $431 \pm 192$  ppt. For this study m/z 69 will be referred to as isoprene.
- **m/z 71:** The sum of methacrolein (MACR) and methyl vinyl ketone (MVK) are detected at m/z 71 ( $C_4H_6OH^+$ ). They are both the oxidation products of isoprene. MACR+MVK can have some potential interferences in biomass-burning plumes (crotonaldehyde; Karl et al., 2007; Warneke et al., 2011) and in urban regions ( $C_5$  alkenes (Bon et al., 2011a);  $C \geq 5$  alkanes (Gueneron et al., 2015; Yuan et al., 2014).
- **m/z 73:** The signal at m/z 73 ( $C_4H_8OH^+$ ) is mainly attributed to Methyl ethyl ketone (MEK). Some other species can contribute as potential interferences such as methyl tert-butyl ether (MTBE) and butanals in biomass-burning plumes (Karl et al., 2007; Warneke et al., 2011) and urban areas (Bon et al., 2011a). Furthermore, other ions may contribute to m/z 73 such as  $C_3H_4O_2H^+$  (from acrylic acid and methylglyoxal) and  $H_3O^+(H_2O)_3$  water duster (Yáñez-Serrano et al., 2016).
- **m/z 79 :** The signal at m/z 79 is mainly attributed to benzene ( $C_6H_6H^+$ ) even though minor interferences may come from water cluster of protonated acetic acid and fragmentation of higher aromatic compounds ( $C \geq 8$  aromatics) (J. De Gouw & Warneke, 2007). Furthermore, other compounds may contribute to m/z 79 at minor fractions in most ambient environments such as: dimethyl sulfoxide (DMSO) and the fragmentation of dimethyl disulfide (DMSD) may contribute to m/z 79 (Perraud et al., 2016).
- **m/z 93:** Toluene is monitored at m/z 93 ( $C_7H_8H^+$ ). However, even though toluene is the main component of m/z 93, other interferences can contribute from fragmentation of higher aromatic compounds (Bon et al., 2011; Romano et al., 2014). Ambrose et al. (2010) have also shown that monoterpenes may contribute to m/z 93 even though this latter is negligible.

- **m/z 107:** The sum of C8 aromatics is detected m/z 107 (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>H<sup>+</sup>). This includes ethylbenzene, m-xylene, o-xylene, p-xylene. Small fractions of benzaldehyde (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>OH<sup>+</sup>) contribute to m/z 107 in aged air masses (Warneke et al., 2003).
- **m/z 121:** The signals at m/z 121 (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>H<sup>+</sup>) is mainly attributed to the sum of C9 aromatics which includes eight possible isomers including three trimethylbenzenes (1,2,3-trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene and 1,3,5-trimethylbenzene). Several GC-PTRMS studies showed that there is no significant interference at m/z 121 in both rural and biomass-burning plumes (Bon et al., 2011; Warneke et al., 2011).
- **m/z 137:** The signal at m/z 137 (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>H<sup>+</sup>) is mainly attributed to the sum of monoterpenes. Any other interferences at m/z 137 were observed by the GC-PTRMS in either urban areas or biomass-burning plumes (Warneke et al., 2011; Yuan et al., 2017).

In the following, we will preferably use the name of the corresponding VOC, rather than the mass m/z. Interferences cannot be excluded and should be kept in mind.

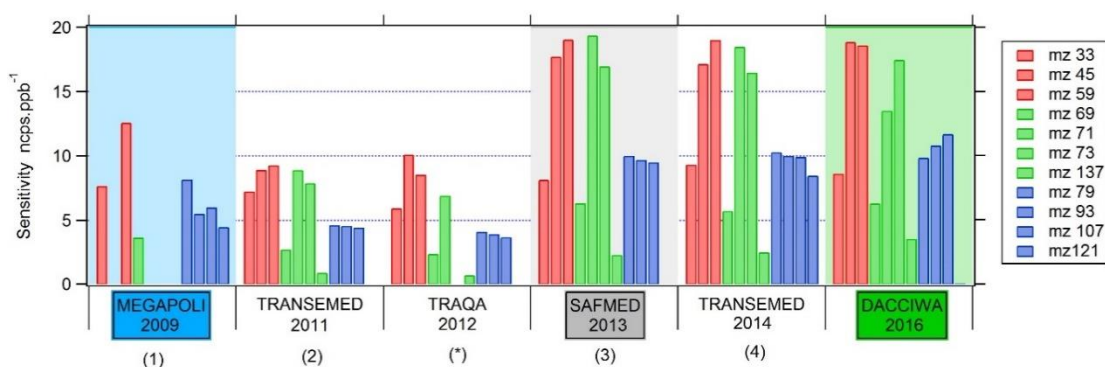
- **BVOC:** m/z 69 (isoprene), m/z 71 (MVK+MACR), m/z 73 (MEK) m/z 137 (monoterpenes),
- **AVOC:** m/z 79 (benzene), m/z 93 (toluene), m/z 107 (C<sub>8</sub> aromatics), m/z 121 (C<sub>9</sub> aromatics),
- **OVOC :** m/z 33 (methanol), m/z 42 (acetonitrile), m/z 45 (acetaldehyde), and m/z 59 (acetone).

Details about the PTR-MS configuration and performances during the MEGAPOLI and CHARMEX (SAF-MED) campaigns can be found elsewhere (Borbon et al, 2013, Freney et al., 2018). Here, we only develop the instrumental set up during DACCIWA which is quite similar to the previous ones. During DACCIWA, VOCs were measured at a time resolution of 20 s. The PTR-MS drift tube was operated at 2.2 mbar and 60°C with a drift field of 600 V cm<sup>-1</sup>. Ambient air was directly pumped by the PTR-MS at a constant flow rate of 75 mL min<sup>-1</sup> through an inlet directly connected to the instrument. A 4-way valve is installed upstream to sample either ambient air, air from the cabin during take-off /landing and external gases. The background signal was determined through periodic air sampling of ambient air scrubbed through a custom-built catalyst converter (platinum-coated steel wool) heated to 250 °C. Typical background counts for aromatics were between 1.69 and 8.14 counts sec<sup>-1</sup>, with maximum values observed for oxygenated compounds between 1.96 to 210 counts sec<sup>-1</sup>.

Detection limits, defined as 3σ of background mixing ratios ranged from 0.02 to 0.34 ppbv over a 1s dwell time. Two complete calibrations over a 0.5–8 ppb range were performed at ground level during the aircraft field campaign. The standard gas used was provided by Ionimed (Innsbruck, Austria) and contained several VOCs including benzene, toluene, o-xylene, α-pinene and isoprene at 1 ppmv certified at ± 5 %. The sensitivity for all major

VOCs (the slope of the mixing ratio with respect to product ion signal normalized to  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) ranged from 3.57 ( $m/z$  137) to 18.8 ( $m/z$  59) counts  $\text{s}^{-1}$   $\text{ppb}_v^{-1}$ . A second 4- $\text{ppb}_v$  gaseous standard from NPL (UK, University of York) was used to cross-check the quality of the calibration and to perform a calibration control for isoprene and C6–C9 aromatics. A relative difference of 10% for isoprene and 16 % for aromatics was measured.

The sensitivities of the PTRMS instrument on the field for eleven masses over the last decade are compared on Figure 1 including the three aircraft campaigns of interest. The sensitivities are consistent between the various ground-based and aircraft campaigns. After 2012, the instrument was optimized and its sensitivity was improved by almost a factor of 2.



**Fig- 1:** Comparison of the PTR-MS normalized sensitivities during aircraft and ground-based campaigns between 2009 and 2016. The values are from various publications indicated by the numbers on parenthesis on the x-axis: (1) Borbon et al. (2013); (2) Borbon et al. (in prep); (3) Freney et al., 2014; (4) Thera et al. (2019); (\*) unpublished results from our group during the TRAQA aircraft campaign.

## 2.2.2 Formaldehyde measurement

Formaldehyde ( $\text{HCHO}$ ) plays an important role in the formation of ozone pollution in urban area (Parrish et al., 2012). It has both primary and secondary sources. It is the smallest and the most abundant aldehyde member of the family of OVOC being produced during the photochemical degradation of methane and NMHCs (Vrekoussis et al., 2010; Seinfeld and Pandis, 2016). Methane oxidation is considered to provide a global  $\text{HCHO}$  source (Frost et al., 2002; Heikes et al., 2001). The other secondary production of formaldehyde occur during the atmospheric oxidation of alkenes (ethene, propene and higher alkenes such as butane, 1,3 butadiene and isoprene), alkanes and aromatic compounds (Fried et al., 2003).

Primary contribution of  $\text{HCHO}$  source is minor compared to its secondary source (Vrekoussis et al., 2010). It comes from direct emissions of biomass burning (Frost et al., 2002; Holzinger et al., 1999; Yokelson, 1999), industrial processes and fuel combustion (Geiger et al., 2002), vegetation (Seco et al., 2007), ship emissions (Platt et al., 2009).

Formaldehyde is lost in the atmosphere through photolysis, the oxidation of hydroxyl radical, wet and dry deposition (Seinfeld and Pandis, 2016). The lifetime of HCHO is a range of few ours (Arlander et al., 1995).

The PTR-MS we used was not optimized for formaldehyde measurement. The device we used to perform the formaldehyde (HCHO) measurements during DACCIIWA was the Aerolaser AL 4021. The detection principle is based on the Hantzsch reaction. The Hantzsch reaction was described by Nash in 1953. It is a specific reaction between an aldehyde, here formaldehyde, and a  $\beta$ -diketone (acetylacetone) in the presence of a nitrogen donor (ammonium acetate in our case) to obtain a fluorescent product, the 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine (DDL). The latter is excited at 400 nm by a mercury lamp and emits fluorescent radiation at 510 nm. The quantification of formaldehyde is thus carried out directly by measuring the fluorescence of DDL or its phenyl derivatives at 510 nm [Nash, 1953]. This technique which has been often used on-board research aircraft has been already described in (Colomb et al., 2006.; Hak et al., 2005; Junkermann & Burger, 2006) In the past, the performance of the instrument was evaluated against other instruments such as Differential Optical Absorption Spectrometry (DOAS) and Fourier Transfer Infra Red (FTIR) Interferometry and showed acceptable differences not exceeding 11% (Hak et al., 2005). The time resolution of the instrument is 10 s whereas the detection limit is on the order of 43-50 ppt (Colomb et al., 2006). The precision and accuracy of the instrument are estimated to be on the order of 10% and 20%, respectively (Borbon et al., 2012). It allows measurement of HCHO every 10 s, with a detection limit of 50 pptv.

### 2.2.3 Other instruments onboard the aircraft

Ozone and carbon monoxide (CO) were sampled through a rear-facing 1/4 inch Teflon tube. During MEGAPOLI and SAFMED, ozone and CO were measured using ultraviolet and infrared analyzers (Thermo Fisher environmental instruments) with the MOZART instrument (Nedelec et al., 2003). During DACCIIWA, ozone was measured with a commercial analyzer (Thermo Environmental Instrument TEI49i UV photometric) and CO was measured with an analyzer based on cavity ring down spectroscopy (CRDS) technology developed by PICARRO Inc. (Filges et al., 2015). During MEGAPOLI and SAFMED, nitrogen oxides (NO and NO<sub>2</sub>) were sampled through a separate rear-facing pressure controlled inlet at a 30 s time resolution and measured using the MONA (Measurement of Nitrogen on Aircraft) instrument developed by the Laboratoire interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA). MONA consists in three NO commercial analyzers (Ecophysics CLD-780 TR). It measures NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>) and NO<sub>y</sub> (sum of NO<sub>x</sub> and its oxidation products) concentrations by ozone chemiluminescence. NO is directly detected. NO<sub>2</sub> is converted in NO by a photolytic converter. NO<sub>y</sub> is converted in NO by a gold converter heated at 200°C with H<sub>2</sub>. NO<sub>y</sub> measurements were performed using a separate heated (60°C) sampling line to avoid any loss of nitric acid. Additional details of the MONA are supplied in the Supplement Material of Freney et al. (2014). During the DACCIIWA campaign, nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) were measured by a TEI42 iTL

chemiluminescence detector with a blue light photolytic converter instrument which converts only NO<sub>2</sub> into NO. The performances are reported in Thera et al. (2021, in prep.).

#### 2.2.4 Quality control procedures

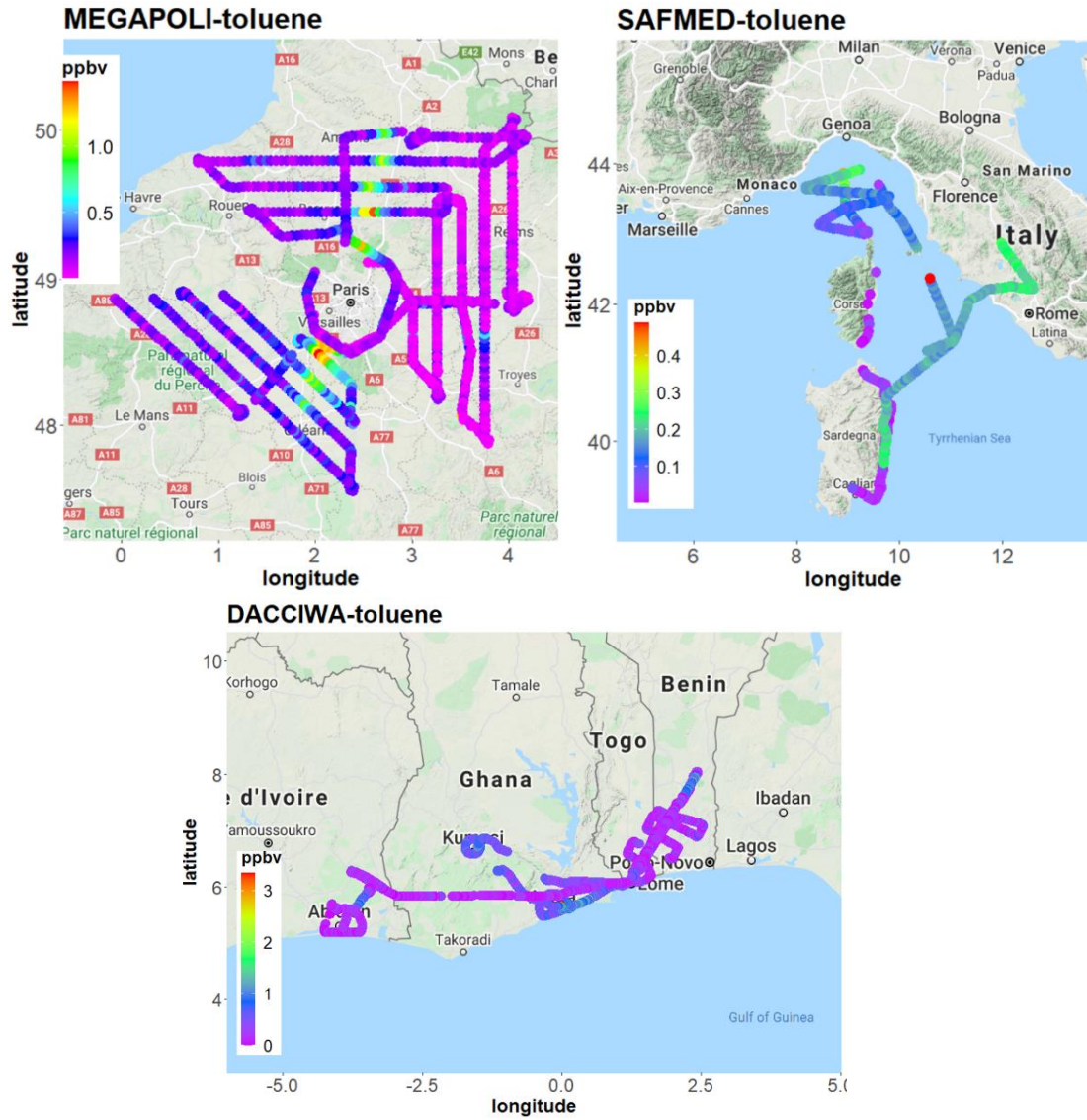
The quality control procedure included the detection of missing and negative values as well as observations below the method detection limit (MDL). However, it should be noted that the data used in this study was collected from open databases : ETHER for MEGAPOLI (<http://cde-espri.ipsl.upmc.fr/megapoli/index.jsp>) SEDOO for SAF-MED (CHARMEX) (<https://mistrals.sedoo.fr/ChArMEEx>) and DACCIWA (<https://baobab.sedoo.fr/DACCIWA>) where all the data are validated using an harmonized quality/control procedure such as the one used within the ACTRIS program (Aerosol, Clouds and Trace gases Research Infrastructure; (Hoerger et al., 2015). Due to the fact that the data are collected for many species with different time of resolution, mean values were calculated for CO, O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, HCHO and meteorological parameters in order to harmonize them with the PTR-MS data. After filtering data, we had to invalidate m/z 69 (for isoprene) from SAF-MED study in agreement with the PI of the instrument.

#### 2.3 Data selection

The data selection criteria in this study is the one developed in Thera et al., 2021 (in preparation) which is: (i) to identify the height of the boundary layer by the examination of the vertical profile of ozone mixing ratios and the relative humidity, (ii) identify urban (polluted) plumes that develop in that boundary layer by using NO<sub>x</sub>, a short-lived chemical tracer, and wind direction; in order to make sure that sampled air masses are located downwind main urban areas. In SWA, the type of plume (urban or biomass burning) has also been identified according to Denjean et al. (2020) by using the ratio NO<sub>x</sub> to CO. The plume is considered to be an urban plume when that ratio is greater than 1, otherwise it is considered a biomass burning plume. In this study, all the identified plumes are urban plumes.

The average height of the boundary layer found in Thera et al. (2021) (in preparation) is used in this study, which is, on average, 2000 m of altitude for Paris, 1000 m for the WMB and 2000 m for SWA.

Since NO<sub>x</sub> has been used to identify the plumes, flights that gather data for both NO<sub>x</sub> and all VOC species has been selected first and then filtered according to the above criteria. Figure 2 shows the plot trajectories colore-coded by the mixing ratio of an AVOC (toluene) of the selected flights for this study for MEGAPOLI, SAFMED and DACCIWA aircraft campaign within the boundary layer. Table 1 shows the summary of the flights selected, the period of flights, ozone pollution level, the sector flows as well as the average Total VOC found inside and outside the plume (background).



**Fig- 2:** Plot trajectories of the selected flights for MEGAPOLI, ChArME<sub>x</sub>/SAFMED and DACCIWA aircraft flights color-coded by toluene mixing ratios in ppbv within the boundary layer.

**Table 5:** Flights selected for this study. The mean of ozone and Total VOC (TVOC) mixing ratios is also reported.

	N° flight	Date	Time LT	Ozone levels	Sector/Type	TVOC (ppbv)	
						Plume	Background
MEGAPOLI	25	07/01/2009	11:39-15:27	Very important Mean = 73.6 ppbv	South-West	31.7 ± 4.0	19.3 ± 6.7
	27	07/10/2009	11:08-14:58	Low Mean = 39.3 ppbv	East	8.8 ± 0.9	7.8 ± 1.0
	33	07/25/2009	11:02-16:47	Low Mean = 31.1 ppbv	East	6.1 ± 0.9	6.2 ± 0.9
	36	07/29/2009	11:40-15:23	Important Mean = 52.5 ppbv	North	15.2 ± 2.7	14.3 ± 1.6
ChArMEx	46	07/24/2013	12:49-14:58	Important Mean = 63.7 ppbv	Genova-Cagliari	10.5 ± 5.9	
	47	07/24/2013	16:46-18:14	Important Mean = 63.7 ppbv	Tyreman sea	9.5 ± 1.3	
	49	27/07/2013	11:08-13:07	Important Mean = 57.8 ppbv	Italy inland - Olbia		
	51	30/07/2013	13:05-15:50	Important Mean = 50.6 ppbv	Gulf of Genoa	9.0 ± 0.7	
DACCWA	18	30/06/2016	12:36-16:10	Low Mean = 30.4 ppbv	Cloud, City Lomé, Biogenic	32.5 ± 7.3	41.7 ± 8.4
	19	07/01/2016	10:22-13:49	Low Mean = 34.4 ppbv	Cloud, Accra city, Biogenic	12.6 ± 4.0	12.7 ± 4.1
	23	05/07/2016	08:02-10:50	Low Mean = 32.4 ppbv	Cloud, City Lomé	15.4 ± 3.1	25.6 ± 10.9
	24	06/07/2016	07:08-10:50	Low Mean = 30.5 ppbv	Cloud, Accra, Abidjan, Biogenic, BB	12.4 ± 3.4	10.3 ± 3.1

## 2.4 Metrics

To study the difference or agreement in atmospheric chemistry between the three contrasting aircraft campaigns, we use metrics related to reactivities of the plume, including the OH loss rate ( $k_i\text{VOC}_i$ ) and the ozone formation potential (OFP), the production of oxidants in the plume and the primary and secondary decay/production of VOC/OVOC. Those metrics have been temporally constrained by the photochemical age of the air either expressed as the OH time exposure ( $\Delta t_{\text{OH}}$ ) or the time time processing. In the following, we will describe the different metrics.

### 2.4.1 VOC reactivity potential

### 2.4.1.1 The OH loss rate ( $k_iVOC_i$ )

VOCs react mainly with hydroxyl radical (OH) during the day. The OH loss rate ( $k_iVOC_i$ ) is a measure of a reactivity of a VOC. It describes the capacity of the OH consumption by each VOC species (Yu et al., 2020). It is the product of a VOC mixing ratio ( $[VOC]_i$ ) and its OH reaction rate coefficient  $k_i^{OH}$  (Wu et al., 2016) according to equation (1) :

$$k_iVOC_i = [VOC]_i \times k_i^{OH} \quad (1)$$

where  $k_iVOC_i$  is expressed in  $s^{-1}$ ,  $[VOC]_i$  in  $molecule.cm^{-3}$  and  $k_i^{OH}$  in  $cm^3 molecule^{-1}s^{-1}$

In the study the values of  $k_i^{OH}$  has been taken in Seinfeld and Pandis (2016) and reported in Table 2. The rate constants of the VOC toward OH radicals have been calculated for the three contrasting regions and are similar, with some slight discrepancies, even if temperature was different.

### 2.4.1.2 The Ozone Forming Potential of VOC

Once VOC oxidation is initiated by the reaction with OH, in the presence of  $NO_x$  leads to the photochemical formation of  $O_3$ . The ozone formation potential (OFP) represents the ability of each VOC to produce tropospheric ozone. It is calculated as follows:

$$OFP (VOC)_i = VOC_i \times POCP \quad (2)$$

where  $VOC_i$  is the mixing ratio of a VOC and POCP is the photochemical ozone creation potentials developed in Derwent et al. (2010) and Jenkin et al. (2017).

POCP values provide a ranking of the ozone-forming capacity of an individual VOC relative to other VOCs. POCP values are generally presented as relative values where the amount of ozone produced from a given VOC is divided by the amount of ozone produced from an equally large emission of ethene (Derwent et al., 1996):

$$POCP_i = 100 \times \frac{\text{ozone increment with the } i\text{th VOC}}{\text{ozone increment with ethene}} \quad (3)$$

Different organic compounds show different reactivity because they react differently in the atmosphere. OFP is usually used to represent the maximum contribution of VOC species to ozone formation under optimal conditions (Hui et al., 2018; Niu et al., 2016).

**Table 6:** Values of kOH and POCP found in this study. Formulas of kOH are taken from (Seinfeld & Pandis, 2016) (and reported in Table S1 of the supplement material) and those of POCP are from Derwent et al., (2010)

VOC	kOH (cm <sup>3</sup> molecules <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )						POCP
	Paris		WMB		SWA		
	Mean	STD	Mean	STD	Mean	STD	
<b>Methanol</b>	9.06x10 <sup>-13</sup>	1.14x10 <sup>-14</sup>	9.42x10 <sup>-13</sup>	5.92x10 <sup>-15</sup>	9.36x10 <sup>-13</sup>	9.77x10 <sup>-15</sup>	8
<b>Acetaldehyde</b>	1.63x10 <sup>-11</sup>	1.65x10 <sup>-13</sup>	1.58x10 <sup>-11</sup>	7.38x10 <sup>-14</sup>	1.59x10 <sup>-11</sup>	1.25x10 <sup>-13</sup>	59
<b>Acetone</b>	2.02x10 <sup>-13</sup>	4.97x10 <sup>-15</sup>	2.18x10 <sup>-13</sup>	2.66x10 <sup>-15</sup>	2.15x10 <sup>-13</sup>	4.36x10 <sup>-15</sup>	4
<b>Isoprene</b>	1.04x10 <sup>-10</sup>	1.19x10 <sup>-12</sup>			1.01x10 <sup>-10</sup>	9.00x10 <sup>-13</sup>	173
<b>MACR+MVK<sup>a</sup></b>	2.69x10 <sup>-11</sup>	2.43x10 <sup>-13</sup>	2.62x10 <sup>-11</sup>	1.08x10 <sup>-13</sup>	2.63x10 <sup>-11</sup>	1.84x10 <sup>-13</sup>	136
<b>MEK</b>	1.13x10 <sup>-12</sup>	5.63x10 <sup>-15</sup>	1.15x10 <sup>-12</sup>	3.07x10 <sup>-15</sup>	1.15x10 <sup>-12</sup>	5.03x10 <sup>-15</sup>	8
<b>Monoterpenes<sup>b</sup></b>	6.89x10 <sup>-11</sup>	8.88x10 <sup>-13</sup>	6.65x10 <sup>-11</sup>	3.92x10 <sup>-13</sup>	6.68x10 <sup>-11</sup>	6.68x10 <sup>-13</sup>	104
<b>Benzene</b>	1.20x10 <sup>-12</sup>	7.33x10 <sup>-15</sup>	1.22x10 <sup>-12</sup>	3.51x10 <sup>-15</sup>	1.21x10 <sup>-12</sup>	5.88x10 <sup>-15</sup>	1
<b>Toluene</b>	5.83x10 <sup>-12</sup>	6.49x10 <sup>-14</sup>	5.65x10 <sup>-12</sup>	2.89x10 <sup>-14</sup>	5.67x10 <sup>-12</sup>	4.91x10 <sup>-14</sup>	33
<b>C8 aromatics<sup>c</sup></b>	1.45x10 <sup>-11</sup>		1.45x10 <sup>-11</sup>		1.45x10 <sup>-11</sup>		71

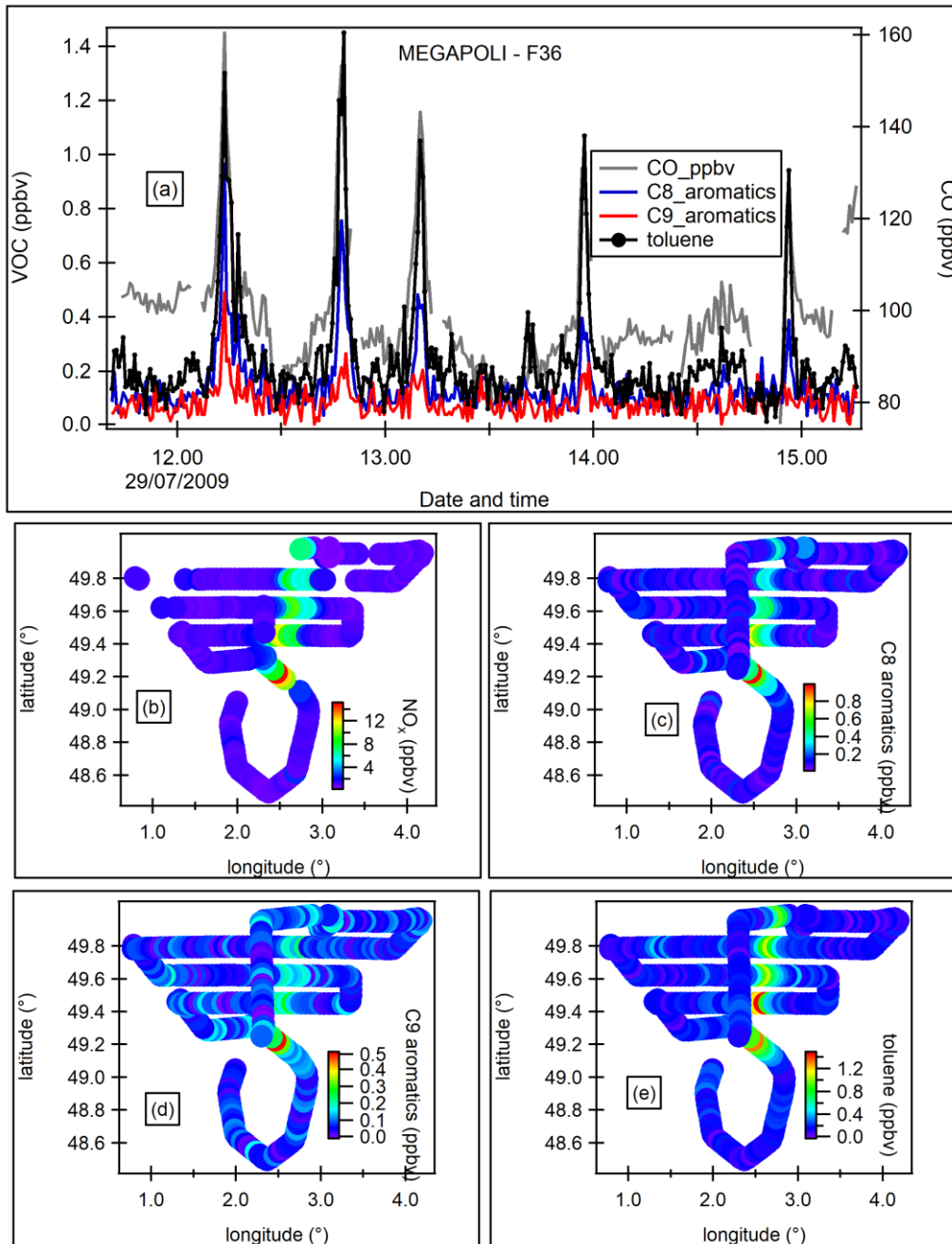
### 2.4.2 The plume oxidative processing

With the aging of the plume, one can observe a consumption of primary VOC mainly by oxidation with the OH radical during the day or a production of secondary OVOC (Warneke et al., 2007; Borbon et al., 2013). This has been already observed from the ratio m+p-xylenes-to-acetylene and acetaldehyde-to-acetylene as a function of the photochemical age (Warneke et al., 2007; Borbon et al., 2013). Here we have adopted a similar approach by using  $\Delta\text{VOC}/\Delta\text{CO}$  with CO used a conservative tracer to adjust dilution effect following equation 6:

$$\frac{\Delta[\text{O}/\text{VOC}]}{\Delta[\text{CO}]} = \frac{[\text{O}/\text{VOC}]_{\text{inside the plume}} - [\text{O}/\text{VOC}]_{\text{background}}}{[\text{CO}]_{\text{inside the plume}} - [\text{CO}]_{\text{background}}} \quad (6)$$

#### 2.4.2.1 The primary VOC decay rate:

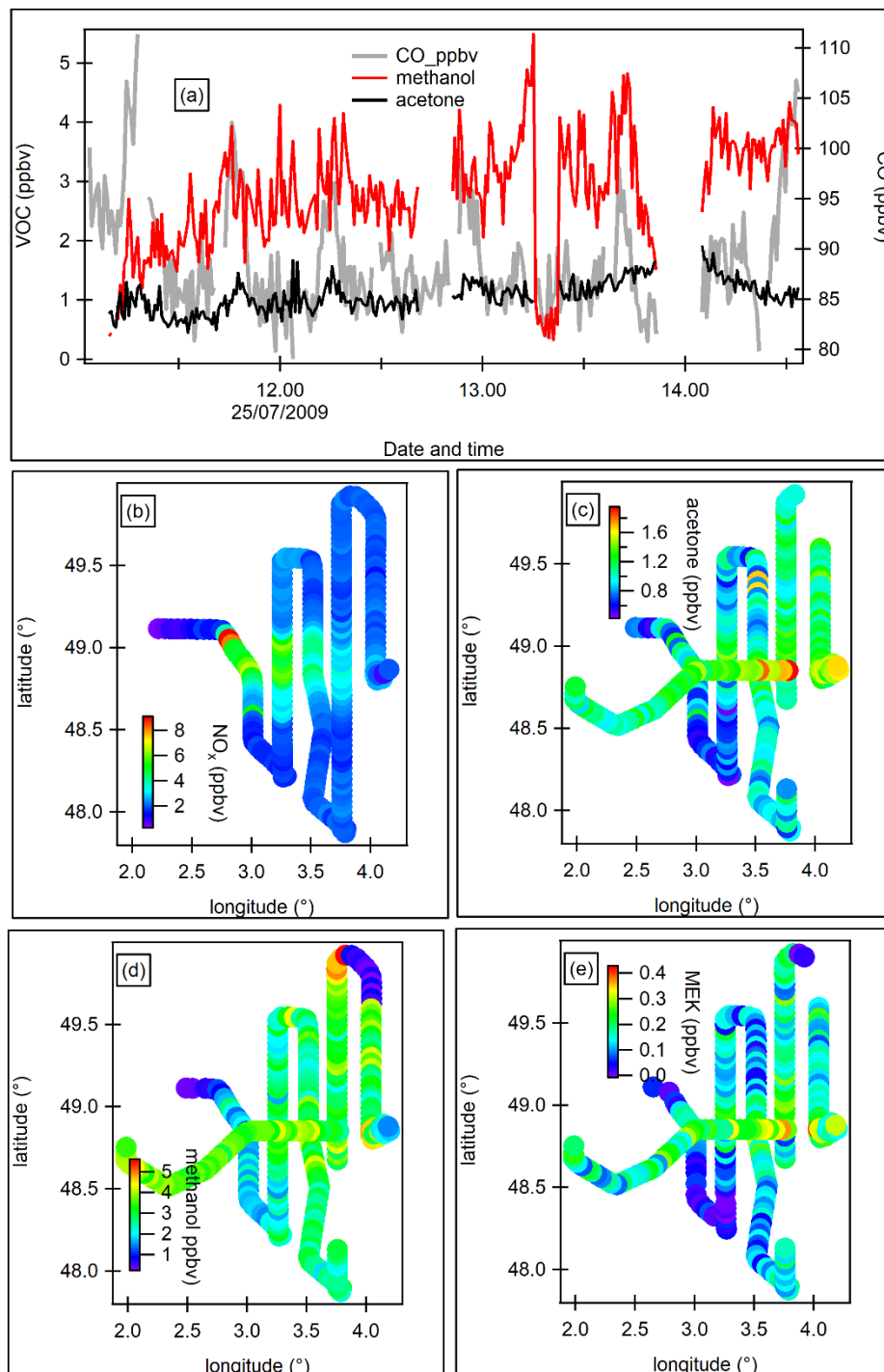
Similar to the previous section, a decay of primary VOC has been studied inside the plumes. Flight 36 from MEGAPOLI campaign which is a northern flight downwind the Paris plume is used for illustration. Figure 3 shows the time series of CO and AVOC species (toluene, C8 and C9 aromatics) as well as the plot trajectories colored by the mixing ratios of NO<sub>x</sub> and these AVOC species for flight 36. It can be observed an increase of AVOC mixing ratios in parallel of those of NO<sub>x</sub> and CO (Figure 3). However, the mixing ratios of these compounds decrease from one plume transect to another at different rates. Indeed, C9 aromatics decrease more rapidly than benzene and toluene as their coefficient rates towards OH radical are higher and they will react more rapidly by being consumed. The depletion of aromatics compounds can also be seen in the plot trajectories colored by their mixing ratios (Figure 9). Flight 36 is the only flight for which a decay of primary VOC was observed inside the plumes.



**Fig- 3:** Time series and plot trajectories of VOC for flight 36 during MEGAPOLI.

#### 2.4.2.2 The secondary production rate:

Figure 4 shows the time series of CO and OVOC species (methanol, acetone, MEK) as well as the plot trajectories color-coded by the mixing ratios of NO<sub>x</sub> and OVOC species. (flight 33 during MEGAPOLI). Flight 33 was performed in the eastern sector of Paris downwind the Paris plume. Time series and plot trajectories analysis shows that the mixing ratios of acetone and methanol as well as MEK and acetaldehyde (not shown here) increases as long as we go further the emission sources from urban area (Paris). This shows that there a potential production of these secondary VOC inside the plume. However, Any production of OVOC is observed inside Paris plume part from flight 33.



**Fig- 4:** Time series CO and OVOC species and trajectories plots of NO<sub>x</sub> and OVOC for flight 33 during MEGAPOLI campaign.

### 2.4.3 Constraining the photochemical aging of the plume

The primary VOC decay and secondary VOC production rates are constrained by the time processing of the plume. The processing time is a proxy of the plume aging, defined in Brito et al. (2018) and adapted in Thera et al. (2019) which is the ratio between the distance from the source area (Paris, Abidjan, Accra and Lomé for this study) by the integrated wind speed along the flight.

Another metric measuring the extent of the oxidative processing can be used: the OH exposure. The cumulative OH exposure, also known as  $\Delta t[OH]$ , is the measure of the extent of the atmospheric oxidation of emitted VOC (Roberts et al., 1984; Herndon et al., 2008). It was quantified in previous studies by using the ratios of hydrocarbon species with dissimilar reactivities toward OH (Roberts et al., 1984; Herndon et al., 2008; Wood et al., 2009). Usually C9-aromatics and benzene species are used for the calculation of the OH exposure. This is an effective method since C9 aromatics have relatively short atmospheric lifetimes (3 to 12 hours) in urban areas (Dusanter et al., 2009) compare to that of benzene (9.5 days) (Delmas et al., 2005).

In this study, no progressive decay of the urban peak was observed for aromatics compounds. As an alternative,  $NO_x$  and CO has been used according to equation 1 due to the relatively short atmospheric lifetime of  $NO_x$  (few hours (Liu et al, 2016)) compared to that of CO (about one or two monthes (Drummond et al, 2018)).

$$\Delta t[OH] = \frac{1}{k_{NOx} - k_{CO}} \times \left[ \ln \left( \frac{[NO_x]}{[CO]} \right)_{t_0} - \ln \left( \frac{[NO_x]}{[CO]} \right) \right] \quad (4)$$

Where the brackets denote the concentrations of the species, and  $k_x$  is the rate coefficient of the reaction of the hydroxyl radical with the corresponding specie.

$$k_{NO} = 3.3 \times 10^{-11} \left( \frac{T}{300} \right)^{-0.3} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Full et al., 1998)}$$

$$k_{NO_2} = 7.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Full et al., 1998)}$$

$$k_{CO} = 1.57 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (McCabe et al., 2001)}$$

$$k_{NOx} = \frac{k_{NO} + k_{NO_2}}{2}$$

$t_0$  is the time of the first interception of the plumes.

#### 2.4.3.1 The oxidant production inside the plume

Oxidants are known as  $O_x$  and are the sum of ozone and  $NO_2$ .  $NO_2$  has been added to  $O_x$  because  $O_x$  tends to be a more conservative quantity than  $O_3$ , not being affected by the titration reaction by  $NO_x$  (Thera et al., 2021, in preparation). The oxidant production is quantified by  $\frac{\Delta[O_x]}{\Delta[CO]}$  where the  $\Delta$  is the difference between the mixing ratios of oxidants or CO inside the plume and the background values outside the plume according to equation 2.  $\Delta[O_x]$  has been divided by CO mixing ratios because that latter is a relatively unreactive tracer of dilution. Thus, dividing by  $[CO]$  provides a dilution-adjustement for oxidants productions similar to the ratio of organic aerosol to CO used in numerous studies (Kleinman et al., 2008; Herndon et al., 2008).

$$\frac{\Delta[O_x]}{\Delta[CO]} = \frac{[O_x]_{\text{inside the plume}} - [O_x]_{\text{background}}}{[CO]_{\text{inside the plume}} - [CO]_{\text{background}}} \quad (5)$$

The production of oxydants is computed and plotted against the cumulative OH exposure discussed in the preceding section.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Meteorological conditions

The meteorological conditions encountered during the MEGAPOLI, SAFMED and DACCIWA aircraft campaigns are described in Thera et al. (2021) (in preparation) and references therein. The observed gradient in ambient temperature, humidity and NO<sub>2</sub> photolysis frequencies towards lower latitudes is consistent with the climatic latitudinal gradient. Indeed, temperature in Paris varies between 11.7 and 22.2 °C and rarely exceeds 20°C on average while it varies between 23 to 28 °C in the WMB and 20 to 24°C in SWA. Average wind speed ranges between 4.3 and 9.1 ms<sup>-1</sup> in Paris while a larger range is observed in SWA (from 3.9 to 11.4 ms<sup>-1</sup>) and a lower range is observed in the WMB with an average value of 4.5 ms<sup>-1</sup>. Average relative humidity was the lowest during MEGAPOLI campaign (54% in maximum) and gets higher in the WMB (up to 62 %) and SWA (up to 87 %).

#### 3.2 Overview of VOC and trace gas mixing ratios

Figure 5 shows the mean values of each VOC measured inside and outside the plumes in the three contrasting regions and Table 3 summarizes statistical values of the twelve VOC measured by the airborne PTRMS during MEGAPOLI, SAFMED and DACCIWA aircraft campaign, inside the Paris, WMB and SWA plumes.

A total average VOC mixing ratio of 11.8 ± 8.5 ppbv was observed inside the Paris plume. Oxygenated VOCs account for 70 % of the total VOC (TVOC) mixing ratio on average followed by BVOC (23% of the TVOC mixing ratios). Aromatic compounds only accounts for 7% of the TVOC inside the Paris plume.

Even though isoprene data has been invalidated for SAFMED aircraft campaigns, the TVOC mixing ratio is lower than that of MEGAPOLI with an average value of 9.6 ± 5.2 ppbv. OVOC represent 63.6 %, BVOC 26.0 % and AVOC 10.4 % of the TVOC.

In addition to the VOC measured by the PTRMS, formaldehyde has also been measured during DACCIWA aircraft campaign and will be counted among the OVOC. The TVOC mixing ratio gets higher in SWA with an average of 16.8 ppbv only considering PTR-MS VOC and goes up to 20.3 ppbv on average when formaldehyde is added. Similar to Paris and WMB, OVOC accounts for 73% of the TVOC mixing ratio on average, while BVOC accounts for 21% and aromatics for 6%.

The same proportion of VOC groups, namely BVOC, AVOC and OVOC, is observed inside the three contrasting areas and is discussed in section 3.2.1; 3.3.2, and 3.3.3.

##### 3.2.1 Biogenic VOC (BVOC)

Mean values of biogenic VOC are reported in Table 3. Biogenic VOC (isoprene, MACR+MVK, MEK and monoterpenes) mixing ratios presented the same range in Paris

and WMB plumes with average values of  $2.74 \pm 3.05$  and  $2.5 \pm 1.5$  ppbv, respectively. Conversely, higher average mixing ratios were observed in SWA plumes, ( $4.21 \pm 3.5$  ppbv). This is due to the overflowed surface condition with biogenic emission sources related to forests in some areas.

Differences in concentrations were also found inside and outside the plumes. BVOC mixing ratios are 1.2 to 1.5 higher outside the Paris plume where there are more isoprene emitters like tempered forest than inside the plume. Conversely, BVOC mixing ratios are 1.2 to 1.5 higher inside SWA plume. Dominutti et al. (2019) have detected significant amount of terpenoids in the exhaust of various combustion sources in Abidjan including fossil fuels and domestic burning. Therefore an additional fraction of anthropogenic isoprene and monoterpenes in SWA plumes cannot be excluded in addition to the biogenic one.

### 3.2.2 Anthropogenic VOC (AVOC)

The mixing ratios of AVOC (sum of benzene, toluene, C8 and C9 aromatics) is in the same range in the three contrasting regions with an value of  $0.82 \pm 0.66$  ppbv inside Paris plume,  $1.20 \pm 1.10$  ppbv in SWA plume and an average of  $1.0 \pm 0.8$  ppbv in WMB. Aromatic compounds are in the same range (benzene and C9 aromatics) or 1.3 times higher inside Paris plume than outside (toluene and C8 aromatics). Similarly, they are either in the same range (C8 and C9 aromatics) or 1.2 higher (toluene) and lower (benzene) inside the plumes than outside the plumes in SWA.

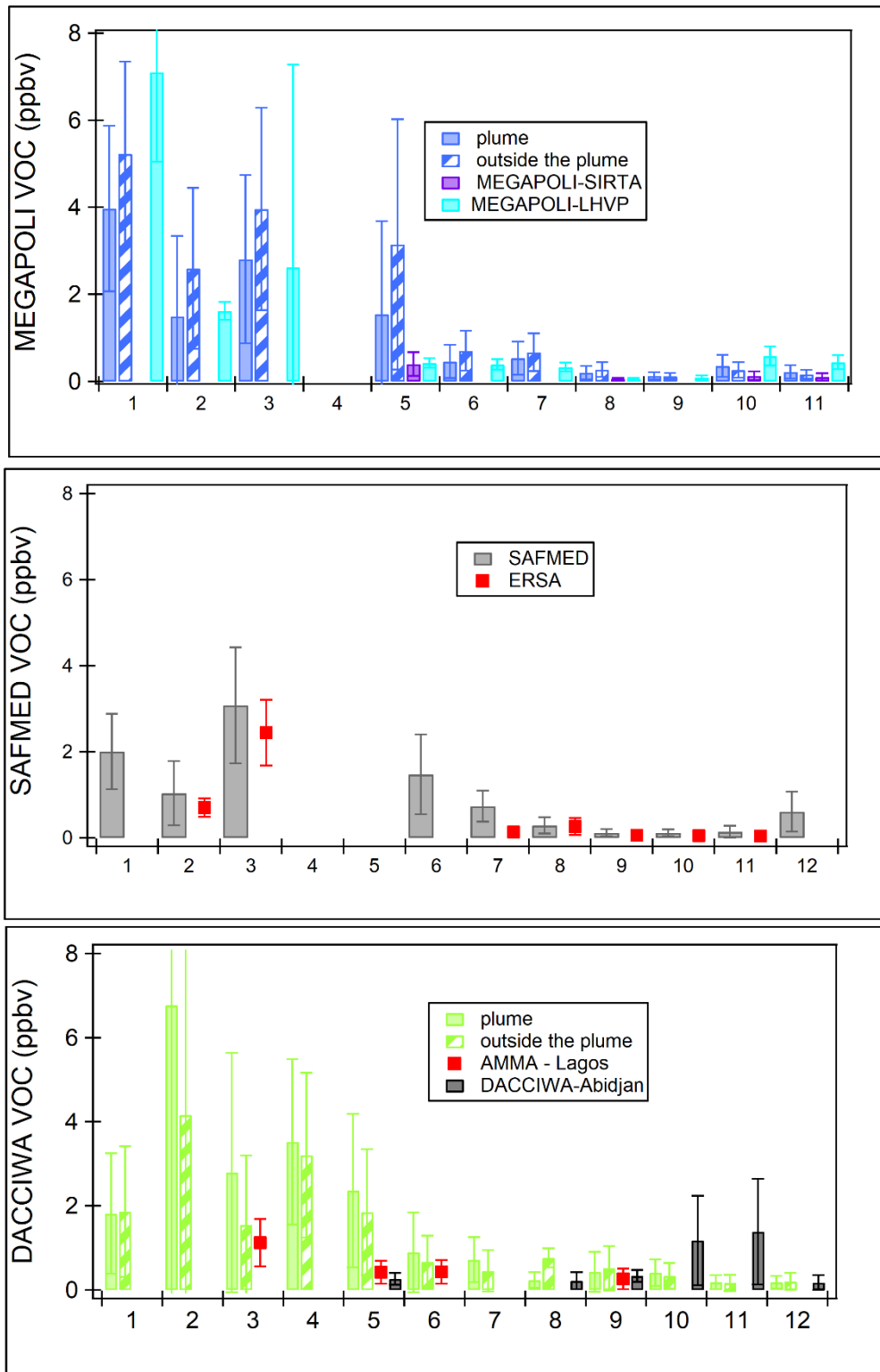
### 3.2.3 Oxygenated VOC (OVOC)

OVOC (methanol, acetaldehyde and acetone; and formaldehyde for DACCIWA) average mixing ratios are the lowest during SAFMED aircraft campaign and equals  $6.1 \pm 3.0$  ppbv. They get higher towards lower latitudes and equal  $8.3 \pm 5.7$  ppbv on average inside Paris plumes and  $14.9 \pm 13.8$  ppbv in SWA urban plumes on average.

Average mixing of OVOC is 1.3 to 1.7 times higher outside Paris plume than inside. (Figure 5 and Figure 6). This can be due to the production of secondary VOC favored by the processing time as well as the primary sources of OVOC (mainly from biogenic sources) favored by environmental conditions such as the temperature and the humidity (moisture). The opposite pattern is observed in SWA where apart from methanol for which the same mixing ratio is found in both inside and outside the plume, there is 1.6 and 1.8 more OVOC inside the plumes. One possible explanation can be the anthropogenic sources of OVOC from megacities in SWA.

Mean mixing ratios have also been compared to other campaigns according to Figure 5. It is found that the mean mixing ratios of the VOC measured from two ground site (SIRTA and LHVP) in Paris during MEGAPOLI campaign (Ait-Helal et al., 2014) is in the same range as those found in this study. The average mixing ratios of VOC found in Lagos (Murphy et al., 2010) in the framework of AMMA aircraft campaign as well as those found from ground base measurement in Abidjan during DACCIWA campaign (Dominutti et al., 2019) was within the same range as those found in SWA in this study. The average mixing

ratios of VOC measured in the ERSA site in the WMB in Debevec et al. (2020) is also in the same range than those measured during SAFMED aircraft campaign.



**Fig- 5:** Average mixing ratios and standard deviations of the VOC inside and outside plumes. MEGAPOLI campaign data are in bleu, CHARMEX in grey and DACCIIWA in green. 1.

methanol, 2: acetaldehyde, 3: acetone, 4: formaldehyde, 5: isoprene, 6: MACR+MVK, 7: MEK, 8: monoterpenes, 9: benzene, 10: toluene, 11: C8 aromatics, 12: C9 aromatics

**Table 7:** Statistical values of the average VOC mixing ratios inside the plumes during the MEGAPOLI, CHARMEX and DACCIWA campaigns.

Compounds	Paris (MEGAPOLI)					WMB (SAFMED)					SWA (DACCIWA)				
	Min (ppbv)	Max (ppbv)	Med (ppbv)	Mean (ppbv)	STD (ppbv)	Min (ppbv)	Max (ppbv)	Med (ppbv)	Mean (ppbv)	STD (ppbv)	Min (ppbv)	Max (ppbv)	Med (ppbv)	Mean (ppbv)	STD (ppbv)
<b>AVOC</b>															
<b>benzene</b>	0.004	0.43	0.11	0.13	0.09	0.001	0.53	0.11	0.12	0.08	0.01	2.38	0.24	0.43	0.48
<b>toluene</b>	0.007	1.45	0.28	0.35	0.25	0.002	0.49	0.1	0.12	0.08	0.01	1.32	0.32	0.41	0.32
<b>C8 aromatics</b>	0.0004	0.97	0.2	0.22	0.15	0.0002	1.03	0.11	0.15	0.13	0.01	0.74	0.13	0.19	0.16
<b>C9 aromatics</b>	0.005	0.49	0.1	0.11	0.08	0.001	2.9	0.54	0.61	0.46	0.01	0.93	0.14	0.18	0.15
<b>BVOC</b>															
<b>isoprene</b>	0.03	7.99	0.97	1.55	2.14						0.08	8	1.73	2.36	1.83
<b>MACR+MVK</b>	0	1.39	0.32	0.45	0.38	0.003	4.34	1.16	1.48	0.93	0.01	7.13	0.64	0.89	0.95
<b>MEK</b>	0.02	1.48	0.46	0.54	0.39	0.02	1.68	0.61	0.73	0.36	0.01	2.23	0.57	0.72	0.53
<b>monoterpenes</b>	0.01	0.56	0.17	0.2	0.15	0.001	1	0.25	0.3	0.18	0.01	1.01	0.15	0.23	0.19
<b>OVOC</b>															
<b>methanol</b>	0.86	7.66	3.26	3.97	1.9	0.01	3.95	2.07	2.01	0.88	0.04	7.16	1.44	1.82	1.43
<b>acetaldehyde</b>	0.01	6.1	0.54	1.49	1.85	0.01	3.2	0.74	1.04	0.75	0.01	33.7	2.82	6.77	7.5
<b>acetone</b>	0.49	7.99	2.5	2.81	1.93	0.21	14.32	3.04	3.08	1.35	0.02	11.03	1.7	2.8	2.84
<b>formaldehyde</b>											0.65	11.7	3.49	3.52	1.97

### 3.3 Photochemistry metrics

#### 3.3.1 Atmospheric reactivities of measured VOC

kiVOCi reactivity and ozone formation potential (OFP) have been computed following equations (1) and (2). Figure 5 depicts mean concentrations and the standard deviations, OFP and kiVOCi reactivity for BVOC, AVOC and OVOC inside and outside the plumes. Total concentration of studied VOC are in the order of magnitude in the three contrasting Regions as previously described. But kiVOCi and OFP values are quite different from one area to another. While the average OFP estimated in Paris plumes is 462 POCP-relative ppb, it presents higher values in WMB, region (526 POCP-relative ppb) and three times higher in SWA (1406 POCP-relative ppb with HCHO and 1228 POCP-relative ppb while HCHO is not included).

Figure 6 shows OFP and kiVOCi reactivity for each VOC species in ascending order in Paris, WMB and SWA. It can be seen that there are the same species with some differences in the order and the proportions of the contributions for OFP and kiVOCi reactivity.

Regarding the impacts of each VOC group, biogenic compounds are found to be the most photochemically relevant species in Paris, WMB and SWA, followed by oxygenated VOC both inside and outside the urban plumes of Paris and SWA. In the WMB, biogenic compounds are followed by aromatics instead of OVOC.

BVOC have the largest contribution to the photochemical formation of ozone and accounted to 60 % of the total OFP on average in Paris plume, 52.3 % in SWA (45.7 % with HCHO) and up to 53.9 % in WMB of the total OFP (Figure 6).

OVOC are the second most important contributors to the photochemical formation of ozone with 30 % of the total OFP contribution on average in Paris and 44 % in SWA (51.1 % if HCHO is taken into account). This high contribution in SWA is due to the flight 18 during DACCIIWA which mostly covered biogenic areas. This indicates that, there should be more primary or secondary production of OVOC from biogenic sources. In the WMB, it accounts only for 18 % to the Total OFP.

Anthropogenic compounds are the least contributors to the photochemical formation of ozone in this study (apart from the WMB) and accounts only for 9.8% of the total OFP in Paris, 3.7 % in SWA (3.2 % if HCHO is taken into account) and 28.1 % in WMB (Figure 6).

The average OH loss rate is  $4.03 \text{ s}^{-1}$  in Paris,  $3.2 \text{ s}^{-1}$  in WMB and is three times higher in SWA ( $11.4 \text{ s}^{-1}$ ). In parallel, the total OH reactivity were measured at the ground during the wintertime MEGAPOLI campaign in urban Paris (Dolgorouky et al., 2012) and during the summertime SAFMED campaign at Cape Corsica (Zannoni et al., 2017). The average values were  $20 \text{ s}^{-1}$  under marine air mass regime for MEGAPOLI in winter and  $5 \pm 4 \text{ s}^{-1}$  in Corsica. While the total OH loss rate in Paris should represent an upper limit compared with summertime, our values are in agreement with the ones reported in those studies. One should keep in mind that the PTRMS only measured some of the major O/VOC but not all the spectrum. The contribution of the three VOC groups studied in this article to the

total OH radical loss rate is in good agreement with that of OFP. Biogenic compounds have also the largest average contribution for the OH loss rate with a total contribution of 80.5 % in Paris, 52.1 % in WMB and 68.3 % in SWA.

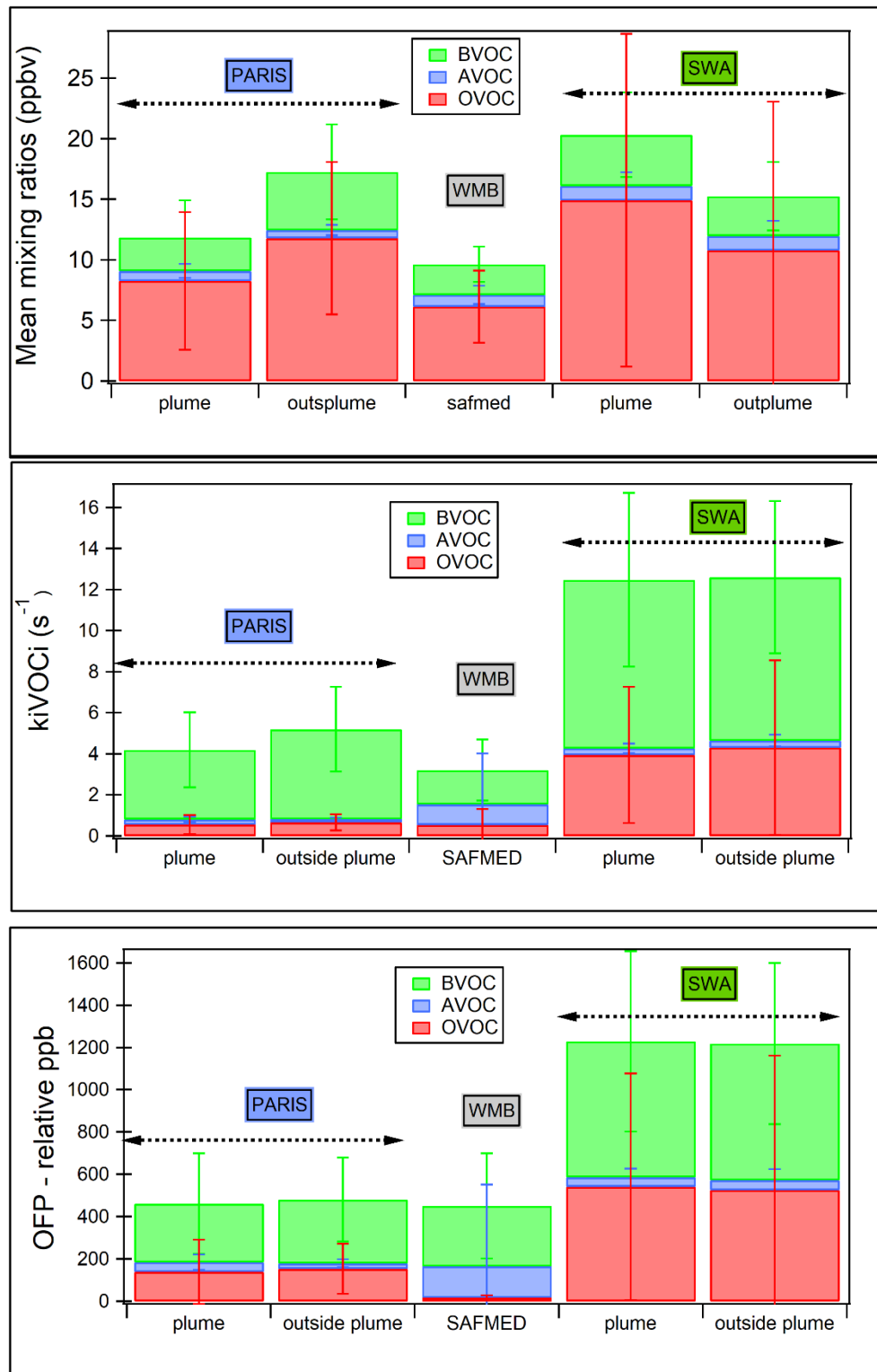
OVOC dominate the OH loss rate after BVOC in Paris (13.7 %) and SWA (28.9 %). But in WMB OVOC has the least contribution to the OH loss rate (16.7 %). Aromatics compounds contribute to only 5.8 % to the OH loss rate in Paris and 2.7 % in SWA while it is as high as 31.2 % in the WMB.

In previous studies, aromatic compounds were the most dominant species in the term of reactivity and contribution to ozone formation in urban area of Shanghai (Cai et al., 2010), in rural and remote area of Guanzhou (Tang et al., 2007) and in industrial site in Southern Taiwan (Chang et al., 2005) from an aircraft observation in Seoul (Simpson et al., 2020) (Simpson et al., 2020). However, isoprene was found to have the most significant OFP and aromatics compounds the least significant one in Yan et al. (2017), Na et al. (2005) and Zheng et al. (2009).

In Paris, major VOC species of ozone formation potential are isoprene (39.2 %), acetaldehyde (20.9 %), MACR+MVK (14.5 %), methanol (6.9 %) and monoterpenes (4.2 %). These top five species account for 85.7 % of the total contribution for the ozone formation potential. The Top five VOC species that contribute to the total OH loss rate are isoprene (65.3 %), acetaldehyde (11.3 %), MACR+MVK (7.4 %), monoterpenes (7.4 %) and C9 aromatics (2.6 %). They account for 94 % of the total contribution for kiVOCi (Figure 7).

In WMB, the top 5 VOC species for OFP are MACR+MVK (40.6 %), C9 aromatics (22.2 %), acetaldehyde (12.8 %), methanol (7.8%) and monoterpenes (6.6 %) and account for 90 % of the total OFP. The most photochemically relevant species in the terms of OH loss rate are MACR+MVK (31.6 %), C9 aromatics (26.9 %), monoterpenes (17 %), acetaldehyde (15.1 %) and methanol (4.2 %). These latter account for 94.8 % of the total OH loss rate.

In SWA the most photochemically relevant species are acetaldehyde (36.2 % for OFP and 26.5 % kiVOCi), isoprene (36 % for OFP and 57.7 % for kiVOCi), HCHO (12.6 % for OFP and 6.3 % for kiVOCi), MACR+MVK (6.8 % for OFP and 3.7 % for kiVOCi) and monoterpenes (1.7 % for OFP and 2.5 % for kiVOCi). These species account for 93.3 and 96.7 % of the total OFP and kiVOCi respectively.



**Fig- 6:** OH radical loss rate ( $kiVOC_i$ ) and Ozone Formation Potential (OFP ppb relative) for BVOC, OVOC and aromatic compounds during MEGAPOLI, SAFMED and DACCIWA campaigns.

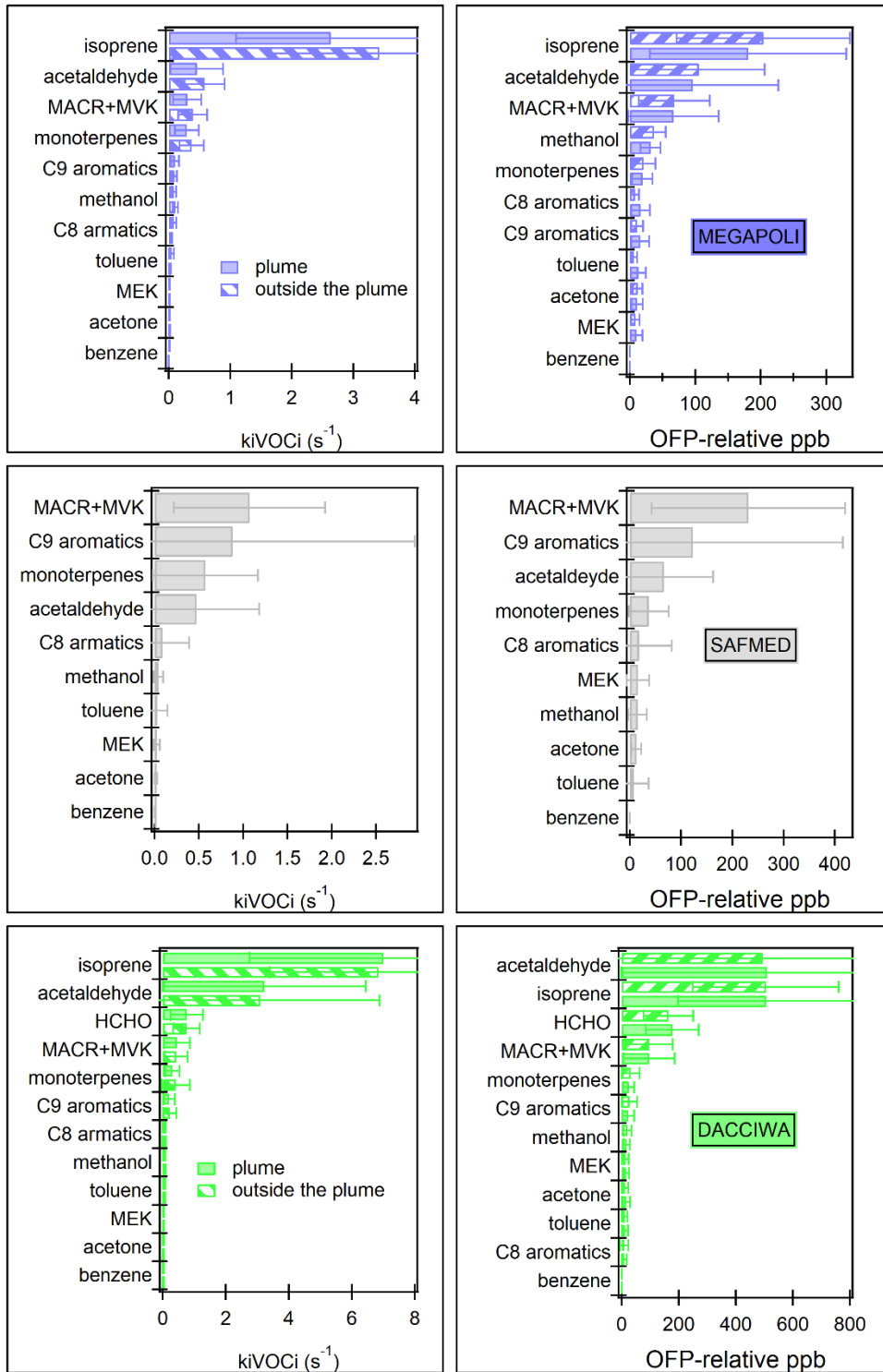
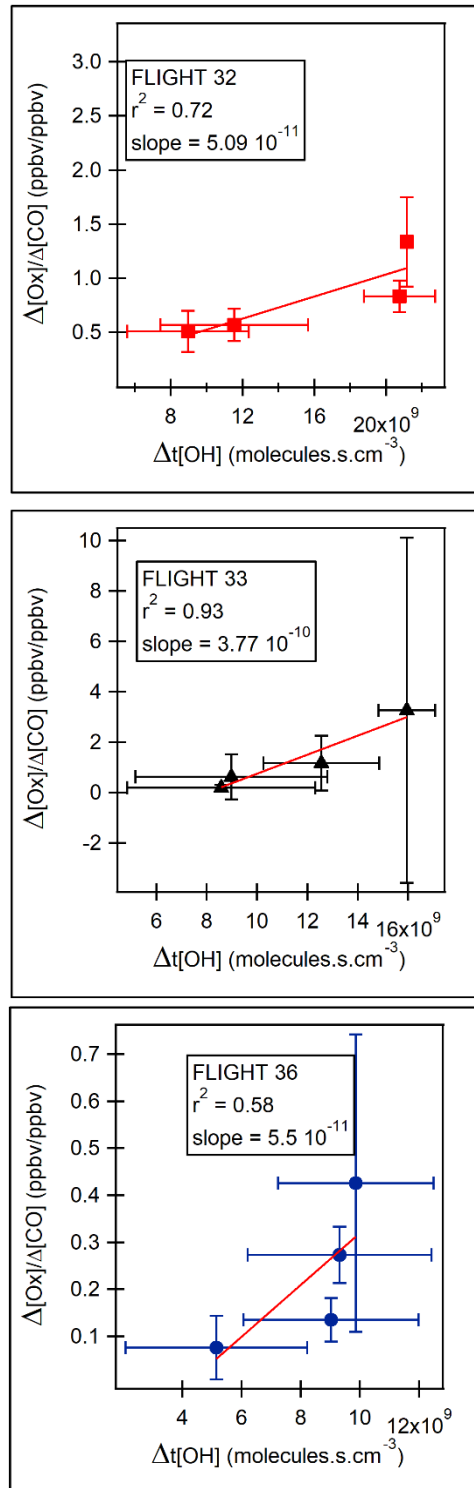


Fig- 7: VOC reactivities observed inside (shaded bars) and outside (striped bars) plumes during each campaign in decreasing contribution order.

### 3.3.2 Oxidant production cumulative vs OH exposure

In order to compute oxidant production vs OH exposure, there should be decrease of NO<sub>x</sub> and CO level inside the plume. While that decrease of reactivity inside the plumes was observed for three from the four MEGAPOLI selected flights, no decrease was observed

inside SWA plume. As a consequence Oxidants production could only be computed for MEGAPOLI selected flights. Figure 8 depicts the correlation between  $\Delta[\text{Ox}]/\Delta[\text{CO}]$  and plotted against the cumulative OH exposure  $\Delta t[\text{OH}]$  for flights 25, 33 and 36 of Megapoli campaign. The scatterplots represents the average oxidants production obtained in each plume intercepted during each flight. As expected,  $\Delta[\text{Ox}]/\Delta[\text{CO}]$  increases with  $\Delta t[\text{OH}]$  and they all present good determination coefficients ( $R^2$  ranges between 0.58 and 0.93). Wood et al. (2009) also obtained an increase of oxidant production with OH exposure with a correlation  $> 0.90$  in Mexico City from an aerodyne mobile laboratory. The slope of the linear fit are  $5.1 \times 10^{-11}$  and  $5.5 \times 10^{-11}$  ppbv Ox/ppbv<sup>-1</sup> of CO (molecules.s.cm<sup>-3</sup>)<sup>-1</sup> for flights 32 and 36 respectively. That value gets higher for flight 33 and equals to  $3.8 \times 10^{-10}$  ppbv Ox/ppbv<sup>-1</sup> of CO (molecules.s.cm<sup>-3</sup>)<sup>-1</sup>. These values are between 10 to 100 times higher than those reported in Wood et al. (2009) (for flights 32-36 and 33, respectively) whose slopes ranged between 3.6 and  $5.6 \times 10^{-12}$  ppbv Ox/ppbv<sup>-1</sup> of CO (molecules s cm<sup>-3</sup>)<sup>-1</sup> in Mexico City. Note that the slope from Mexico city was derived from the whole day values and those values are expected to be higher during the afternoon. The reasons of such discrepancies could be the differences in VOC reactivity loadings, NO<sub>x</sub> levels, photochemical conditions.

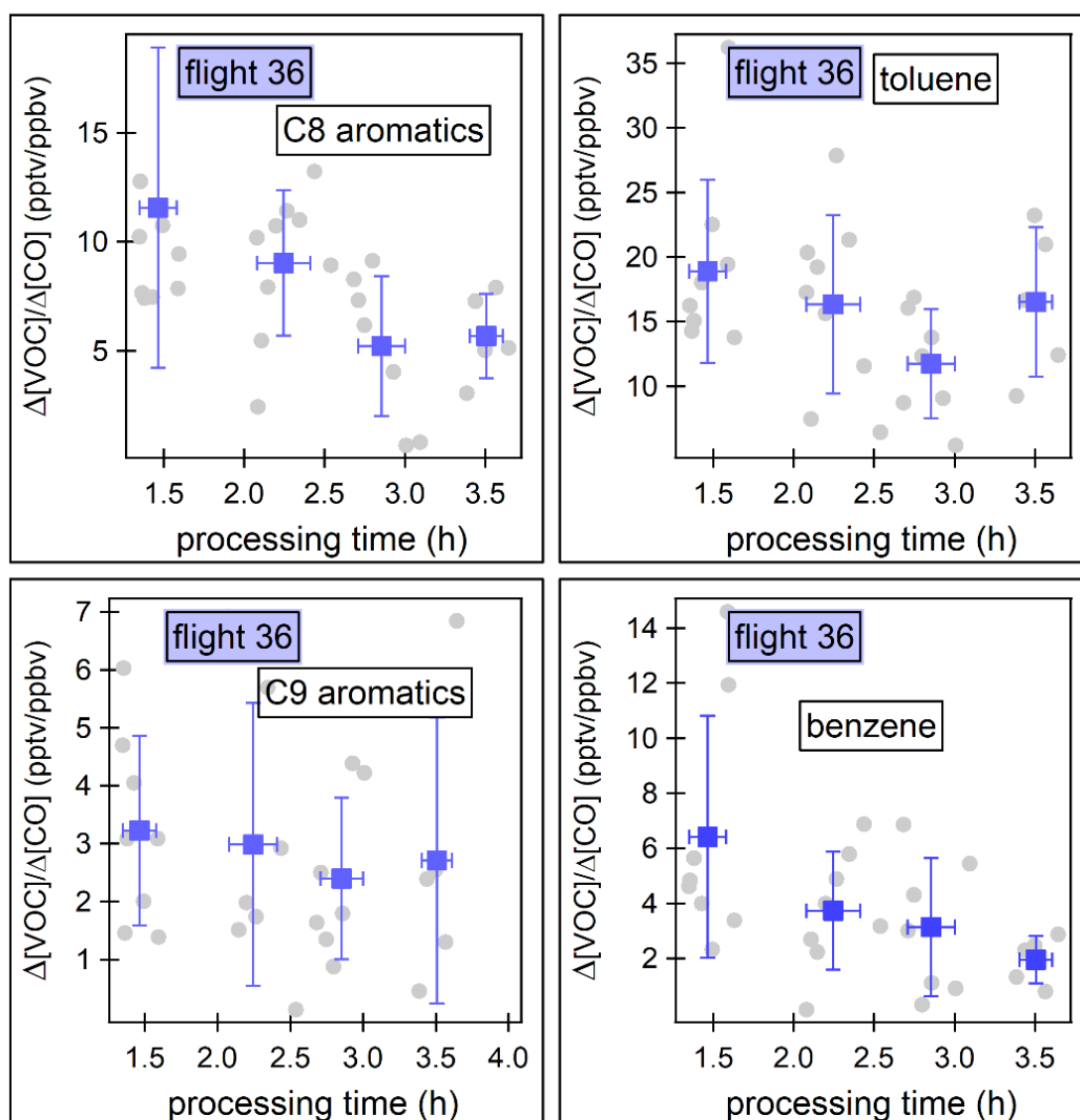


**Fig- 8:** Scatterplots of  $\Delta\text{Ox}$  divided by  $\Delta\text{CO}$  versus cumulative OH exposure ( $\Delta\text{OH}$ ) for Paris plume during MEGAPOLI campaign.

### 3.3.3 Primary VOC decay

Figure 9 displays the scatterplot of the anthropogenic VOC measured by the PTR-MS with the processing time inside the plumes as well as the mean values and the standard deviations

of these VOC inside each plume transept. A clear decay of anthropogenic VOC is observed.

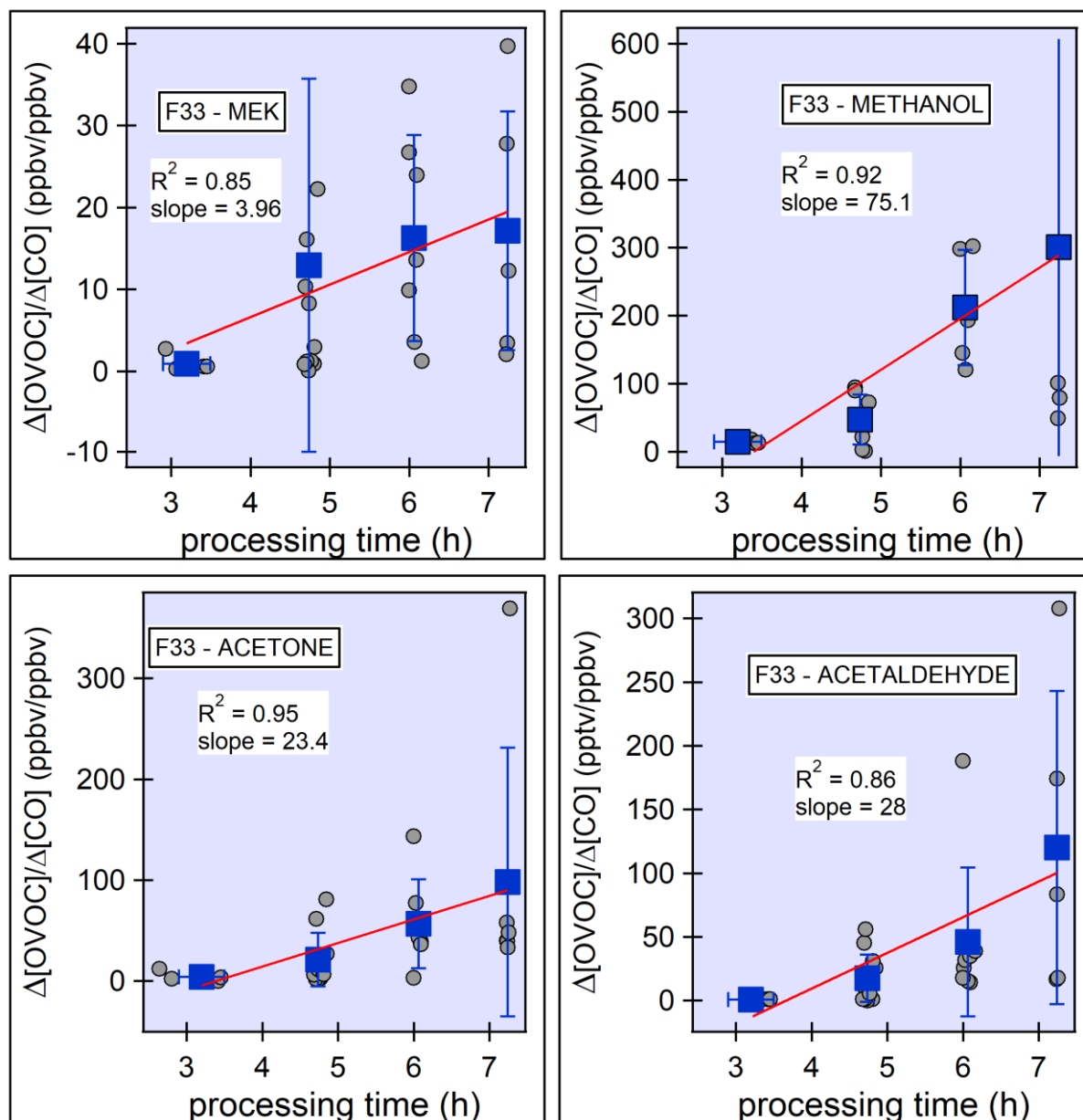


**Fig- 9:** Scatterplot of VOC decay vs processing time inside Paris plume.

### 3.3.4 The secondary OVOC production

Figure 10 displays the scatter plot of OVOC production versus the processing time. It can be seen that there is a good correlation ( $r^2 \geq 0.85$ ) between the production of OVOC and the processing time. The slope of the scatterplot shows the amount of OVOC produced by CO per hour. There was 75 ppbv of methanol produced by ppbv of CO per hour which was the highest OVOC produced inside the plume while there was only 4 ppbv of MEK produced per ppbv of CO per hour.

Apart from flight 33, any production of OVOC is observed inside other plume in Paris as well as any plume in SWA.



**Fig- 10:** Scatterplots of oxidant production vs processing time inside Paris plume observed during flight 33.

### 3.3.5 Emission ratios

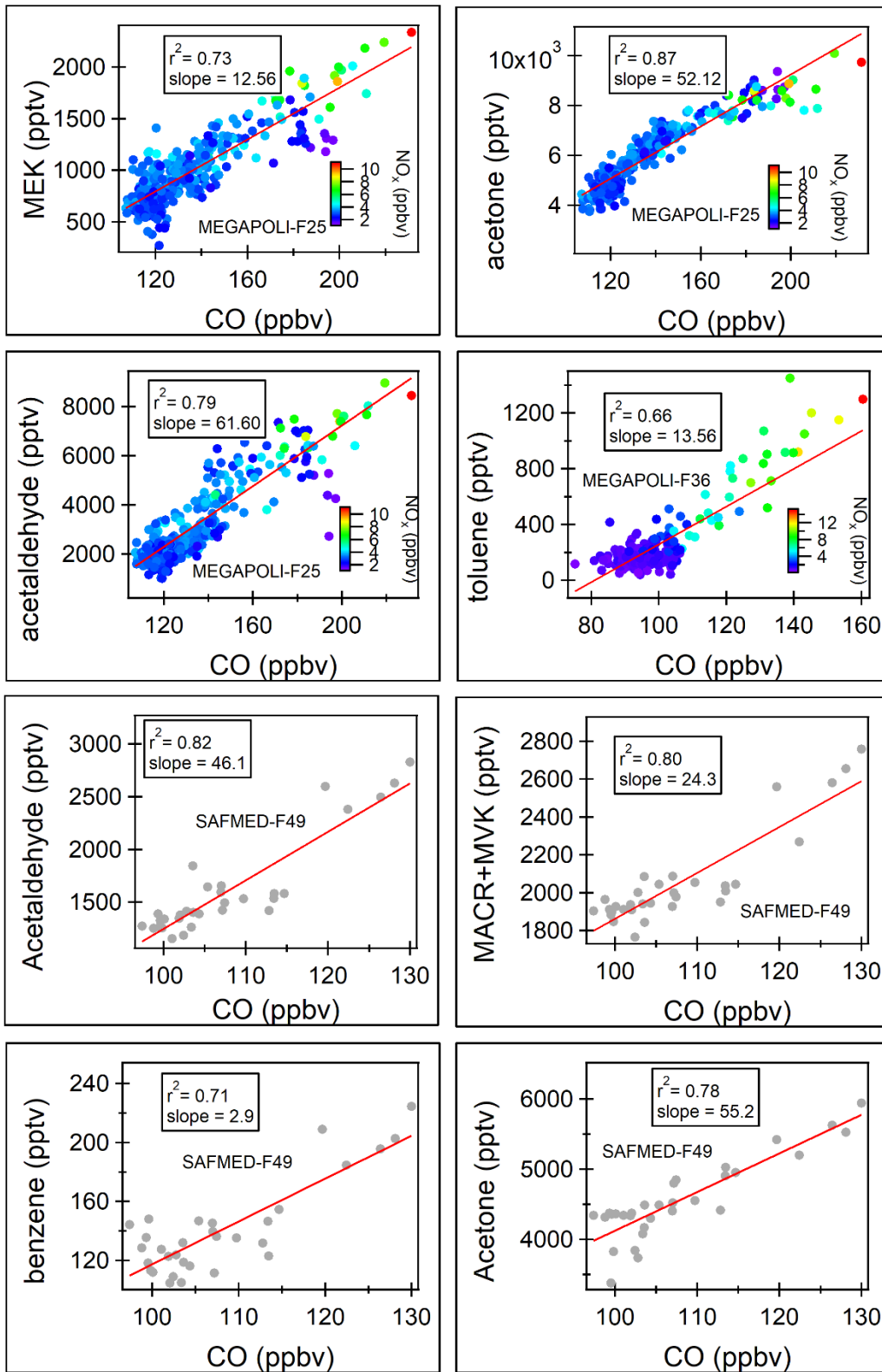
The emission ratio (ER) is defined as the slope of the scatterplot between VOC and a tracer such as CO or acetylene (Borbon et al., 2013; Warneke et al., 2007). When none production of decay of VOC is observed inside the plume, it might mean that these compounds are not much affected by photochemistry during the flight and thus do not undergo significant chemical removal. The emission ratio of VOC vs CO has been plotted for selected flights carried out in Paris, WMB and SWA within the boundary layer. Only flights for which there is good correlation ( $r^2 \geq 0.45$ ) has been reported in Table 4.

For MEGAPOLI campaign, a good correlation was found for flights 25 and 36 for some species while emissions ratio has been calculated for almost all the compounds for flight 46 of SAFMED campaign. It can be seen that the emission ratio is in the same order of magnitude for both campaigns apart from toluene which is 5 time higher in Paris than in the WMB. For DACCIWA campaign, any correlation was found thus emission ratios could not be calculated. Figure 11 displays the scatterplot of some VOC with CO as well as the emission ratio of these compounds for Paris and WMB.

**Table 8:** emissions ratios found in Paris and WMB and compared to the literature.

VOC	Paris - MEGAPOLI			WMB - SAFMED			Paris *	Istanbul*
	R <sup>2</sup>	ER (pptv/ppbvco)	N°	R <sup>2</sup>	ER (pptv/ppbvco)	N°		
Acetaldehyde	0.79 0.5	61.6 27.5	F 25 F 36	0.82	46.1	F 49		14
Acetone	0.87	52.1	F 25 F 36	0.66 0.78	10.4 55.2	F 47 F 49		15
MACR+MVK				0.8	24.3	F 49		
MEK	0.73 0.55	12.4 10.3	F 25 F 36	0.74	16	F 49		4.9
Benzene	0.63 0.5	3.27 3.43	F 25 F 36	0.71	2.9	F 49	1.07	3.27
Toluene	0.69 0.66	8.58 13.6	F 25 F 36	0.53	1.6	F 49	12.7	30.1
C8 aromatics	0.56 0.58	4.38 6.7	F 25 F 36					
C9 aromatics				0.55	5.4	F 49		5.1

\* Thera et al., 2021



**Fig- 11:** Emission ratios of selected VOC. Grey scatterplots represent SAFMED flights and coloured scatterplots are from MEGAPOLI flights.

## Conclusion

The objective of this study was to evaluate the composition, the primary and secondary sources and the reactivity of the VOC burden as long as the plume is travelling away from emissions in three contrasting regions: Paris in the framework of the MEGAPOLI campaign, WMB in the framework of the SAFMED campaign and SWA in the framework of the DACCIWA campaign. For that purpose, various reactivity metrics have been applied to data collected by the French research aircraft ATR-42 on the field.

VOC species were measured by the PTRMS which has shown a robust and consistent response over the last decade.

We selected the boundary layer data which, the top height of the boundary layer being determined from chemical and meteorological indicators.

The air mass composition is dominated by oxygenated VOC in the three contrasting regions by explaining 70 % of the total VOC mixing ratios. While the total VOC burden is higher in SWA plumes compared to Paris and the WMB, the distribution between BVOC, AVOC and OVOC is still consistent. The Total VOC mixing ratio is higher outside of Paris plume than inside while the opposite is observed in SWA.

The analysis of VOC reactivities shows that BVOC were the most photochemically relevant species in both inside and outside the plume in the three regions. While an anthropogenic origin of some BVOC such as terpenoids is not excluded, this shows the importance of taking into account this fraction in urban areas as well as its interaction with the anthropogenic pollution. The second most photochemically relevant species are OVOC in Paris and SWA and AVOC in WMB.

The Total OH loss rate equals 4.03 and 3.2 s<sup>-1</sup> in Paris and WMB respectively, while it is 3 times higher in SWA (12.1 s<sup>-1</sup>) on average. The ozone formation potential varies between 400 and 1200 OFP-relative ppb in the three contrasting areas. These values are within the same range or in the lower limit of the ones measured at ground-based sites in Erba and Paris respectively.

The chemical processing was visible in the three Paris plumes. These analysis were based on the linear increase of the oxidant production as the function of the cumulative OH exposure and the linear decay of primary AVOC and the linear production of secondary OVOC as the function of the processing time.

Emission ratios of VOC to CO from their correlation have also been derived from flights during which no chemical processing effect has been observed. These values are within the same range as the ones previously determined in other studies in Northern mid-latitudes and the Mediterranean Basin.

## **Annexe de l'article 3**



Table S1: Formula used for the calculation of kOH in this study.

VOC	Formula
Methanol	$6.01 \times 10^{-18} T^2 \exp\left(\frac{170}{T}\right)$
Acetaldehyde	$5.54 \times 10^{-12} \exp\left(\frac{311}{T}\right)$
Acetone	$5.34 \times 10^{-18} T^2 \exp\left(\frac{-230}{T}\right)$
Isoprene	$31 \times 10^{-12} \exp\left(\frac{350}{T}\right)$
MACR+MVK <sup>a</sup>	$\frac{\left(1.86 \times 10^{-11} \exp\left(\frac{175}{T}\right)\right) + \left(4.13 \times 10^{-12} \exp\left(\frac{452}{T}\right)\right)}{2}$
MEK	$3.24 \times 10^{-18} T^2 \exp\left(\frac{414}{T}\right)$
Monoterpenes <sup>b</sup>	$\frac{\left(12.1 \times 10^{-12} \exp\left(\frac{444}{T}\right)\right) + \left(23.8 \times 10^{-12} \exp\left(\frac{357}{T}\right)\right)}{2}$
Benzene	$2.33 \times 10^{-12} \exp\left(\frac{193}{T}\right)$
Toluene	$1.81 \times 10^{-12} \exp\left(\frac{338}{T}\right)$
C8 aromatics <sup>c</sup>	$\frac{10^{-12}(13.6 + 23.1 + 14.3 + 7)}{4}$
C9 aromatics <sup>d</sup>	$\frac{10^{-12}(32.7 + 32.5 + 56.7)}{3}$
HCHO	$1.20 \times 10^{-14} T \exp\left(\frac{287}{T}\right)$



# Conclusion générale



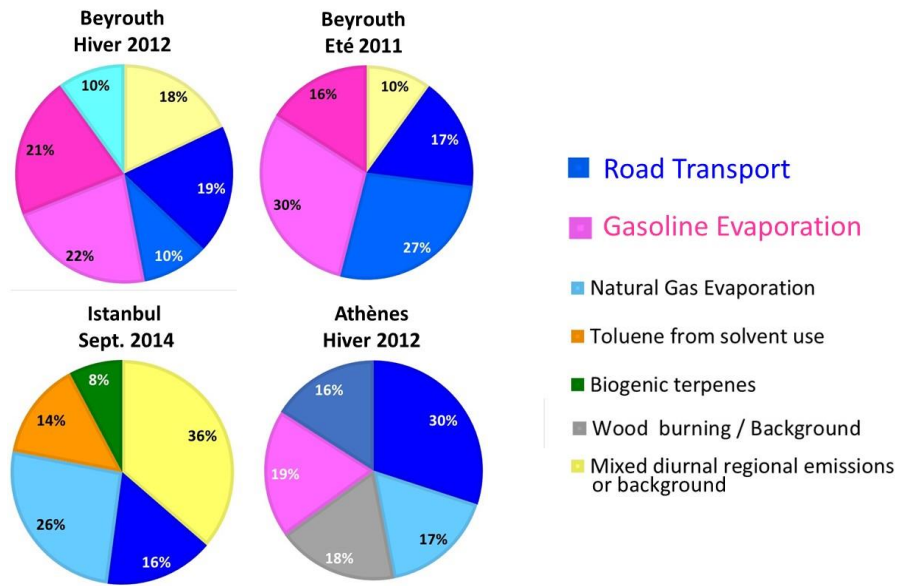
Ces travaux de thèse avaient un double objectif : (1) mieux comprendre les sources d'émission des COV anthropiques dans la mégapole d'Istanbul et (2) mieux comprendre leur devenir et celui, plus largement, des photo-oxydants à partir des observations collectées dans trois régions contrastées du globe : les moyennes latitudes Nord (Paris), le Bassin de la Méditerranée et les tropiques, en Afrique de l'Ouest, dans le cadre des programmes internationaux MEGAPOLI, ChArME<sub>x</sub> et DACCIWA, respectivement. Ces trois régions embrassent à elles seules une diversité d'environnements en termes d'émissions de précurseurs d'ozone, de régulation des émissions, d'urbanisation et de conditions photochimiques.

Pour répondre à ces objectifs, nous avons exploité et analysé un ensemble d'observations in situ à la fois de surface mais aussi aéroportées grâce aux vols scientifiques de l'ATR-42 de Safire, déployé pendant les campagnes intensives de ces trois programmes. Les dispositifs de mesure mis en œuvre incluaient en particulier la mesure d'un grand nombre des composés gazeux trace (NO<sub>x</sub>, NO<sub>y</sub>, CO, ozone et COV spéciés) grâce à des développements métrologiques originaux comme MONA (Measurement Of Nitrogen on Aircraft) ou modifiés comme le PTR-MS (Spectromètre de Masse à Transfert de Protons). L'analyse des données a privilégié une approche source-récepteur et la mise en œuvre de métriques communément utilisées ou originales qui présentent l'avantage d'être transposables aux trois régions d'intérêt.

### **Bilan de la pollution photo-oxydante en région source :**

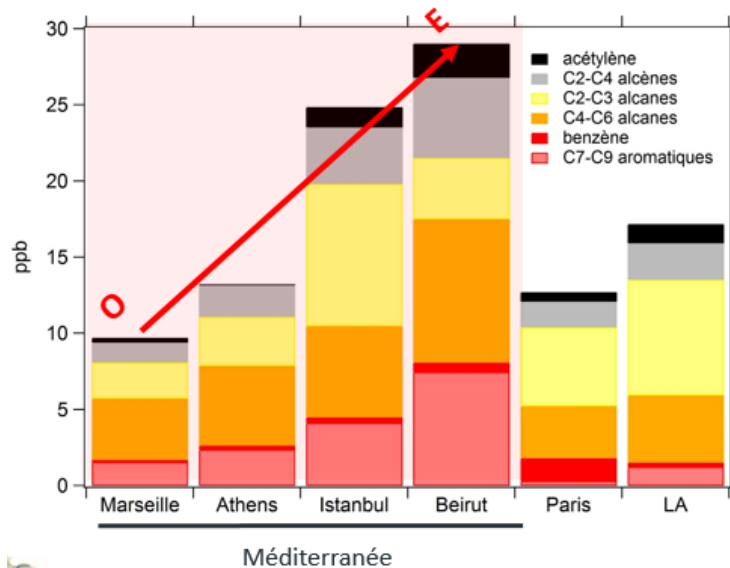
Grâce à la mise en œuvre du modèle multivarié PMF (Positive Matrix Factorization) et des rapports à l'émission appliqués aux données en COV de la campagne TRANSEMED-Istanbul, nous avons pu accéder à la connaissance de leurs sources, à l'importance relative des contributions et à l'évaluation des inventaires globaux sur la région. Contrairement aux autres mégapoles et villes de la Méditerranée de l'Est, le trafic n'est pas apparu comme la source dominante à Istanbul avec une contribution de 15.8 %. La comparaison des résultats de cette étude avec celles de deux autres villes de la Méditerranée : Beyrouth (Liban) et Athènes (Grèce) montre que contrairement à Istanbul, la source trafic (évaporation et échappement) est dominante avec une contribution de plus de 50% aux concentrations totales (Figure a).

L'évaluation des inventaires d'émissions globaux de référence centrés sur le domaine d'Istanbul (ACCMIP, MACity et EDGAR) a montré une sous-estimation jusqu'à un ordre de grandeur des émissions par ces derniers, surtout pour les COV oxygénés. Ces résultats sont cohérents avec les études menées à Beyrouth par (Salameh et al., 2016) qui avaient également trouvé une sous-estimation par les inventaires pouvant aller jusqu'à un facteur 10. Ceci montre l'urgence qu'il y a à développer des inventaires régionaux dans cette région du globe qui tiennent mieux compte des spécificités locales et d'établir des profils d'émission représentatifs.



**Figure- a:** Contribution des sources des COV dans trois villes de la méditerranée : Beyrouth au Liban (Salameh et al., 2016), Istanbul en Turquie (Thera et al., 2019) ET Athènes en Grèce (Crédit : A. Panopoulou).

La problématique des COV et de leurs émissions reste toujours une question de recherche d'actualité, en partie dans le bassin oriental, où l'évaluation de la qualité de l'air reste un défi majeur. Les observations récentes en COV primaires anthropiques dans les grandes villes du pourtour méditerranéen ont été compilées sur la Figure b. On voit de façon évidente un gradient positif des concentrations de l'Ouest vers l'Est. Les niveaux en COV peuvent être jusqu'à trois fois plus grands que celui des mégapoles des moyennes latitudes Nord (Paris et Los Angeles). Une des raisons est l'absence de contrôle des émissions. Une campagne récente dans la mégapole du Caire (projet POLCAIR) devrait permettre de compléter les résultats présentés.



**Figure- b:** Niveau des COV dans quelques villes de la Méditerranée et à Paris et Los Angeles (LA). O = Ouest et E = Est (Salameh et al., 2015 ; Borbon et al., 2021 en préparation).

**Bilan de la pollution photo-oxydante en zone de transport :**

Grâce à la mise en œuvre de différentes métriques connues ou originales nous avons pu caractériser le système ozone-NO<sub>y</sub> ainsi que la composition et la réactivité des COV dans les panaches de couche limite des trois régions d'intérêt : Paris, Bassin Ouest de la Méditerranée et Sud de l'Afrique de l'Ouest. Ces jeux de données uniques ont permis une approche comparée grâce à la mise en œuvre de métriques de réactivité. Ces métriques et leur fondement ont été décrits dans le chapitre 1 et dans les deux articles associés : rapport de Leighton, potentiel de formation d'ozone, réactivité  $\sum k_i[\text{COV}_i]$ , POCP, production d'oxydant  $\Delta[\text{Ox}]/\Delta[\text{CO}]$ , consommation ou production secondaire des COV anthropiques et oxygénés  $\Delta[\text{COV}(\text{O})]/\Delta[\text{CO}]$ . Ces métriques sont souvent contraintes par le vieillissement de la masse d'air qui peut s'exprimer par  $\Delta t[\text{OH}]$  ou encore le processing time. Une nouvelle métrique appelée PRO<sub>x</sub> pour *Production rate of oxidants* a été en particulier mise en place. Elle permet de quantifier la production d'oxydants en fonction de l'âge de la masse d'air tout en tenant compte de la dilution en normalisant par le CO : PRO<sub>x</sub> est quasi nul ou varie entre 9 et 270 ppb<sub>[Ox]</sub>.ppm<sub>[CO]</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>. Nos valeurs pourront servir de référence dans les études de photochimie futures avec Paris représentatif d'un panache urbain continental anthropique et l'Ouest Méditerranéen représentatif d'un panache biogénique continental.

L'analyse du système ozone-NO<sub>y</sub> a montré que l'état photo-stationnaire était atteint aux abords des panaches dans la limite de son incertitude avec un rapport de Leighton proche de l'unité. Ces déviations du rapport de Leighton de l'unité indiquent la présence d'autres voies de conversion de NO en NO<sub>2</sub> en particulier par les radicaux peroxydes. La production d'ozone, sauf quelques exceptions n'excède pas 40 ppb.h<sup>-1</sup>. Aux moyennes latitudes, les panaches sont sensibles aux COV tandis que dans les panaches observés dans le Sud de l'Afrique de l'Ouest les deux régimes peuvent coexister (NO<sub>x</sub> ou COV sensibles). La sensibilité de l'ozone au COV semble perdurer au-delà du panache parisien malgré l'éloignement à la source avec parfois des valeurs d'efficacité de production d'ozone proches d'un régime transitoire.

L'analyse de la charge en COV dans les panaches montre une distribution relativement homogène des grandes familles de COV mesurées par le PTRMS dans les trois régions, distribution dominée par les COV oxygénés à hauteur de 70% en moyenne. En pondérant par la réactivité, il s'avère que les composés d'origine biogénique dominent largement la réactivité vis-à-vis d'OH de plus de la moitié y compris dans les panaches de pollution. La réactivité est trois fois plus élevée dans les panaches d'Afrique de l'Ouest par rapport à ceux de la mégapole parisienne. La réactivité potentielle calculée, qui varie entre 3 s<sup>-1</sup> et 12 s<sup>-1</sup>, reste dans les bons ordres de grandeur avec celle mesurée directement au sol. Ce constat du rôle prépondérant des COV biogéniques doit être nuancé dans la mesure où ces derniers comme les terpénoïdes sont susceptibles d'avoir une origine anthropique comme de nombreux travaux récents le suggèrent et où seuls les composés aromatiques anthropiques mesurés par le PTRMS sont renseignés. Néanmoins, l'importance des

composés biogéniques et leur interaction potentielle avec la pollution d'origine anthropique n'est plus à démontrer et doit être prise en compte dans ce type d'étude notamment dans une perspective d'atténuation des impacts. Cette question fera l'objet de projets de campagne très prochainement comme le programme ACROSS en région parisienne ou encore le programme BIOMASP+ en région subtropicale (mégapole de São Paulo). Ces projets s'intéresseront aux interactions complexes entre la biosphère et la pollution urbaine gazeuse et particulaire dans un climat changeant et comment ces interactions affectent la production de l'ozone et la formation de l'AOS.

# Références Bibliographiques



- Acker, K., Möller, D., Wieprecht, W., Meixner, F. X., Bohn, B., Gilge, S., Plass-Dulmer, C., and Berresheim, H.: Strong daytime production of OH from HNO<sub>2</sub> at a rural mountain site, *Geophysical Research Letters*, 33(2). <https://doi.org/10.1029/2005GL024643>, 2006.
- Afif, C., Dutot, A., Jambert, C., Abboud, M., Adjizian-Gérard, J., Farah, W., Perros, P., Rizk, T.: Statistical approach for the characterization of NO<sub>2</sub> concentrations in Beirut, *Air Qual Atmos Health* 2, 57–67. doi:10.1007/s11869-009-0034-2, 2009.
- Agrawal, H., Malloy, Q. G. J., Welch, W. A., Wayne Miller, J., and Cocker, D. R.: In-use gaseous and particulate matter emissions from a modern ocean going container vessel, *Atmos. Environ.*, 42, 5504–5510, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.02.053>, 2008.
- Airparif. (2016). Inventaire régional des émissions en Ile-de-France Année de référence 2012 - éléments synthétiques Edition mai 2016. Retrieved from <http://www.airparif.asso.fr/etat-air/air-et-climat-bilan-emissions#sources>.
- Air quality in Europe — 2016 report — European Environment Agency*. Retrieved from <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2016>
- Ait-Helal, W., Les Composés Organiques Gazeux en périphérie de deux Mégapoles, Paris et Los Angeles : Sources, Variabilité et Impact sur l'Aérosol Organique Secondaire. Thèse, Université Lille 1, Mines Douai, 2013.
- Ait-Helal, W., Borbon, A., Sauvage, S., de Gouw, J. A., Colomb, A., Gros, V., Freutel, F., Crippa, M., Afif, C., Baltensperger, U., Beekmann, M., Doussin, J.-F., Durand-Jolibois, R., Fronval, I., Grand, N., Leonardis, T., Lopez, M., Michoud, V., Miet, K., Perrier, S., Prévôt, A. S. H., Schneider, J., Siour, G., Zapf, P., and Locoge, N.: Volatile and intermediate volatility organic compounds in suburban Paris: variability, origin and importance for SOA formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 10439–10464, <https://doi.org/10.5194/acp-14-10439-2014>, 2014.
- Ambrose, J. L., Haase, K., Russo, R. S., Zhou, Y., White, M. L., Frinak, E. K., Jordan, C., Mayne, H. R., Talbot, R., and Sive, B. C.: A comparison of GC-FID and PTR-MS toluene measurements in ambient air under conditions of enhanced monoterpene loading, *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 959–980, <https://doi.org/10.5194/amt-3-959-2010>, 2010.
- Apel, E. C., Riemer, D. D., Hills, A., Baugh, W., Orlando, J., Faloon, I., Tan, D., Brune, W., Lamb, B., Westberg, H., Carroll, M. A., Thornberry, T., and Geron, C.D.: Measurement and interpretation of isoprene fluxes isoprene, methacrolein, and methyl vinyl ketone mixing ratios at the PROPHET site during the 1998 intensive, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 107(3), ACH 7-1, <https://doi.org/10.1029/2000jd000225>, 2002.
- Arlander, D., Brüning, D., Schmidt, U., and Ehhalt, D. H.: The tropospheric distribution of formaldehyde during TROPOZ II, *J. Atmos. Chem.*, 22: 251-268, Retrieved from <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF00696637.pdf>, 1995.

- Arnold, F., Bürger, V., Droste-Fanke, B., Grimm, F., Krieger, A., Schneider, J., and Stilp, T.: Acetone in the upper troposphere and lower stratosphere: Impact on trace gases and aerosols, *Geophysical Research Letters*, 24(23), 3017–3020. <https://doi.org/10.1029/97GL02974>, 1997.
- Ashmore, M. R.: Assessing the future global impacts of ozone on vegetation. *Plant, Cell and Environment*, Vol. 28, pp. 949–964. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2005.01341.x>, 2005.
- Ashworth, K., Bucci, S., Gallimore, P. J., Lee, J., Nelson, B. S., Sanchez-Marroquín, A., Schimpf, M. B., Smith, P. D., Drysdale, W. S., Hopkins, J. R., Lee, J. D., Pitt, J. R., Di Carlo, P., Krejci, R., and McQuaid, J. B.: Megacity and local contributions to regional air pollution: an aircraft case study over London, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 7193–7216, <https://doi.org/10.5194/acp-20-7193-2020>, 2020.
- Atkinson, R.: Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric Environment*, 34(12–14), 2063–2101, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00460-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00460-4), 2000.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., and Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O<sub>x</sub>, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> species, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1461–1738, <https://doi.org/10.5194/acp-4-1461-2004>, 2004.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., ... Troe, J. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics*. In European Geosciences Union (Vol. 6). Retrieved from [www.atmos-chem-phys.net/6/3625/2006/](http://www.atmos-chem-phys.net/6/3625/2006/)
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., Troe, J., and Wallington, T. J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume IV – gas phase reactions of organic halogen species, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4141–4496, <https://doi.org/10.5194/acp-8-4141-2008>, 2008.
- Atkinson, R., and Arey, J.: Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: A review. *Atmospheric Environment*, 37(SUPPL. 2), 197–219. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00391-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00391-1), 2003.
- Atkinson, R., and Lloyd, A. C.: Evaluation of Kinetic and Mechanistic Data for Modeling of Photochemical Smog. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 13(2), 315–444. <https://doi.org/10.1063/1.555710>, 1984.
- Aumont, B., Chervier, F., and Laval, S. (2003). Contribution of HONO sources to the NO<sub>x</sub>/HO<sub>x</sub>/O<sub>3</sub> chemistry in the polluted boundary layer. *Atmospheric Environment*, 37(4), 487–498. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00920-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00920-2).
- Badjagbo, K., Sauv e, S., and Moore, S. (2007). Real-time continuous monitoring methods for airborne VOCs. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 26(9), 931–940. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.07.004>.

- Badol, C., Borbon, A., Locoge, N., Léonardis, T., and Galloo, J. C. (2004). An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: Development, implementation and data analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378(7), 1815–1827. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-2474-0>.
- Baklanov, A., Lawrence, M., Pandis, S., Mahura, A., Finardi, S., Moussiopoulos, N., Beekmann, M., Laj, P., Gomes, L., Jaffrezo, J.-L., Borbon, A., Coll, I., Gros, V., Sciare, J., Kukkonen, J., Galmarini, S., Giorgi, F., Grimmond, S., Esau, I., Stohl, A., Denby, B., Wagner, T., Butler, T., Baltensperger, U., Builtjes, P., van den Hout, D., van der Gon, H. D., Collins, B., Schluenzen, H., Kulmala, M., Zilitinkevich, S., Sokhi, R., Friedrich, R., Theloke, J., Kummer, U., Jalkinen, L., Halenka, T., Wiedensholer, A., Pyle, J., and Rossow, W. B.: MEGAPOLI: concept of multi-scale modelling of megacity impact on air quality and climate, *Adv. Sci. Res.*, 4, 115–120, <https://doi.org/10.5194/asr-4-115-2010>, 2010.
- Baldasano, J. M., Valera, E., and Jiménez, P. (2003). Air quality data from large cities. *Science of the Total Environment*, 307(1–3), 141–165. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00537-5](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00537-5)
- Barletta, B., Meinardi, S., Simpson, I. J., Atlas, E. L., Beyersdorf, A. J., Baker, A. K., Blake, N. J., Yang, M., Midyett, J. R., Novak, B. J., McKeachie, R. J., Fuelberg, H. E., Sachse, G. W., Avery, M. A., Campos, T., Weinheimer, A. J., Rowland, F. S., and Blake, D. R.: Characterization of volatile organic compounds (VOCs) in Asian and north American pollution plumes during INTEX-B: identification of specific Chinese air mass tracers, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5371–5388, <https://doi.org/10.5194/acp-9-5371-2009>, 2009.
- Barret, B., Ricaud, P., Mari, C., Attié, J.-L., Bousserrez, N., Josse, B., Le Flochmoën, E., Livesey, N. J., Massart, S., Peuch, V.-H., Piacentini, A., Sauvage, B., Thouret, V., and Cammas, J.-P.: Transport pathways of CO in the African upper troposphere during the monsoon season: a study based upon the assimilation of spaceborne observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 3231–3246, <https://doi.org/10.5194/acp-8-3231-2008>, 2008.
- Batterman, S., Hatzivasilis, G., and Jia, C.: Concentrations and emissions of gasoline and other vapors from residential vehicle garages, *Atmos. Environ.*, 40, 1828–1844, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231005010812>, 2006.
- Batterman, S., Su, F.C., Li, S., Mukherjee, B., and Jia, C.: Personal exposure to mixtures of volatile organic compounds: modeling and further analysis of the RIOPA Data, *Res. Rep. Health Eff. Inst.*, 181, 3–63, Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25145040>, 2014.
- Baudic, A., Gros, V., Sauvage, S., Locoge, N., Sanchez, O., Sarda-Estève, R., Kalogridis, C., Petit, J.-E., Bonnaire, N., Baisnée, D., Favez, O., Albinet, A., Sciare, J., and Bonsang, B.: Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France), *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 11961–11989, <https://doi.org/10.5194/acp-16-11961-2016>, 2016.

- Bechara, J., Borbon, A., Jambert, C., Colomb, A., and Perros, P. E.: Evidence of the impact of deep convection on reactive Volatile Organic Compounds in the upper tropical troposphere during the AMMA experiment in West Africa, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10321–10334, <https://doi.org/10.5194/acp-10-10321-2010>, 2010.
- Bell, M. L., Peng, R. D., and Dominici, F. (2006). The exposure-response curve for ozone and risk of mortality and the adequacy of current ozone regulations. *Environmental Health Perspectives*, 114(4), 532–536. <https://doi.org/10.1289/ehp.8816>
- Beygi, Z. H., Fischer, H., Harder, H. D., Martinez, M., Sander, R., Williams, J., Brookes, D. M., Monks, P. S., and Lelieveld, J.: Oxidation photochemistry in the Southern Atlantic boundary layer: unexpected deviations of photochemical steady state, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8497–8513, <https://doi.org/10.5194/acp-11-8497-2011>, 2011.
- Biesenthal, T. A., and Shepson, P. B. (1997). Observations of anthropogenic inputs of the isoprene oxidation products methyl vinyl ketone and methacrolein to the atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 24(11), 1375–1378. <https://doi.org/10.1029/97GL01337>
- Blifford, I. H., and Meeker, G. O. (1967). A factor analysis model of large scale pollution. *Atmospheric Environment* (1967), 1(2), 147–157. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(67\)90042-X](https://doi.org/10.1016/0004-6981(67)90042-X)
- Bon, D. M., Ulbrich, I. M., de Gouw, J. A., Warneke, C., Kuster, W. C., Alexander, M. L., Baker, A., Beyersdorf, A. J., Blake, D., Fall, R., Jimenez, J. L., Herndon, S. C., Huey, L. G., Knighton, W. B., Ortega, J., Springston, S., and Vargas, O.: Measurements of volatile organic compounds at a suburban ground site (T1) in Mexico City during the MILAGRO 2006 campaign: measurement comparison, emission ratios, and source attribution, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2399–2421, <https://doi.org/10.5194/acp-11-2399-2011>, 2011.
- Borbon, A., Locoge, N., Veillerot, M., Galloo, J. C., and Guillermo, R.: Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere: Overview of the main sources, *Sci. Total Environ.*, 292, 177–191, [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)01106-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01106-8), 2002.
- Borbon, A., Fontaine, H., Locoge, N., Veillerot, M., and Galloo, J. C. (2003). Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air. Part II: source apportionment. *Atmospheric Environment*, 37(29), 4065–4076.
- Borbon, A., Gilman, J. B., Kuster, W. C., Grand, N., Chevaillier, S., Colomb, A., Dolgorouky, C., Gros, V., Lopez, M., Sarda-Estevé, R., Holloway, J., Stutz, J., Petetin, H., McKeen, S., Beekmann, M., Warneke, C., Parrish, D. D., and de Gouw, J. A.: Emission ratios of anthropogenic volatile organic compounds in northern mid-latitude megacities: Observations versus emission inventories in Los Angeles and Paris, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118, 2041–2057, <https://doi.org/10.1002/jgrd.50059>, 2013.
- Borbon, A., Ruiz, M., Bechara, J., Aumont, B., Chong, M., Huntrieser, H., Mari, C., Reeves, C. E., Scialom, G., Hamburger, T., Stark, H., Afif, C., Jambert, C., Mills, G., Schlager, H. and Perros, P. E.: Transport and chemistry of formaldehyde by mesoscale

- convective systems in West Africa during AMMA 2006, *J. Geophys. Res.*, 117(12), 12301. <https://doi.org/10.1029/2011JD017121>, 2012.
- Borbon, A., Boynard, A., Salameh, T., Baudic, A., Gros, V., Gauduin, J., Perrussel, O., and Pallares, C.: Is Traffic Still an Important Emitter of Monoaromatic Organic Compounds in European Urban Areas?, *Environ. Sci. Technol.*, 52, 513–521. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01408>, 2018.
- Bon, D. M., Ulbrich, I. M., de Gouw, J. A., Warneke, C., Kuster, W. C., Alexander, M. L., Baker, A., Beyersdorf, A. J., Blake, D., Fall, R., Jimenez, J. L., Herndon, S. C., Huey, L. G., Knighton, W. B., Ortega, J., Springston, S., and Vargas, O.: Measurements of volatile organic compounds at a suburban ground site (T1) in Mexico City during the MILAGRO 2006 campaign: measurement comparison, emission ratios, and source attribution, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2399–2421, <https://doi.org/10.5194/acp-11-2399-2011>, 2011.
- Bozkurt, Z., Özden, Ö., Dö, T., Artun, G., and Gaga, E. O.: Atmospheric concentrations of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, ozone and VOCs in Düzce, Turkey using passive air samplers : Sources, spatial and seasonal variations and health risk estimation, *APR*, 1146–1156, <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.05.001>, 2018.
- Brioude, J., Arnold, D., Stohl, A., Cassiani, M., Morton, D., Seibert, P., Angevine, W., Evan, S., Dingwell, A., Fast, J. D., Easter, R. C., Pisso, I., Burkhardt, J., and Wotawa, G.: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART-WRF version 3.1, *Geosci. Model Dev.*, 6, 1889–1904, <https://doi.org/10.5194/gmd-6-1889-2013>, 2013
- Brito, J., Freney, E., Dominutti, P., Borbon, A., Haslett, S. L., Batenburg, A. M., Colomb, A., Dupuy, R., Denjean, C., Burnet, F., Bourriane, T., Deroubaix, A., Sellegri, K., Borrmann, S., Coe, H., Flamant, C., Knippertz, P., and Schwarzenboeck, A.: Assessing the role of anthropogenic and biogenic sources on PM<sub>1</sub> over southern West Africa using aircraft measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 757–772, <https://doi.org/10.5194/acp-18-757-2018>, 2018.
- Brocco, D., Fratarcangeli, R., Lepore, L., Petricca, M., and Ventrone, I.: Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome, *Atmos. Environ*, 31, 557–566, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(96\)00226-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00226-9), 1997.
- Broadgate, W. J., Liss, P. S., and Penkett, S. A. (1997). Seasonal emissions of isoprene and other reactive hydrocarbon gases from the ocean. *Geophysical Research Letters*, 24(21), 2675–2678. <https://doi.org/10.1029/97GL02736>
- Brown, S. G., Frankel, A., and Hafner, H. R.: Source apportionment of VOCs in the Los Angeles area using positive matrix factorization, *Atmos. Environ*, 41, 227–237, <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2006.08.021>, 2007.
- Butler, T. M., Lawrence, M. G., Gurjar, B. R., Van Aardenne, J., Schultz, M., and Lelieveld, J. (2008). The representation of emissions from megacities in global emission inventories. *Atmospheric Environment*, 42(4), 703–719.

- Buzcu, B., and Fraser, M. P.: Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX, *Atmos. Environ.*, 40, 2385–2400, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.12.020>, 2006
- Cain, M., Methven, J., and Highwood, E. J.: Quantification of chemical and physical processes influencing ozone during long-range transport using a trajectory ensemble, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 7015–7039, <https://doi.org/10.5194/acp-12-7015-2012>, 2012.
- Calfapietra, C., Fares, S., Manes, F., Morani, A., Sgrigna, G., and Loreto, F. (2013). Role of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC) emitted by urban trees on ozone concentration in cities: A review. *Environmental Pollution*, 183, 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.012>
- Camredon, M., and Aumont, B. (2007). i - L’ozone troposphérique: production/consommation et régimes chimiques. *Pollution Atmosphérique*, (193), 51–60. <https://doi.org/10.4267/pollution-atmospherique.1404>
- Cantrell, C. A., Shetter, R. E., Calvert, J. G., Parrish, D. D., Fehsenfeld, F. C., Goldan, P. D., Kuster, W., Williams, E.J., Westberg, H.H., Allwine, G., and Martin, R. (1993). Peroxy Radicals As Measured in ROSE and Estimated From Photostationary State deviations. *Journal of Geophysical Research*, 92 (D10), 18355-18366. <https://doi.org/10.1029/93JD01794>.
- Cantrell, Christopher A., Shetter, R. E., Calvert, J. G., Eisele, F. L., Williams, E., Baumann, K., Brune, W. H., Stevens, P. S., and Mather, J. H. (1997). Peroxy radicals from photostationary state deviations and steady state calculations during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment at Idaho Hill, Colorado, 1993. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 102(5), 6369–6378. <https://doi.org/10.1029/96jd01703>.
- Carpenter, L. J., Clemitshaw, K. C., Burgess, R. A., Penkett, S. A., Cape, J. N., and Mcfadyen, G. G. (1998). Investigation and evaluation of the NO<sub>x</sub>/O<sub>3</sub> photochemical steady state. *Atmospheric Environment*, 32(19), 3353–3365. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00416-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00416-0).
- Carlsaw, N. (1999). Modeling OH, HO<sub>2</sub>, and RO<sub>2</sub> radicals in the marine boundary layer 1. Model construction and comparison with field measurements. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 104(D23), 30241–30255. <https://doi.org/10.1029/1999JD900783>.
- Carter, W. P. L. (2008). REACTIVITY ESTIMATES FOR SELECTED CONSUMER PRODUCT COMPOUNDS. In Citeseer. Retrieved from <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.470.5609&rep=rep1&type=pdf>
- CITEPA: Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France, Format SECTEN, Avril 2015, 2015.
- Civan, M. Y., Elbir, T., Seyfioglu, R., Kuntasal, Ö. O., Bayram, A., Dogan, G., Yurdakul, S., Andiç, O., Müezzinoğlu, A., Sofuoğlu, S. C., Pekey, H., Pekey, B., Bozlaker, A.,

- Odabasi, M., and Tuncel, G.: Spatial and temporal variations in atmospheric VOCs , NO<sub>2</sub> , SO<sub>2</sub> , and O<sub>3</sub> concentrations at a heavily industrialized region in Western Turkey , and assessment of the carcinogenic risk levels of benzene, *Atmos. Environ.*, 103, 102–113, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.031>, 2015.
- Chameides, W. L., and Davis, D. D. (1980). Iodine: Its possible role in tropospheric photochemistry. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 85(C12), 7383–7398. <https://doi.org/10.1029/jc085ic12p07383>.
- Chameides, W., Lindsay, R., and Science, J. R.-. (1988). The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study. *Science.Sciencemag.Org*. Retrieved from <https://science.sciencemag.org/content/241/4872/1473.abstract>
- Chang, K. L., Petropavlovskikh, I., Cooper, O. R., Schultz, M. G., and Wang, T. (2017). Regional trend analysis of surface ozone observations from monitoring networks in eastern North America, Europe and East Asia. *Elementa*, 5. <https://doi.org/10.1525/elementa.243>.
- Chate, D. M., Ghude, S. D., Beig, G., Mahajan, A. S., Jena, C., Srinivas, R., Dahiya, A., Kumar, N. (2014). Deviations from the O<sub>3</sub>-NO-NO<sub>2</sub> photo-stationary state in Delhi, India. *Atmospheric Environment*, 96, 353–358. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.07.054>.
- Cheng, N., Chen, Z., Sun, F., Sun, R., Dong, X., Xie, X., and Xu, C. (2018). Ground ozone concentrations over Beijing from 2004 to 2015: Variation patterns, indicative precursors and effects of emission-reduction. *Environmental Pollution*, 237, 262–274. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.05>.
- Cholakian, A., Beekmann, M., Colette, A., Coll, I., Siour, G., Sciare, J., Marchand, N., Couvidat, F., Pey, J., Gros, V., Sauvage, S., Michoud, V., Sellegri, K., Colomb, A., Sartelet, K., Langley DeWitt, H., Elser, M., Prévot, A. S. H., Szidat, S., and Dulac, F.: Simulation of fine organic aerosols in the western Mediterranean area during the ChArMEx 2013 summer campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 7287–7312, <https://doi.org/10.5194/acp-18-7287-2018>, 2018.
- Chou, C. C. K., Tsai, C. Y., Shiu, C. J., Liu, S. C., and Zhu, T. (2009). Measurement of NO<sub>y</sub> during campaign of air quality research in Beijing 2006 (CAREBeijing-2006): Implications for the ozone production efficiency of NO<sub>x</sub>. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 114(1), 1–14. <https://doi.org/10.1029/2008JD010446>.
- Chou, C., Tsai, C., Chang, C., Lin, P., Liu, S., and Zhu, T., (2011). Photochemical production of ozone in Beijing during the 2008 Olympic Games. *Researchgate.Net*. <https://doi.org/10.5194/acpd-11-16553-2011>.
- Coll, I., Pinceloup, S., Perros, P. E., Laverdet, G., and Le Bras, G. (2005). 3D analysis of high ozone production rates observed during the ESCOMPTE campaign. *Atmospheric Research*, 74(1–4), 477–505. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2004.06.008>.

- Coll, I., Rousseau, C., Barletta, B., Meinardi, S., and Blake, D. R. (2010). Evaluation of an urban NMHC emission inventory by measurements and impact on CTM results. *Atmospheric Environment*, 44(31), 3843–3855. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.05.042>.
- Collivignarelli, M. C., Abbà, A., Bertanza, G., Pedrazzani, R., Ricciardi, P., and Carnevale Miino, M. (2020). Lockdown for CoViD-2019 in Milan: What are the effects on air quality? *Science of the Total Environment*, 732, 139280. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139280>.
- Colomb, A., Williams, J., Crowley, J., Gros, V., Hofmann, R., Salisbury, G., Klüpfel, T., Kormann, R., Stickler, A., Forster, C. and Lelieveld, J.: Airborne Measurements of Trace Organic Species in the Upper Troposphere Over Europe: the Impact of Deep Convection, *Environ. Chem.*, 3(4), 244–259, 2006.
- Cooper, O. R., Gao, R. S., Tarasick, D., Leblanc, T., and Sweeney, C. (2012). Long-term ozone trends at rural ozone monitoring sites across the United States, 1990-2010. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 117(22). <https://doi.org/10.1029/2012JD018261>
- Council, National Research (1992). Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution. National Academies Press
- Crawford, J., Davis, D., Chen, G., Bradshaw, J., Sandholm, S., Gregory, G., Sachse, G., Anderson, B., Collins, J., Blake, D., Singh, H., Heikes, B., Talbot, R., Rodriguez, J. (1996). Photostationary state analysis of the NO<sub>2</sub>-NO system based on airborne observations from the western and central North Pacific. *Journal of Geophysical Research*, 101(D1), 2053–2072.
- Crippa, M., Guizzardi, D., Muntean, M., Schaaf, E., Dentener, F., van Aardenne, J. A., Monni, S., Doering, U., Olivier, J. G. J., Pagliari, V., and Janssens-Maenhout, G.: Gridded emissions of air pollutants for the period 1970–2012 within EDGAR v4.3.2, *Earth Syst. Sci. Data*, 10, 1987-2013, <https://doi.org/10.5194/essd-10-1987-2018>, 2018.
- Davis, D. D., Chen, G., Chameides, W., Bradshaw, J., Sandholm, S., Rodgers, M., Schendal, J., Madronich, S., Sachse, G., Gregory, G., Anderson, B., Barrick, J., Shipham, M., Collins, J., Wade, L.(1993). A photostationary state analysis of the NO<sub>2</sub>-NO system based on airborne observations from the subtropical/tropical North and South Atlantic . *Journal of Geophysical Research*, 98(D12), 23501. <https://doi.org/10.1029/93jd02412>
- Davis, Z. Y. W., Baray, S., McLinden, C. A., Khanbabakhani, A., Fujs, W., Csukat, C., Debosz, J., and McLaren, R.: Estimation of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> emissions from Sarnia, Ontario, using a mobile MAX-DOAS (Multi-AXis Differential Optical Absorption Spectroscopy) and a NO<sub>x</sub> analyzer, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 13871–13889, <https://doi.org/10.5194/acp-19-13871-2019>, 2019.

- de Gouw, J. A., Cooper, O. R., Warneke, C., Hudson, P. K., Fehsenfeld, F. C., Holloway, J. S., Hübler, G., Nicks, Jr K., Nowak, J. B., Parrish, D. D., Ryerson, T. B., Atlas, E. L., Donnelly, S. G., Schauffler, S. M., Stroud, V., Johnson, K., Carmichael, G. R., and Streets, D. G. (2004). Chemical composition of air masses transported from Asia to the U.S. West Coast during ITCT 2K2: Fossil fuel combustion versus biomass-burning signatures. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D23), 1–15. <https://doi.org/10.1029/2003JD004202>.
- de Gouw, J. A., Middlebrook, A. M., Warneke, C., Goldan, P. D., Kuster, W. C., Roberts, J. M., Fehsenfeld, F. C., Worsnop, D. R., Canagaratna, M. R., Pszenny, A. A. P., Keene, W. C., Marchewka, M., Bertman, S. B., and Bates, T. S.: Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002, *J. Geophys. Res.*, 110, D16305, <https://doi.org/10.1029/2004JD005623>, 2005.
- De Gouw, J., and Warneke, C. (2007). Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*, Vol. 26, pp. 223–257. <https://doi.org/10.1002/mas.20119>
- de Gouw, J. A., Gilman, J. B., Kim, S. W., Lerner, B. M., Isaacman-VanWertz, G., McDonald, B. C., Alvarez, S. L., Dusanter, S., Stutz, J., Graus, M., Griffith, S. M., Kuster, W. C., Lefer, B. L., Rappenglück, B., Roberts, J. M., Stevens, P. S., Thalman, R., Veres, P. R., Volkamer, R., Warneke, C., Washenfelder, R. A., and Young, C. J.: Chemistry of Volatile Organic Compounds in the Los Angeles basin: Nighttime Removal of Alkenes and Determination of Emission Ratios, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 122, 11,843–11,861, <https://doi.org/10.1002/2017JD027459>, 2017.
- de Gouw, J. A., Gilman, J. B., Kim, S. W., Lerner, B. M., Isaacman-VanWertz, G., McDonald, B. C., Alvarez, S. L., Dusanter, S., Stutz, J., Graus, M., Griffith, S. M., Kuster, W. C., Lefer, B. L., Rappenglück, B., Roberts, J. M., Stevens, P. S., Thalman, R., Veres, P. R., Volkamer, R., Warneke, C., Washenfelder, R. A. and Young, C. J.: Chemistry of Volatile Organic Compounds in the Los Angeles Basin: Formation of Oxygenated Compounds and Determination of Emission Ratios, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 123, 2298–2319, <https://doi.org/10.1002/2017JD027976>, 2018.
- de Reus, M., Fischer, H., Arnold, F., de Gouw, J., Holzinger, R., Warneke, C., and Williams, J.: On the relationship between acetone and carbon monoxide in different air masses, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1709–1723, <https://doi.org/10.5194/acp-3-1709-2003>, 2003.
- Debevec, C., Sauvage, S., Gros, V., Sciare, J., Pikridas, M., Stavroulas, I., Salameh, T., Leonardis, T., Gaudion, V., Depelchin, L., Fronval, I., Sarda-Esteve, R., Baisnée, D., Bonsang, B., Savvides, C., Vrekoussis, M., and Locoge, N.: Origin and variability in volatile organic compounds observed at an Eastern Mediterranean background site (Cyprus), *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 11355–11388, <https://doi.org/10.5194/acp-17-11355-2017>, 2017.
- Debevec, C., Sauvage, S., Gros, V., Sellegri, K., Sciare, J., Pikridas, M., Stavroulas, I., Leonardis, T., Gaudion, V., Depelchin, L., Fronval, I., Sarda-Esteve, R., Baisnée, D., Bonsang, B., Savvides, C., Vrekoussis, M., and Locoge, N.: Driving parameters of

- biogenic volatile organic compounds and consequences on new particle formation observed at an eastern Mediterranean background site, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 14297–14325, <https://doi.org/10.5194/acp-18-14297-2018>, 2018.
- Debevec, C., Sauvage, S., Gros, V., Salameh, T., Sciare, J., Dulac, F., and Locoge, N.: Seasonal variation and origins of volatile organic compounds observed during 2 years at a western Mediterranean remote background site (Ersa, Cape Corsica), *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 1449–1484, <https://doi.org/10.5194/acp-21-1449-2021>, 2021.
- Deguillaume, L., Beekmann, M., and Derognat, C. (2008). Uncertainty evaluation of ozone production and its sensitivity to emission changes over the Ile-de-France region during summer periods. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 113(2). <https://doi.org/10.1029/2007JD009081>
- Delmas, R., and Mégie, G. (2015). *Physique et chimie de l'atmosphère: 2e édition*. Belin
- Demir, S., Saral, A., Işik, D., Akyildiz, A., Levent Kuzu, S., Mert, S., Demir, G., and Goncaloğlu, B. I.: Characterization of ambient volatile organic compounds and their diurnal variations in Istanbul, Turkey, *FRESEN. ENVIRON. BULL.*, 20, 2951–2958, 2011.
- Denjean, C., Bourrienne, T., Burnet, F., Mallet, M., Maury, N., Colomb, A., Dominutti, P., Brito, J., Dupuy, R., Sellegri, K., Schwarzenboeck, A., Flamant, C., and Knippertz, P.: Overview of aerosol optical properties over southern West Africa from DACCIIWA aircraft measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 4735–4756, <https://doi.org/10.5194/acp-20-4735-2020>, 2020.
- Derwent, Richard G., Jenkin, M. E., Saunders, S. M., and Pilling, M. J. (1998). Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism. *Atmospheric Environment*, 32(14–15), 2429–2441. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00053-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00053-3)
- Derwent, R. G., Davies, T. J., Delaney, M., Dollard, G. J., Field, R. A., Dumitrean, P., Nason, B., Jones, M. R., and Pepler, S. A. (2000). Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C2-C8 hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. *Atmospheric Environment*, 34(2), 297–312. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00203-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00203-4)
- Derwent, Richard G., Jenkin, M. E., Pilling, M. J., Carter, W. P. L., and Kaduwela, A. (2010). Reactivity scales as comparative tools for chemical mechanisms. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 60(8), 914–924. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.60.8.914>
- Derwent, Richard G., Jenkin, M. E., Utembe, S. R., Shallcross, D. E., Murrells, T. P., and Passant, N. R. (2010). Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds. *Science of The Total Environment*, 408(16), 3374–3381. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.04.013>
- Derwent, Richard G., Witham, C. S., Utembe, S. R., Jenkin, M. E., and Passant, N. R. (2010). Ozone in Central England: the impact of 20 years of precursor emission

- controls in Europe. *Environmental Science and Policy*, 13(3), 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2010.02.001>
- Detournay, A., Sauvage, S., Locoge, N., Gaudion, V., Leonardis, T., Fronval, I., Kaluzny, P., and Galloo, J.-C.: Development of a sampling method for the simultaneous monitoring of straight-chain alkanes, straight-chain saturated carbonyl compounds and monoterpenes in remote areas, *J. Environ. Monit.*, 13, 983–990, <https://doi.org/10.1039/c0em00354a>, 2011
- Di Biagio, C., Doppler, L., Gaimoz, C., Grand, N., Ancellet, G., Raut, J.-C., Beekmann, M., Borbon, A., Sartelet, K., Attié, J.-L., Ravetta, F., and Formenti, P.: Continental pollution in the western Mediterranean basin: vertical profiles of aerosol and trace gases measured over the sea during TRAQA 2012 and SAFMED 2013, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 9611–9630, <https://doi.org/10.5194/acp-15-9611-2015>, 2015.
- Dolgorouky, C., Gros, V., Sarda-Esteve, R., Sinha, V., Williams, J., Marchand, N., Sauvage, S., Poulain, L., Sciare, J., and Bonsang, B.: Total OH reactivity measurements in Paris during the 2010 MEGAPOLI winter campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 9593–9612, <https://doi.org/10.5194/acp-12-9593-2012>, 2012
- Dolgorouky, C., Gros, V., Lopez, M., Sarda-Esteve, R., Holloway, J., Stutz, J., Petetin, H., McKeen, S., Beekmann, M., Warneke, C., Parrish, D. D., and de Gouw, J. A.: Emission ratios of anthropogenic volatile organic compounds in northern mid-latitude megacities: Observations versus emission inventories in Los Angeles and Paris, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118, 2041–2057, <https://doi.org/10.1002/jgrd.50059>, 2013
- Dominutti, P. A., Nogueira, T., Borbon, A., Andrade, M. de F., and Fornaro, A.: One-year of NMHCs hourly observations in São Paulo megacity: meteorological and traffic emissions effects in a large ethanol burning context, *Atmos. Environ.*, 142, 371–382, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.008>, 2016.
- Dominutti, P., Keita, S., Bahino, J., Colomb, A., Lioussé, C., Yoboué, V., Galy-Lacaux, C., Morris, E., Bouvier, L., Sauvage, S., and Borbon, A.: Anthropogenic VOCs in Abidjan, southern West Africa: from source quantification to atmospheric impacts, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 11721–11741, <https://doi.org/10.5194/acp-19-11721-2019>, 2019.
- Drummond et al.. "MOPITT, Atmospheric Pollution, and Me: A Personal Story". Canadian Meteorological and Oceanographic Society. Retrieved August 1, 2018
- Duffy, B. L., Nelson, P. F., Ye, Y., and Weeks, I. A. (1999). Speciated hydrocarbon profiles and calculated reactivities of exhaust and evaporative emissions from 82 in-use light-duty Australian vehicles. *Atmospheric environment*, 33(2), 291-307
- Dulac, F. (2014). An overview of the Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment (ChArMEx ). EGU General Assembly, 16(iii), 11441. Retrieved from <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2014EGUGA.1611441D/abstract>
- Dumanoglu, Y., Kara, M., Altioek, H., Odabasi, M., Elbir, T., and Bayram, A.: Spatial and seasonal variation and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs)

- in a heavily industrialized region, *Atmos. Environ.*, 98, 168–178, <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2014.08.048>, 2014
- Durmusoglu, E., Taspinar, F., and Karademir, A. (2010). Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1–3), 870–877. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.117>
- Dusanter, S., Vimal, D., Stevens, P. S., Volkamer, R., and Molina, L. T. (2009). Measurements of OH and HO<sub>2</sub> concentrations during the MCMA-2006 field campaign - Part 1: deployment of the indiana university laser-induced fluorescence instrument. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(5), 1665–1685. <https://doi.org/10.5194/acp-9-1665-2009>
- Dutta, C., Som, D., Chatterjee, A., Mukherjee, A. K., Jana, T. K., and Sen, S. (2009). Mixing ratios of carbonyls and BTEX in ambient air of Kolkata, India and their associated health risk. *Environmental Monitoring and Assessment*, 148(1–4), 97–107. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-0142-0>
- Elbir, T., Cetin, B., Cetin, E., Bayram, A., and Odabasi, M.: Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) and Their Sources in the Air of Izmir, Turkey, *Environ. Monit. Assess.*, 133, 149–160, <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9568-z>, 2007.
- Elshorbany, Y. F., Kleffmann, J., Kurtenbach, R., Rubio, M., Lissi, E., Villena, G., Gramsch, E., Rickard, R., Pilling, M. J., and Wiesen, P. (2009). Summertime photochemical ozone formation in Santiago, Chile. *Atmospheric Environment*, 43(40), 6398–6407. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.047>
- Emmerson, K. M., Carslaw, N., Carpenter, L. J., Heard, D. E., Lee, J. D., and Pilling, M. J. (2005). Urban Atmospheric Chemistry During the PUMA Campaign 1: Comparison of Modelled OH and HO<sub>2</sub> Concentrations with Measurements. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 52(2), 143–164. <https://doi.org/10.1007/s10874-005-1322-3>
- Fehsenfeld, F., Calvert, J., Fall, R., Goldan, P., Guenther, A. B., Hewitt, C. N., Lamb, B., Liu, Shaw., Trainer, M., Westberg, H., and Zimmerman, P. (1992). Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. *Global Biogeochemical Cycles*, 6(4), 389–430. <https://doi.org/10.1029/92GB02125>
- Ferm, M., De Santis, F., and Varotsos, C.: Nitric acid measurements in connection with corrosion studies, *Atmos. Environ.*, 39, 6664–6672, <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2005.07.044>, 2005.
- Filella, I., and Peñuelas, J.: Daily, weekly, and seasonal time courses of VOC concentrations in a semi-urban area near Barcelona, *Atmos. Environ.*, 40, 7752–7769, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.08.002>, 2006.
- Filges, A., Gerbig, C., Chen, H., Franke, H., Klaus, C., Jordan, A., and Annette Filges, B. (2015). The IAGOS-core greenhouse gas package: a measurement system for continuous airborne observations of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O and CO The IAGOS-core greenhouse gas package: a measurement system for continuous airborne observations of CO<sub>2</sub> The IAGOS-core greenhouse gas package: a measurement system for

- continuous airborne observations of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O and CO. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 67(1), 27989. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v67.2798>
- Finlayson-Pitts, B. J., and Pitts, J. N.: Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere Theory, Experiments, and Applications, Academic Press, available at: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780122570605>, 2000.
- Fiscus, E. L., Booker, F. L., and Burkey, K. O. (2005). Crop responses to ozone: Uptake, modes of action, carbon assimilation and partitioning. *Plant, Cell and Environment*, Vol. 28, pp. 997–1011. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2005.01349.x>
- Flamant, C., Knippertz, P., Fink, A. H., Akpo, A., Brooks, B., Chiu, C. J., Coe, H., Danuor, S., Evans, M., Jegede, O., Kalthoff, N., Konaré, A., Lioussé, C., Lohou, F., Mari, C., Schlager, H., Schwarzenboeck, A., Adler, B., Amekudzi, L., Aryee, J., Ayoola, M., Batenburg, A. M., Bessardon, G., Borrmann, S., Brito, J., Bower, K., Burnet, F., Catoire, V., Colomb, A., Denjean, C., Fosu-Amankwah, K., Hill, P. G., Lee, J., Lathon, M., Maranan, M., Marsham, J., Meynadier, R., Ngamini, J. B., Rosenberg, P., Sauer, D., Smith, V., Stratmann, G., Taylor, J. W., Voigt, C. (2018). The dynamics-aerosol-chemistry-cloud interactions in West Africa field campaign overview and research highlights. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 99(1), 83–104. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-16-0256.1>
- Fleming, Z. L., Doherty, R. M., Von Schneidmesser, E., Malley, C. S., Cooper, O. R., Pinto, J. P., Colette, A., Xu, X., Simpson, D., Schultz, M. G., Lefohn, A. S., Hamad, S., Moolla, R., Solberg, S., and Feng, Z. (2018). Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day ozone distribution and trends relevant to human health. *Elementa*, 6. <https://doi.org/10.1525/elementa.273>
- Fontelle, J. P. (2005). Methodes De Quantification Des Emissions dans l'air. Ed. Techniques Ingénieur.
- Fowler, D., Flechard, C., Cape, J. N., Storeton-West, R. L., and Coyle, M. (2001). Measurements of ozone deposition to vegetation quantifying the flux, the stomatal and non-stomatal components. *Water, Air, and Soil Pollution*, 130(1–4), 63–74. <https://doi.org/10.1023/A:1012243317471>
- François, S., Grondin, E., Fayet, S., and Ponche, J. L. (2005). The establishment of the atmospheric emission inventories of the ESCOMPTE program. *Atmospheric Research*, 74(1–4), 5–35. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2004.10.002>
- Freney, E. J., Sellegri, K., Canonaco, F., Colomb, A., Borbon, A., Michoud, V., Doussin, J.-F., Crumeyrolle, S., Amarouche, N., Pichon, J.-M., Bourianne, T., Gomes, L., Prevot, A. S. H., Beekmann, M., and Schwarzenböeck, A.: Characterizing the impact of urban emissions on regional aerosol particles: airborne measurements during the MEGAPOLI experiment, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 1397–1412, <https://doi.org/10.5194/acp-14-1397-2014>, 2014.
- Freney, E., Sellegri, K., Chrit, M., Adachi, K., Brito, J., Waked, A., Borbon, A., Colomb, A., Dupuy, R., Pichon, J.-M., Bouvier, L., Delon, C., Jambert, C., Durand, P., Bourianne,

- T., Gaimoz, C., Triquet, S., Féron, A., Beekmann, M., Dulac, F., and Sartelet, K.: Aerosol composition and the contribution of SOA formation over Mediterranean forests, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 7041–7056, <https://doi.org/10.5194/acp-18-7041-2018>, 2018.
- Fried, A., Wang, Y., Cantrell, C., Wert, B., Walega, J., Ridley, B., Atlas, E., Shetter, R., Lefer, B., Coffey, M. T., Hannigan, J., Blake, D., Blake, N., Meinardi, S., Talbot, B., Dibb, J., Scheuer, E., Wingenter, O., Snow, J., Heikes, B., and Ehhalt, D. (2003). Tunable diode laser measurements of formaldehyde during the TOPSe 2000 study: Distributions, trends, and model comparisons. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(4). <https://doi.org/10.1029/2002jd002208>
- Frost, G. J., Trainer, M., Allwine, G., Buhr, M. P., Calvert, J. G., Cantrell, C. A., Fehsenfeld, F. C., Goldan, P. D., Herwehe, J., Hübler, G., Kuster, W. C., Martin, R., McMillen, R. T., Montzka, S. A., Norton, R. B., Parrish, D. D., Ridley, B. A., Shetter, R. E., Walega, J. G., Watkins, B. A., Westberg, H. H., and Williams, E. J. (1998). Photochemical ozone production in the rural southeastern United States during the 1990 Rural Oxidants in the Southern Environment (ROSE) program. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 103(D17), 22491–22508. <https://doi.org/10.1029/98JD00881>
- Frost, G. J., Fried, A., Lee, Y. N., Wert, B., Henry, B., Drummond, J. R., Evans, M. J., Fehsenfeld, F. C., Goldan, P. D., Holloway, J. S., Hubler, G., Jobson, B.T., Knapp, K., Kuster, W.C., Roberts, J., Rudolph, J., Ryerson, T.B., Stohl, A., Stroud, C., Sueper, D.T., Trainer, M., and Williams, J. (2002). Comparisons of box model calculations and measurements of formaldehyde from the 1997 North Atlantic Regional Experiment. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 107(13). <https://doi.org/10.1029/2001JD000896>
- Fuentes, J. D., Lerdau, M., Atkinson, R., Baldocchi, D., Bottenheim, J. W., Ciccioli, P., Lamb, B., Geron, C., Gu, L., Guenther, A., Sharkey, T.D., and Stockwell, W.: Biogenic Hydrocarbons in the Atmospheric Boundary Layer: A Review. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 81, 1537–1575, [https://doi.org/10.1175/1520-0477\(2000\)081<1537:BHITAB>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0477(2000)081<1537:BHITAB>2.3.CO;2), 2000.
- Fujita, E. M., Watson, J. G., Chow, J. C., and Magliano, K. L. (1995). Receptor model and emissions inventory source apportionments of nonmethane organic gases in California's San Joaquin valley and San Francisco bay area. *Atmospheric Environment*, 29(21), 3019–3035. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00122-F](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00122-F)
- Fulle, D., Hamann, H. F., Hippler, H., and Troe, J.: *J. Chem. Phys.* 108, 5391, 1998.
- Fuzzi, S., Andreae, M. O., Huebert, B. J., Kulmala, M., Bond, T. C., Boy, M., Doherty, S. J., Guenther, A., Kanakidou, M., Kawamura, K., Kerminen, V.M., Lohmann, U., Russell, L. M., and Pöschl, U.: Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2017–2038, <https://doi.org/10.5194/acp-6-2017-2006>, 2006.

- Gaimoz, C., Sauvage, S., Gros, V., Herrmann, F., Williams, J., Locoge, N., Perrusel, O., Bonsang, B., d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., and Sciare, J.: Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part II: source apportionment using positive matrix factorization, *Environ. Chem.*, 8, 91, <https://doi.org/10.1071/EN10067>, 2011.
- Gaudel, A., Cooper, O. R., Ancellet, G., Barret, B., Boynard, A., Burrows, J. P., Clerbaux, C., Coheur, P. F., Cuesta, J., Cuevas, E., Doniki, S., Dufour, G., Ebojje, F., Foret, G., Garcia, O., Granados-Muñoz, M. J., Hannigan, J. W., Hase, F., Hassler, B., Huang, G., Hurtmans, D., Jaffe, D., Jones, N., Kalabokas, P., Kerridge, B., Kulawik, S., Latter, B., Leblanc, T., Le Flochmoën, E., Lin, W., Liu, J., Liu, X., Mahieu, E., McClure-Begley, A., Neu, J. L., Osman, M., Palm, M., Petetin, H., Petropavlovskikh, I., Querel, R., Rahpoe, N., Rozanov, A., Schultz, M. G., Schwab, J., Siddans, R., Smale, D., Steinbacher, M., Tanimoto, H., Tarasick, D. W., Thouret, V., Thompson, A. M., Trickl, T., Weatherhead, E., Wespes, C., Worden, H. M., Vigouroux, C., Xu, X., Zeng, G. and Ziemke, J. (2018). Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day distribution and trends of tropospheric ozone relevant to climate and global atmospheric chemistry model evaluation. *Elementa*, 6. <https://doi.org/10.1525/elementa.291>
- Ge, B. Z., Xu, X. B., Lin, W. L., Li, J., and Wang, Z. F. (2012). Impact of the regional transport of urban Beijing pollutants on downwind areas in summer: ozone production efficiency analysis. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 64(1), 17348. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v64i0.17348>
- Ge, B., Sun, Y., Liu, Y., Dong, H., Ji, D., Jiang, Q., Li, J., and Wang, Z. (2013). Nitrogen dioxide measurement by cavity attenuated phase shift spectroscopy (CAPS) and implications in ozone production efficiency and nitrate formation in Beijing, China. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(16), 9499–9509. <https://doi.org/10.1002/jgrd.50757>
- Geiger, H., Kleffmann, J., and Wiesen, P. (2002). Smog chamber studies on the influence of diesel exhaust on photosmog formation. *Atmospheric Environment - ATMOS ENVIRON.* 36. 1737-1747. [10.1016/S1352-2310\(02\)00175-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00175-9).
- Gelencsér, A., Siszler, K., and Hlavay, J.: Toluene-benzene concentration ratio as a tool for characterizing the distance from vehicular emission sources, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2869–2872. <https://doi.org/10.1021/es970004c>, 1997.
- Geron, C., Guenther, A., Sharkey, T., and Arnts, R. R.: Temporal variability in basal isoprene emission factor, *Tree Physiology*, 20, 799–805, <https://doi.org/10.1093/treephys/20.12.799>, 2000.
- Gettelman, A., Holton, J. R., and Rosenlof, K. H. (1997). Mass fluxes of O<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in the lower stratosphere calculated from observational data. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102(D15), 19149–19159. <https://doi.org/10.1029/97JD01014>

- Giorgi, F. (2006). Climate change hot-spots. *Geophysical Research Letters*, 33(8). <https://doi.org/10.1029/2006GL025734>
- Goldan, P. D., Kuster, W. C., Fehsenfeld, F. C., and Montzka, S. A. (1995). Hydrocarbon measurements in the southeastern United States: the Rural Oxidants in the Southern Environment (ROSE) Program 1990. *Journal of Geophysical Research*, 100(D12). <https://doi.org/10.1029/95jd02607>
- Goldberg, D. L., Anenberg, S. C., Griffin, D., McLinden, C. A., Lu, Z., and Streets, D. G. (2020). Disentangling the Impact of the COVID-19 Lockdowns on Urban NO<sub>2</sub> From Natural Variability. *Geophysical Research Letters*, 47(17), e2020GL089269. <https://doi.org/10.1029/2020GL089269>
- Goldstein, A. H., Fan, S. M., Goulden, M. L., Munger, J. W., and Wofsy, S. C.: Emissions of ethene, propene, and 1-butene by a midlatitude forest, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 101, 9149–9157, <https://doi.org/10.1029/96JD00334>, 1996.
- Goldstein, A. H., and Schade, G. W.: Quantifying biogenic and anthropogenic contributions to acetone mixing ratios in a rural environment, *Atmos. Environ*, 34, 4997–5006, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00321-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00321-6), 2000.
- Goldstein, A., and Galbally, I.: Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere, 1514–1527, Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es072476p>, 2007.
- Granier, C., Bessagnet, B., Bond, T., D'Angiola, A., Denier van der Gon, H., Frost, G. J., Heil, A., Kaiser, J. W., Kinne, S., Klimont, Z., Kloster, S., Lamarque, J-F., Liousse, C., Masui, T., Meleux, F., Mieville, A., Ohara, T., Raut, J-C., Riahi, K., Schultz, M. G., Smith, S. J., Thompson, A., Aardenne, J. V., van der Werf, G. R., and van Vuuren, D. P.: Evolution of anthropogenic and biomass burning emissions of air pollutants at global and regional scales during the 1980–2010 period, *Climatic Change*, 109, 163–190, <https://doi.org/10.1007/s10584-011-0154-1>, 2011.
- Granier, C., S. Darras, H. Denier van der Gon, J. Doubalova, N. Elguindi, B. Galle, M. Gauss, M. Guevara, J.-P. Jalkanen, J. Kuenen, C. Liousse, B. Quack, D. Simpson, K. Sindelarova, The Copernicus Atmosphere Monitoring Service global and regional emissions (April 2019 version), Copernicus Atmosphere Monitoring Service (CAMS) report, 2019, doi:10.24380/d0bn-kx16.
- Greenberg, J. P., Guenther, A. B., Madronich, S., Baugh, W., Ginoux, P., Druilhet, A., Delmas, R., and Delon, C. (1999). Biogenic volatile organic compound emissions in central Africa during the Experiment for the Regional Sources and Sinks of Oxidants (EXPRESSO) biomass burning season. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104(D23), 30659–30671. <https://doi.org/10.1029/1999JD900475>
- Grice, S., Stedman, J., Kent, A., Hobson, M., Norris, J., Abbott, J., and Cooke, S.: Recent trends and projections of primary NO<sub>2</sub> emissions in Europe, *Atmos. Environ*, 43, 2154–2167, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.01.019>, 2009.

- Griffin, R. J., Beckman, P. J., Talbot, R. W., Sive, B. C., and Varner, R. K. (2007). Deviations from ozone photostationary state during the International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation 2004 campaign: Use of measurements and photochemical modeling to assess potential causes. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 112(10), 1–16. <https://doi.org/10.1029/2006JD007604>
- Griffin, R. J., Johnson, C. A., Talbot, R. W., Mao, H., Russo, R. S., Zhou, Y., and Sive, B. C. (2004). Quantification of ozone formation metrics at Thompson Farm during the New England Air Quality Study (NEAQS) 2002. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, 109(24), 1–14. <https://doi.org/10.1029/2004JD005344>
- Gryparis, A., Forsberg, B., Katsouyanni, K., Analitis, A., Touloumi, G., Schwartz, J., Samoli, E., Medina, S., Anderson, H. R., Niciu, E. M., Wichmann, H. E., Kriz, B., Kosnik, M., Skorkovsky, J., Vonk, J. M., and Dörtbudak, Z. (2004). Acute Effects of Ozone on Mortality from the “Air Pollution and Health: A European Approach” Project. *Atsjournals.Org*, 170(10), 1080–1087. <https://doi.org/10.1164/rccm.200403-333OC>
- Gueneron, M., Erickson, M. H., Vanderschelden, G. S., and Jobson, B. T. (2015). PTR-MS fragmentation patterns of gasoline hydrocarbons. *International Journal of Mass Spectrometry*, 379, 97–109. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2015.01.001>
- Guenther, A. (1995). A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research*, 100(D5), 8873–8892. <https://doi.org/10.1029/94JD02950>
- Guenther, Alex, Geron, C., Pierce, T., Lamb, B., Harley, P., and Fall, R. (2000). Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmospheric Environment*, 34(12–14), 2205–2230. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00465-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00465-3)
- Guenther, A. (2002). The contribution of reactive carbon emissions from vegetation to the carbon balance of terrestrial ecosystems. *Chemosphere*, 49(8), 837–844. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00384-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00384-3)
- Guerreiro, C., Ortiz, A. G., de Leeuw, F., Viana, M., and Horálek, J. (2016). Air quality in Europe-2016 report. Publications Office of the European Union.
- Guo, H., Cheng, H. R., Ling, Z. H., Louie, P. K. K., and Ayoko, G. A. (2011). Which emission sources are responsible for the volatile organic compounds in the atmosphere of Pearl River Delta? *Journal of Hazardous Materials*, 188(1–3), 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.081>
- Guo, Hao, Chen, K., Wang, P., Hu, J., Ying, Q., Gao, A., and Zhang, H. (2019). Simulation of summer ozone and its sensitivity to emission changes in China. *Atmospheric Pollution Research*, 10(5), 1543–1552. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2019.05.003>
- Haefelin, M., Barthès, L., Bock, O., Boitel, C., Bony, S., Bouniol, D., Chepfer, H., Chiriaco, M., Cuesta, J., Delanoë, J., Drobinski, P., Dufresne, J. L., Flamant, C., Grall, M., Hodzic, A., Hourdin, F., Lapouge, F., Lemaître, Y., Mathieu, A., Morille, Y., Naud, C.,

- Noël, V., O'Hirok, W., Pelon, J., Pietras, C., Protat, A., Romand, B., Scialom, G. & Vautard, R. (2005). SIRTA, a ground-based atmospheric observatory for cloud and aerosol research. *Annales Geophysicae*, 23(2), 253–275. <https://doi.org/10.5194/angeo-23-253-2005>
- Hak, C., Pundt, I., Trick, S., Kern, C., Platt, U., Dommen, J., Ordóñez, C., Prévôt, A. S. H., Junkermann, W., Astorga-Lloréns, C., Larsen, B. R., Mellqvist, J., Strandberg, A., Yu, Y., Galle, B., Kleffmann, J., Lörzer, J. C., Braathen, G. O., and Volkamer, R.: Intercomparison of four different in-situ techniques for ambient formaldehyde measurements in urban air, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2881–2900, <https://doi.org/10.5194/acp-5-2881-2005>, 2005.
- Handisides, G. M., Plass-Dülmer, C., Gilge, S., Bingemer, H., and Berresheim, H.: Hohenpeissenberg Photochemical Experiment (HOPE 2000): Measurements and photostationary state calculations of OH and peroxy radicals, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1565–1588, <https://doi.org/10.5194/acp-3-1565-2003>, 2003.
- Hansel, A., Jordan, A., Holzinger, R., Prazeller, P., Vogel, W., and Lindinger, W. (1995). Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 149–150(C), 609–619. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(95\)04294-U](https://doi.org/10.1016/0168-1176(95)04294-U)
- Harrison, D., Hunter, M., Lewis, A., Seakins, P., Nunes, T., and Pio, C.: Isoprene and monoterpene emission from the coniferous species *Abies Borisii-regis*—implications for regional air chemistry in Greece, *Atmos. Environ.*, 35, 4687–4698, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00092-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00092-9), 2001.
- Hauglustaine, D. A., Madronich, S., Ridley, B. A., Walega, J. G., Cantrell, C. A., and Shetter, R. E. (1996). at Mauna Loa Observatory during MLOPEX 2 • - k • [ Os ] [ NO ] [ NO ]. 101(95).
- Heeb, N., Forss, A., Bach, C., Reimann, S., Herzog, A., and Jäckle, H.: A comparison of benzene, toluene and C2-benzenes mixing ratios in automotive exhaust and in the suburban atmosphere during the introduction of catalytic, *Atmos. Environ.*, 34, 3103–3116, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00446-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00446-X), 2000.
- Hegglin, M. I., and Shepherd, T. G. (2009). Large climate-induced changes in ultraviolet index and stratosphere-to-troposphere ozone flux. *Nature Geoscience*, 2(10), 687–691. <https://doi.org/10.1038/ngeo604>
- Heikes, B., Snow, J., Egli, P., O'Sullivan, D., Crawford, J., Olson, J., Chen, G., Davis, D., Blake, N., and Blake, D. (2001). Formaldehyde over the central Pacific during PEM-Tropics B. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 106(D23), 32717–32731. <https://doi.org/10.1029/2001JD900012>
- Hembeck, L., He, H., Vinciguerra, T. P., Canty, T. P., Dickerson, R. R., Salawitch, R. J., and Loughner, C. (2019). Measured and modelled ozone photochemical production in the Baltimore-Washington airshed. *Atmospheric Environment: X*, 2. <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2019.100017>

- Henneman, L. R. F., Shen, H., Liu, C., Hu, Y., Mulholland, J. A., and Russell, A. G. (2017). Responses in Ozone and Its Production Efficiency Attributable to Recent and Future Emissions Changes in the Eastern United States. *Environmental Science and Technology*, 51(23), 13797–13805. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04109>
- Henry, R. C. (2003). Multivariate receptor modeling by N-dimensional edge detection. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 65(2), 179–189. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(02\)00108-9](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(02)00108-9)
- Herndon, S. C., Onasch, T. B., Wood, E. C., Kroll, J. H., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Zavala, M. A., Knighton, W. B., Mazzoleni, C., Dubey, M. K., Ulbrich, I. M., Jimenez, J. L., Seila, R., de Gouw, J. A., de Foy, B., Fast, J., Molina, L. T., Kolb, C. E., and Worsnop, D. R. (2008). Correlation of secondary organic aerosol with odd oxygen in Mexico City. *Geophysical Research Letters*, 35(15), L15804. <https://doi.org/10.1029/2008GL034058>
- Hester, Ronald E. and Harrison, Roy M. (ed.): Volatile organic compounds in the atmosphere, Royal Society of Chemistry, 1995.
- Hoerger, C. C., Claude, A., Plass-Duelmer, C., Reimann, S., Eckart, E., Steinbrecher, R., Aalto, J., Arduini, J., Bonnaire, N., Cape, J. N., Colomb, A., Connolly, R., Diskova, J., Dumitrean, P., Ehlers, C., Gros, V., Hakola, H., Hill, M., and Hopkins, J. R. (2015). ACTRIS non-methane hydrocarbon intercomparison experiment in Europe to support WMO GAW and EMEP observation networks. *Atmos. Meas. Tech*, 8, 2715–2736. <https://doi.org/10.5194/amt-8-2715-2015>
- Holzinger, R., Wameke, C., Hansel, A., Jordan, A., Lindinger, W., Scharffe, D. H., Schade, G., and Crutzen, P. J.: Biomass burning as a source of formaldehyde, acetaldehyde, methanol, acetone, acetonitrile, and hydrogen cyanide, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 1161–1164. <https://doi.org/10.1029/1999GL900156>, 1999.
- Hopke, P. K. (2003). Recent developments in receptor modeling. *Journal of Chemometrics*, Vol. 17, pp. 255–265. <https://doi.org/10.1002/cem.796>
- Hornbrook, R. S., Blake, D. R., Diskin, G. S., Fried, A., Fuelberg, H. E., Meinardi, S., Mikoviny, T., Richter, D., Sachse, G. W., Vay, S. A., Walega, J., Weibring, P., Weinheimer, A. J., Wiedinmyer, C., Wisthaler, A., Hills, A., Riemer, D. D., and Apel, E. C.: Observations of nonmethane organic compounds during ARCTAS – Part 1: Biomass burning emissions and plume enhancements, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 11103–11130, <https://doi.org/10.5194/acp-11-11103-2011>, 2011.
- Hoshi, J. Y., Amano, S., Sasaki, Y., and Korenaga, T. (2008). Investigation and estimation of emission sources of 54 volatile organic compounds in ambient air in Tokyo. *Atmospheric Environment*, 42(10), 2383–2393.
- Hsu, J., and Prather, M. J. (2009). Stratospheric variability and tropospheric ozone. *Journal of Geophysical Research*, 114(D6), D06102. <https://doi.org/10.1029/2008JD010942>
- Huang, G., Brook, R., Crippa, M., Janssens-Maenhout, G., Schieberle, C., Dore, C., Guizzardi, D., Muntean, M., Schaaf, E., and Friedrich, R.: Speciation of anthropogenic

- emissions of non-methane volatile organic compounds: a global gridded data set for 1970–2012, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 7683–7701, <https://doi.org/10.5194/acp-17-7683-2017>, 2017
- Huang, Y. S., and Hsieh, C. C.: Ambient volatile organic compound presence in the highly urbanized city: source apportionment and emission position, *Atmos. Environ.*, 206, 45–59, <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2019.02.046>, 2019.
- Hui, L., Liu, X., Tan, Q., Feng, M., An, J., Qu, Y., Zhang, Y., and Jiang, M. (2018). Characteristics, source apportionment and contribution of VOCs to ozone formation in Wuhan, Central China. *Atmospheric Environment*, 192(August), 55–71. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.08.042>
- IARC: Outdoor air pollution a leading environmental. (2012). Retrieved January 25, 2021, from [https://scholar.google.fr/scholar?hl=fr&as\\_sdt=0%2C5&q=IARC%3A+Outdoor+air+pollution+a+leading+environmental+cause+of+cancer+deaths%2C+Press+Release+no.+221%2C+2013.&btnG=](https://scholar.google.fr/scholar?hl=fr&as_sdt=0%2C5&q=IARC%3A+Outdoor+air+pollution+a+leading+environmental+cause+of+cancer+deaths%2C+Press+Release+no.+221%2C+2013.&btnG=)
- İm, U., Tayanç, M., and Yenigün, O.: Interaction patterns of major photochemical pollutants in Istanbul, Turkey, *Atmos. Res.*, 89, 382–390, <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSRES.2008.03.015>, 2008.
- Im, U., Incecik, S., Guler, M., Tek, A., Topcu, S., Unal, Y. S., Yenigun, O., Kindap, T., Odman, M. T., and Tayanç, M. (2013). Analysis of surface ozone and nitrogen oxides at urban, semi-rural and rural sites in Istanbul, Turkey. *Science of the Total Environment*, 443, 920–931. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.048>
- IPCC. (2013). *Climate change 2013: the physical science basis: Working Group I contribution to the Fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate.*
- Isakson, J., Persson, T. A., and Selin Lindgren, E.: Identification and assessment of ship emissions and their effects in the harbour of Göteborg, Sweden, *Atmos. Environ.*, 35, 3659–3666, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00528-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00528-8), 2001.
- Jacob, D. J., Field, B. D., Jin, E. M., Bey, I., Li, Q., Logan, J. A., Yantosca, R. M., and Singh, H. B. (2002). Atmospheric budget of acetone. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(9–10). <https://doi.org/10.1029/2001jd000694>
- JAMES, A. T., and MARTIN, A. J. (1952). Gas-liquid partition chromatography; the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid. *The Biochemical Journal*, 50(5), 679–690. <https://doi.org/10.1042/bj0500679>
- Jenkin, M. E., Derwent, R. G., and Wallington, T. J. (2017). Photochemical ozone creation potentials for volatile organic compounds: Rationalization and estimation. *Atmospheric Environment*, 163, 128–137. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.05.024>
- Junkermann, W., and Burger, J. M. (2006). A new portable instrument for continuous measurement of formaldehyde in ambient air. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 23(1), 38–45. <https://doi.org/10.1175/JTECH1831.1>

- Kalabokas, P., Bartzis, J. G., Bomboi, T., Ciccioli, P., Cieslik, S., Dlugi, R., Foster, P., Kotzias, D., and Steinbrecher, R.: Ambient atmospheric trace gas concentrations and meteorological parameters during the first BEMA measuring campaign on May 1994 at Castelporziano, Italy, *Atmos. Environ.*, 31, 67–77, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00075-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00075-7), 1997.
- Kaltsonoudis, C., Kostenidou, E., Florou, K., Psychoudaki, M., and Pandis, S. N.: Temporal variability and sources of VOCs in urban areas of the eastern Mediterranean, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 14825–14842, <https://doi.org/10.5194/acp-16-14825-2016>, 2016.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., and Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053–1123, <https://doi.org/10.5194/acp-5-1053-2005>, 2005.
- Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Kindap, T., Im, U., Vrekoussis, M., Gerasopoulos, E., Dermizaki, E., Unal, A., Koçak, M., Markakis, K., Melas, D., Kouvarakis, G., Youssef, A. F., Richter, A., Hatzianastassiou, N., Hilboll, A., Ebojie, F., Wittrock, F., von Savigny, C., Burrows, J. P., Ladstaetter-Weissenmayer, A. and Moubasher, H.: Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean, *Atmos. Environ.*, 45(6), 1223–1235, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.11.048, 2011.
- Kansal, A. (2009). Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.048>
- Karl, T. G., Christian, T. J., Yokelson, R. J., Artaxo, P., Hao, W. M., and Guenther, A.: The Tropical Forest and Fire Emissions Experiment: method evaluation of volatile organic compound emissions measured by PTR-MS, FTIR, and GC from tropical biomass burning, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5883–5897, <https://doi.org/10.5194/acp-7-5883-2007>, 2007.
- Karl, T. G., Spirig, C., Rinne, J., Stroud, C., Prevost, P., Greenberg, J., Fall, R., and Guenther, A.: Virtual disjunct eddy covariance measurements of organic compound fluxes from a subalpine forest using proton transfer reaction mass spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.*, 2, 279–291, <https://doi.org/10.5194/acp-2-279-2002>, 2002.
- Karl, T., Guenther, A., Spirig, C., Hansel, A., and Fall, R. (2003). Seasonal variation of biogenic VOC emissions above a mixed hardwood forest in northern Michigan. *Geophysical Research Letters*, 30(23). <https://doi.org/10.1029/2003GL018432>
- Karl, T., Fall, R., Crutzen, P. J., Jordan, A., and Lindinger, W. (2001). High concentrations of reactive biogenic VOCs at a high altitude site in late autumn. *Geophysical Research Letters*, 28(3), 507–510. <https://doi.org/10.1029/2000GL012255>
- Karl, Thomas, Potosnak, M., Guenther, A., Clark, D., Walker, J., Herrick, J. D., and Geron, C. (2004). Exchange processes of volatile organic compounds above a tropical rain

- forest: Implications for modeling tropospheric chemistry above dense vegetation. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 109(18). <https://doi.org/10.1029/2004JD004738>
- Keller, C. A., Evans, M. J., Knowland, K. E., Hasenkopf, C. A., Modekurty, S., Lucchesi, R. A., Oda, T., Franca, B. B., Mandarino, F. C., Díaz Suárez, M. V., Ryan, R. G., Fakes, L. H., and Pawson, S.: Global impact of COVID-19 restrictions on the surface concentrations of nitrogen dioxide and ozone, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 3555–3592, <https://doi.org/10.5194/acp-21-3555-2021>, 2021.
- Kesselmeier, J., and Staudt, M. (1999). Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 33(1), 23–88. <https://doi.org/10.1023/A:1006127516791>
- Keuken, M. P., Roemer, M. G. M., Zandveld, P., Verbeek, R. P., and Velders, G. J. M.: Trends in primary NO<sub>2</sub> and exhaust PM emissions from road traffic for the period 2000–2020 and implications for air quality and health in the Netherlands, *Atmos. Environ*, 54, 313–319, <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2012.02.009>, 2012.
- Khalil, M. A. K. (2018). Steady states and transport processes in urban ozone balances. *Npj Climate and Atmospheric Science*, 1(1), 22. <https://doi.org/10.1038/s41612-018-0035-7>
- Kim, S., Karl, T., Guenther, A., Tyndall, G., Orlando, J., Harley, P., Rasmussen, R., and Apel, E.: Emissions and ambient distributions of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC) in a ponderosa pine ecosystem: interpretation of PTR-MS mass spectra, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 1759–1771, <https://doi.org/10.5194/acp-10-1759-2010>, 2010.
- Klein, A. (2018). Analyse du profil vertical de l' ozone dans la basse troposphère à Paris
- Kleinman, L. I., Springston, S. R., Daum, P. H., Lee, Y.-N., Nunnermacker, L. J., Senum, G. I., Wang, J., Weinstein-Lloyd, J., Alexander, M. L., Hubbe, J., Ortega, J., Canagaratna, M. R., and Jayne, J.: The time evolution of aerosol composition over the Mexico City plateau, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1559–1575, <https://doi.org/10.5194/acp-8-1559-2008>, 2008.
- Kleinman, Lawrence I., Daum, P. H., Imre, D. G., Lee, J. H., Lee, Y. N., Nunnermacker, L. J., Springston, S. R., Weinstein-Lloyd, J., and Newman, L. (2000). Ozone production in the New York City urban plume. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 105(D11), 14495–14511. <https://doi.org/10.1029/2000JD900011>
- Kleinman, Lawrence I., Daum, P. H., Lee, Y. N., Nunnermácker, L. J., Springston, S. R., Weinstein-Lloyd, J., and Rudolph, J. (2002). Ozone production efficiency in an urban area. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 107(23). <https://doi.org/10.1029/2002JD002529>
- Knippertz, P., and Coauthors, 2015a: The DACCIWA project: Dynamics–aerosol–chemistry–cloud interactions in West Africa. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 96, 1451–1460, <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00108.1>.
- Knippertz, P., M. J. Evans, P. R. Field, A. H. Fink, C. Liousse, and J. H. Marsham, 2015b:

- The possible role of local air pollution in climate change in West Africa. *Nat. Climate Change*, 5, 815–822, <https://doi.org/10.1038/nclimate2727>.
- Knippertz, P., Fink, A. H., Deroubaix, A., Morris, E., Tocquer, F., Evans, M. J., Flamant, C., Gaetani, M., Lavaysse, C., Mari, C., Marsham, J. H., Meynadier, R., Affo-Dogo, A., Bahaga, T., Brosse, F., Deetz, K., Guebsi, R., Latifou, I., Maranan, M., Rosenberg, P. D., and Schlueter, A.: A meteorological and chemical overview of the DACCIIWA field campaign in West Africa in June–July 2016, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 10893–10918, <https://doi.org/10.5194/acp-17-10893-2017>, 2017.
- Koçak, M., Theodosi, C., Zampas, P., Im, U., Bougiatioti, A., Yenigun, O., and Mihalopoulos, N.: Particulate matter (PM10) in Istanbul: Origin, source areas and potential impact on surrounding regions, *Atmos. Environ.*, 45, 6891–6900, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.10.007>, 2011.
- Koppmann, R. (ed.): *Volatile organic compounds in the atmosphere*, Blackwell Pub., 2007.
- Kousoulidou, M., Ntziachristos, L., Mellios, G., and Samaras, Z.: Road-transport emission projections to 2020 in European urban environments, *Atmos. Environ.*, 42, 7465–7475, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.06.002>, 2008.
- Kreuzwieser, J., Graus, M., Wisthaler, A., Hansel, A., Rennenberg, H., and Schnitzler, J. P. (2002). Xylem-transported glucose as an additional carbon source for leaf isoprene formation in *Quercus robur*. *New Phytologist*, 156(2), 171–178. <https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2002.00516.x>
- Kroll, J. H., & Seinfeld, J. H. (2008). Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 42(16), 3593–3624.
- Krotkov, N. A., McLinden, C. A., Li, C., Lamsal, L. N., Celarier, E. A., Marchenko, S. V., Swartz, W. H., Bucsela, E. J., Joiner, J., Duncan, B. N., Boersma, K. F., Veefkind, J. P., Levelt, P. F., Fioletov, V. E., Dickerson, R. R., He, H., Lu, Z., and Streets, D. G.: Aura OMI observations of regional SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> pollution changes from 2005 to 2015, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 4605–4629, <https://doi.org/10.5194/acp-16-4605-2016>, 2016.
- Krupa, S. V., and Manning, W. J. (1988). Atmospheric ozone: Formation and effects on vegetation. *Environmental Pollution*, 50(1–2), 101–137. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(88\)90187-X](https://doi.org/10.1016/0269-7491(88)90187-X)
- Kuettner, J. P. (1974). General description and central program of GATE. *Bulletin American Meteorological Society*, 55(7), 712–719.
- Kuntasal, Ö. O., Kılavuz, S. A., Karman, D., Wang, D., and Tuncel, G.: C<sub>5</sub>–C<sub>12</sub> volatile organic compounds at roadside, residential, and background locations in Ankara, Turkey: Temporal and spatial variations and sources, *J. Air. Waste. Manage. Assoc.*, 63, 1148–1162, <https://doi.org/10.1080/10962247.2013.804012>, 2013.

- Kuzma, J., Nemecek-Marshall, M., Pollock, W. H., and Fall, R. (1995). Bacteria produce the volatile hydrocarbon isoprene. *Current Microbiology*, 30(2), 97–103. <https://doi.org/10.1007/BF00294190>
- Laat, A. T. J., de Gouw, J. A., Lelieveld, J., and Hansel, A. (2001). Model analysis of trace gas measurements and pollution impact during INDOEX. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106(D22), 28469–28480. [https://doi.org/10.1029/2000JD900821@10.1002/\(ISSN\)2169-8996.INDOEX1](https://doi.org/10.1029/2000JD900821@10.1002/(ISSN)2169-8996.INDOEX1)
- Lamarque, J.-F., Bond, T. C., Eyring, V., Granier, C., Heil, A., Klimont, Z., Lee, D., Liousse, C., Mieville, A., Owen, B., Schultz, M. G., Shindell, D., Smith, S. J., Stehfest, E., Van Aardenne, J., Cooper, O. R., Kainuma, M., Mahowald, N., McConnell, J. R., Naik, V., Riahi, K., and van Vuuren, D. P.: Historical (1850–2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: methodology and application, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7017–7039, <https://doi.org/10.5194/acp-10-7017-2010>, 2010.
- Lanz, V. A., Hueglin, C., Buchmann, B., Hill, M., Locher, R., Staehelin, J., and Reimann, S.: Receptor modeling of C2–C7 hydrocarbon sources at an urban background site in Zurich, Switzerland: changes between 1993–1994 and 2005–2006, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2313–2332, <https://doi.org/10.5194/acp-8-2313-2008>, 2008.
- Lebel, T., Parker, D. J., Flamant, C., Boulrès, B., Marticorena, B., Mouglin, E., Peugeot, C., Diedhiou, A., Haywood, J. M., Ngamini, J. B., Polcher, J., Redelsperger, J. L., and Thorncroft, C. D. (2010). The AMMA field campaigns: Multiscale and multidisciplinary observations in the West African region. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 136(SUPPL. 1), 8–33. <https://doi.org/10.1002/qj.486>
- Lee, E., Chan, C. K., and Paatero, P. (1999). Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 33(19), 3201–3212. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00113-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00113-2)
- Lee, S. C., Chiu, M. Y., Ho, K. F., Zou, S. C., and Wang, X.: Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong. *Chemosphere*, 48, 375–382, [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00040-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00040-1), 2002.
- Lee, C., Martin, R. V., van Donkelaar, A., Lee, H., Dickerson, R. R., Hains, J. C., Krotkov, N., Richter, A., Vinnikov, A., and Schwab, J. J.: SO<sub>2</sub> emissions and lifetimes: Estimates from inverse modeling using in situ and global, space-based (SCIAMACHY and OMI) observations, *J. Geophys. Res.*, 116, D06304, <https://doi.org/10.1029/2010JD014758>, 2011.
- Lee, J. D., Drysdale, W. S., Finch, D. P., Wilde, S. E., and Palmer, P. I.: UK surface NO<sub>2</sub> levels dropped by 42 % during the COVID-19 lockdown: impact on surface O<sub>3</sub>, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 15743–15759, <https://doi.org/10.5194/acp-20-15743-2020>, 2020
- Lefohn, A. S., Malley, C. S., Smith, L., Wells, B., Hazucha, M., Simon, H., Naik, V., Mills, G., Schultz, M. G., Paoletti, E., De Marco, A., Xu, X., Zhang, L., Wang, T., Neufeld,

- H. S., Musselman, R. C., Tarasick, D., Brauer, M., Feng, Z., Tang, H., Kobayashi, K., Sicard, P., Solberg, S., & Gerosa, G. (2018). Tropospheric ozone assessment report: Global ozone metrics for climate change, human health, and crop/ecosystem research. *Elementa*, 6. <https://doi.org/10.1525/elementa.279>
- Lefohn, A. S., Shadwick, D., and Oltmans, S. J. (2010). Characterizing changes in surface ozone levels in metropolitan and rural areas in the United States for 1980-2008 and 1994-2008. *Atmospheric Environment*, 44(39), 5199–5210. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.08.049>
- Leighton, P. (1961). *Photochemistry of Air Pollution* 1st Edition.
- Lelieveld, J., H. Berresheim, S. Borrmann, P.J. Crutzen, F.J. Dentener, H. Fischer, J. Feichter, P.J. Flatau, J. Heland, B. Holzinger, R. Korrman, M.G. Lawrence, Z. Levin, K.M. Markowicz, N. Milhalopoulos, A. Minikin, V. Ramanathan, M. de Reus, G.J. Roelofs, H.A. Scheeren, J. Sciare, H. Schlager, M. Schultz, P. Siegmund, B. Steil, E.G. Stephanou, P. Stier, M. Traub, C. Warneke, J. Williams and H. Ziereis, 2002: Global air pollution crossroads over the Mediterranean. *Science*, 298, 794-799. <https://doi.org/10.1126/science.1075457>
- Lelieveld, J., Hadjinicolaou, P., Kostopoulou, E., Chenoweth, J., El Maayar, M., Giannakopoulos, C., Hannides, C., Lange, M. A., Tanarhte, M., Tyrllis, E., and Xoplaki, E.: Climate change and impacts in the Eastern Mediterranean and the Middle East. *Climatic Change*, 114, 667–687, <https://doi.org/10.1007/s10584-012-0418-4>, 2012.
- Lelieveld, J., Hadjinicolaou, P., Kostopoulou, E., Giannakopoulos, C., Pozzer, A., Tanarhte, M., and Tyrllis, E. (2014). Model projected heat extremes and air pollution in the eastern Mediterranean and Middle East in the twenty-first century. *Regional Environmental Change*, 14(5), 1937–1949. <https://doi.org/10.1007/s10113-013-0444-4>
- Levy, H. (1972). Photochemistry of the lower troposphere. *Planetary and Space Science*, 20(6), 919–935. [https://doi.org/10.1016/0032-0633\(72\)90177-8](https://doi.org/10.1016/0032-0633(72)90177-8)
- Li, K., Chen, L., Ying, F., White, S. J., Jang, C., Wu, X., Gao, X., Hong, S., Shen, J., Azzi, M., and Cen, K. (2017). Meteorological and chemical impacts on ozone formation: A case study in Hangzhou, China. *Atmospheric Research*, 196(February), 40–52. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.06.003>
- Liakakou, E., Vrekoussis, M., Bonsang, B., Donousis, C., Kanakidou, M., and Mihalopoulos, N. (2007). Isoprene above the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 41(5), 1002–1010. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.09.034>
- Lin, M., Horowitz, L. W., Payton, R., Fiore, A. M., and Tonnesen, G.: US surface ozone trends and extremes from 1980 to 2014: quantifying the roles of rising Asian emissions, domestic controls, wildfires, and climate, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 2943–2970, <https://doi.org/10.5194/acp-17-2943-2017>, 2017.
- Lin, W., Xu, X., Ge, B., and Liu, X.: Gaseous pollutants in Beijing urban area during the heating period 2007–2008: variability, sources, meteorological, and chemical impacts,

- Atmos. Chem. Phys., 11, 8157–8170, <https://doi.org/10.5194/acp-11-8157-2011>, 2011.
- Lin, W., Xu, X., Ge, B., and Liu, X. (2011). Gaseous pollutants in Beijing urban area during the heating period 2007–2008: variability, sources, meteorological, and chemical impacts. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(15), 8157–8170. <https://doi.org/10.5194/acp-11-8157-2011>
- Lindinger, W., Hansel, A., and Jordan, A. (1998a). On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) Medical applications, food control and environmental research. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 173(3), 191–241. [https://doi.org/10.1016/s0168-1176\(97\)00281-4](https://doi.org/10.1016/s0168-1176(97)00281-4)
- Lindinger, W., Hansel, A., and Jordan, A. (1998b). Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels. *Chemical Society Reviews*, 27(5), 347–354. <https://doi.org/10.1039/a827347z>
- Liousse, C., Assamoi, E., Criqui, P., Granier, C., and Rosset, R. (2014). Explosive growth in African combustion emissions from 2005 to 2030. *Environmental Research Letters*, 9(3), 035003. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/9/3/035003>
- Liu, F., Zhang, Q., Van Der A, R. J., Zheng, B., Tong, D., Yan, L., Zheng, Y., & He, K. (2016). Recent reduction in NO<sub>x</sub> emissions over China: Synthesis of satellite observations and emission inventories. *Environmental Research Letters*, 11(11), 114002. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/11/11/114002>
- Liu, S. C., Trainer, M., Fehsenfeld, F. C., Parrish, D. D., Williams, E. J., Fahey, D. W., Hübler, G., and Murphy, P. C. (1987). Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions. *Journal of Geophysical Research*, 92(D4), 4191. <https://doi.org/10.1029/JD092iD04p04191>
- Liu, F., Beirle, S., Zhang, Q., Dörner, S., He, K., and Wagner, T.: NO<sub>x</sub> lifetimes and emissions of cities and power plants in polluted background estimated by satellite observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 5283–5298, <https://doi.org/10.5194/acp-16-5283-2016>, 2016.
- Liu, Shaw Chen. (1977). Possible effects on tropospheric O<sub>3</sub> and OH due to NO emissions. *Geophysical Research Letters*, 4(8). [https://doi.org/10.1107/s0108767384092709\\*](https://doi.org/10.1107/s0108767384092709*)
- Liu, Y., Shao, M., Fu, L., Lu, S., Zeng, L., and Tang, D. (2008). Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I. *Atmospheric Environment*, 42(25), 6247–6260.
- Ma, Y., Lu, K., Chou, C. C. K., Li, X., and Zhang, Y. (2017). Strong deviations from the NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> photostationary state in the Pearl River Delta: Indications of active peroxy radical and chlorine radical chemistry. *Atmospheric Environment*, 163(2), 22–34. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.05.012>

- Ma, Z., Xu, J., Quan, W., Zhang, Z., Lin, W., and Xu, X.: Significant increase of surface ozone at a rural site, north of eastern China, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 3969–3977, <https://doi.org/10.5194/acp-16-3969-2016>, 2016.
- Ma, Zhuobiao, Liu, C., Zhang, C., Liu, P., Ye, C., Xue, C., Zhao, D., Sun, J., Du, Y., Chai, F., and Mu, Y. (2019). The levels, sources and reactivity of volatile organic compounds in a typical urban area of Northeast China. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 79, 121–134. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.11.015>
- Macdonald, R. C., and Fall, R.: Acetone emission from conifer buds, *Phytochemistry*, 34, 991–994, [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)90700-3](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)90700-3), 1993.
- Majdi, M., Turquety, S., Sartelet, K., Legorgeu, C., Menut, L., and Kim, Y.: Impact of wildfires on particulate matter in the Euro-Mediterranean in 2007: sensitivity to some parameterizations of emissions in air quality models, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 785–812, <https://doi.org/10.5194/acp-19-785-2019>, 2019
- Mannschreck, K., Gilge, S., Plass-Duelmer, C., Fricke, W., and Berresheim, H.: Assessment of the applicability of NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> photostationary state to long-term measurements at the Hohenpeissenberg GAW Station, Germany, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1265–1277, <https://doi.org/10.5194/acp-4-1265-2004>, 2004.
- Marbach, T., Beirle, S., Platt, U., Hoor, P., Wittrock, F., Richter, A., Vrekoussis, M., Grzegorski, M., Burrows, J. P., and Wagner, T.: Satellite measurements of formaldehyde linked to shipping emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 8223–8234, <https://doi.org/10.5194/acp-9-8223-2009>, 2009.
- Mari, C. H., Cailley, G., Corre, L., Saunois, M., Attié, J. L., Thouret, V., and Stohl, A.: Tracing biomass burning plumes from the Southern Hemisphere during the AMMA 2006 wet season experiment, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 3951–3961, <https://doi.org/10.5194/acp-8-3951-2008>, 2008.
- Markakis, K., Im, U., Unal, A., Melas, D., Yenigun, O., and Incecik, S.: Compilation of a GIS based high spatially and temporally resolved emission inventory for the greater Istanbul area, *Atmos. Pollut. Res.*, 3, 112–125. <https://doi.org/10.5094/APR.2012.011>, 2012
- Masiwal, R., Sharma, C., Shukla, D. K., Sethi, D., Radhakrishnan, S. R., Kotnala, R. K., and Arya, B. C. (2019). Photochemistry of ozone over urban area: a case study for Delhi City. *Indian Journal of Physics*, 93(4), 415–425. <https://doi.org/10.1007/s12648-018-1326-x>
- Massoud, R., Shihadeh, A. L., Roumié, M., Youness, M., Gerard, J., Saliba, N., Zaarour, M. Abboud, Farah, W., and Saliba, N. A. (2011). Intraurban variability of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in an Eastern Mediterranean city. *Atmospheric Research*, 101(4), 893–901. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.05.019>
- Matson, P., Lohse, K. A., and Hall, S. J.: The Globalization of Nitrogen Deposition: Consequences for Terrestrial Ecosystems, *AMBIO: J. Hum. Environ. Syst.*, 31, 113–119, <https://doi.org/10.1579/0044-7447-31.2.113>, 2002.

- Matsuda, K., Watanabe, I., Wingpud, V., Theramongkol, P., and Ohizumi, T. (2006). Deposition velocity of O<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> in the dry and wet season above a tropical forest in northern Thailand. *Atmospheric Environment*, 40(39), 7557–7564. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.07.003>
- Matsumoto, J., Kosugi, N., Nishiyama, A., Isozaki, R., Sadanaga, Y., Kato, S., ... Kajii, Y. (2006). Examination on photostationary state of NO<sub>x</sub> in the urban atmosphere in Japan. *Atmospheric Environment*, 40(18), 3230–3239. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2006.02.002>
- Mazzei, F., D'Alessandro, A., Lucarelli, F., Nava, S., Prati, P., Valli, G., and Vecchi, R.: Characterization of particulate matter sources in an urban environment, *Sci. Total Environ.*, 401, 81–89, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.03.008>, 2008.
- Mazzuca, G. M., Ren, X., Loughner, C. P., Estes, M., Crawford, J. H., Pickering, K. E., Weinheimer, A. J., and Dickerson, R. R.: Ozone production and its sensitivity to NO<sub>x</sub> and VOCs: results from the DISCOVER-AQ field experiment, Houston 2013, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 14463–14474, <https://doi.org/10.5194/acp-16-14463-2016>, 2016.
- McCabe, D. C., Gierczak, T., Talukdar, R. K. and Ravishankara, A. R.: *Geophys. Res. Lett.*, 28, 3135, 2001.
- McDonald, Brian C., de Gouw, Joost A., Gilman, J. B., Jathar, Shantanu H., Akherati, Ali, Cappa, Christopher D., Jimenez, Jose L., Julia, Lee-Taylor, Hayes, Patrick L., McKeen, Stuart A., Cui, Yu Yan, Kim, Si-Wan, Gentner, Drew R., Isaacman-VanWertz, Gabriel, Goldstein, Allen H., Harley, Robert A., Frost, Gregory J., Roberts, James M., Ryerson, Thomas B., and Trainer, M.: Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions, *Science*, 764(February), 760–764, [10.1126/science.aag0524](https://doi.org/10.1126/science.aag0524), 2018.
- MetEd: Teaching and Training Ressources for the Geoscience Community, MetEd [online] Available from: <https://meted.ucar.edu>, 2012.
- Michoud, V., Kukui, A., Camredon, M., Colomb, A., Borbon, A., Miet, K., Aumont, B., Beekmann, M., Durand-Jolibois, R., Perrier, S., Zapf, P., Siour, G., Ait-Helal, W., Locoge, N., Sauvage, S., Afif, C., Gros, V., Furger, M., Ancellet, G., and Doussin, J. F.: Radical budget analysis in a suburban European site during the MEGAPOLI summer field campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 11951–11974, <https://doi.org/10.5194/acp-12-11951-2012>, 2012.
- Michoud, V., Doussin, Jean-Francois, Colomb, A., Afif, C., Borbon, A., Camredon, M., Aumont, B., Legrand, M., and Beekman, M.: Strong HONO formation in a suburban site during snowy days, *Atmos. Environ.*, 116, 155–158, [doi:10.1016/j.atmosenv.2015.06.040](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.06.040), 2015.
- Millet, D. B., Guenther, A., Siegel, D. A., Nelson, N. B., Singh, H. B., de Gouw, J. A., Warneke, C., Williams, J., Eerdekens, G., Sinha, V., Karl, T., Flocke, F., Apel, E., Riemer, D. D., Palmer, P. I., and Barkley, M.: Global atmospheric budget of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints from in-situ and satellite

- observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 3405–3425, <https://doi.org/10.5194/acp-10-3405-2010>, 2010.
- Mills, G., Pleijel, H., Malley, C. S., Sinha, B., Cooper, O. R., Schultz, M. G., Neufeld, H. S., Simpson, D., Sharps, K., Feng, Z., Gerosa, G., Harmens, H., Kobayashi, K., Saxena, P., Paoletti, E., Sinha, V., & Xu, X. (2018). Tropospheric ozone assessment report: Present-day tropospheric ozone distribution and trends relevant to vegetation. *Elementa*, 6. <https://doi.org/10.1525/elementa.302>
- Mills, G., Pleijel, H., Malley, C. S., Sinha, B., Cooper, O. R., Schultz, M. G., ... Xu, X. (2018). Tropospheric ozone assessment report: Present-day tropospheric ozone distribution and trends relevant to vegetation. *Elementa*, 6. <https://doi.org/10.1525/elementa.302>
- Molina, L. T., Kolb, C. E., de Foy, B., Lamb, B. K., Brune, W. H., Jimenez, J. L., Ramos-Villegas, R., Sarmiento, J., Paramo-Figueroa, V. H., Cardenas, B., Gutierrez-Avedoy, V., and Molina, M. J.: Air quality in North America's most populous city – overview of the MCMA-2003 campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2447–2473, <https://doi.org/10.5194/acp-7-2447-2007>, 2007.
- Monks, P. S., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, A., Williams, M. L., Akimoto, H., Amann, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., Bey, I., Blake, N., Blake, R. S., Carslaw, K., Cooper, O. R., Dentener, F., Fowler, D., Fragkou, E., Frost, G. J., Generoso, S., Ginoux, P., Grewe, V., Guenther, A., Hansson, H. C., Henne, S., Hjorth, J., Hofzumahaus, A., Huntrieser, H., Isaksen, I. S.A., Jenkin, M. E., Kaiser, J., Kanakidou, M., Klimont, Z., Kulmala, M., Laj, P., Lawrence, M. G., Lee, J. D., Liousse, C., Maione, M., McFiggans, G., Metzger, A., Mieville, A., Moussiopoulos, N., Orlando, J. J., O'Dowd, C. D., Palmer, P. I., Parrish, D. D., Petzold, A., Platt, U., Pöschl, U., Prévôt, A. S.H., Reeves, C. E., Reimann, S., Rudich, Y., Sellegri, K., Steinbrecher, R., Simpson, D., ten Brink, H., Theloke, J., van der Werf, G. R., Vautard, R., Vestreng, V., Vlachokostas, C., & von Glasow, R. (2009). Atmospheric composition change - global and regional air quality. *Atmospheric Environment*, 43(33), 5268–5350. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.021>
- Monks, Paul S. (2005). Nucleobases Gas-phase radical chemistry in the troposphere. *Chemical Society Reviews*, 34(5), 376–395. <https://doi.org/10.1039/b307982c>
- Morino, Y., Ohara, T., Yokouchi, Y., and Ooki, A. (2011). Comprehensive source apportionment of volatile organic compounds using observational data, two receptor models, and an emission inventory in Tokyo metropolitan area. *Journal of Geophysical Research*, 116(D2), D02311. <https://doi.org/10.1029/2010JD014762>
- Muezzinoglu, A., Odabasi, M., and Onat, L.: Volatile organic compounds in the air of Izmir, Turkey, *Atmos. Environ.*, 35, 753–760, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00420-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00420-9), 2001.

- Müller, J.-F.: Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases, *J. Geophys. Res.*, 97, 3787, <https://doi.org/10.1029/91JD02757>, 1992.
- Murphy, D. M., and Fahey, D. W. (1994). An estimate of the flux of stratospheric reactive nitrogen and ozone into the troposphere. *Journal of Geophysical Research*, 99(D3), 5325. <https://doi.org/10.1029/93JD03558>
- Murphy, J. G., Oram, D. E., and Reeves, C. E.: Measurements of volatile organic compounds over West Africa, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5281–5294, <https://doi.org/10.5194/acp-10-5281-2010>, 2010.
- Na, G., Kim, Y., and Kim, Y.: Concentrations of C2~C9 Volatile Organic Compounds in Ambient Air in Seoul, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 14, 95-106, Retrieved from [http://www.koreascience.or.kr/article/ArticleFullRecord.jsp?cn=DGHGBJ\\_1998\\_v14n2\\_95](http://www.koreascience.or.kr/article/ArticleFullRecord.jsp?cn=DGHGBJ_1998_v14n2_95), 1998.
- Na, K., Kim, Y. P., Moon, I., and Moon, K. C. (2004). Chemical composition of major VOC emission sources in the Seoul atmosphere. *Chemosphere*, 55(4), 585–594. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.01.010>
- Nel, A.: Atmosphere. Air pollution-related illness: effects of particles, *Science* (New York, N.Y.), 308, 804–806. <https://doi.org/10.1126/science.1108752>, 2005.
- Newland, M. J., Bryant, D. J., Dunmore, R. E., Bannan, T. J., Acton, W. J. F., Langford, B., Hopkins, J. R., Squires, F. A., Dixon, W., Drysdale, W. S., Ivatt, P. D., Evans, M. J., Edwards, P. M., Whalley, L. K., Heard, D. E., Slater, E. J., Woodward-Massey, R., Ye, C., Mehra, A., Worrall, S. D., Bacak, A., Coe, H., Percival, C. J., Hewitt, C. N., Lee, J. D., Cui, T., Surratt, J. D., Wang, X., Lewis, A. C., Rickard, A. R., and Hamilton, J. F.: Low-NO atmospheric oxidation pathways in a polluted megacity, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 1613–1625, <https://doi.org/10.5194/acp-21-1613-2021>, 2021.
- Nguyen, H. T., Kim, K. H., & Kim, M. Y. (2009). Volatile organic compounds at an urban monitoring station in Korea. *Journal of hazardous materials*, 161(1), 163-174.
- Niedojadlo, A., Becker, K. H., Kurtenbach, R., and Wiesen, P. (2007). The contribution of traffic and solvent use to the total NMVOC emission in a German city derived from measurements and CMB modelling. *Atmospheric Environment*, 41(33), 7108–7126. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.04.056>
- Ninneman, M., Demerjian, K. L., and Schwab, J. J. (2019). Ozone Production Efficiencies at Rural New York State Locations: Relationship to Oxides of Nitrogen Concentrations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124(4), 2363–2376. <https://doi.org/10.1029/2018JD029932>
- Niu, H., Mo, Z., Shao, M., Lu, S., and Xie, S. (2016). Screening the emission sources of volatile organic compounds (VOCs) in China by multi-effects evaluation. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 10(5), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s11783-016-0828-z>

- Norris, G.: EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals & User Guide, US, Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/heads/products/pmf/pmf.html>, 2008.
- Nunnermacker, L. J., Imre, D., Daum, P. H., Kleinman, L., Lee, Y.-N., Lee, J. H., Springston, S. R., Newman, L., Weinstein-Lloyd, J., Luke, W. T., Banta, R., Alvarez, R., Senff, C., Sillman, S., Holdren, M., Keigley, G. W., and Zhou, X. (1998). Characterization of the Nashville urban plume on July 3 and July 18, 1995. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D21), 28129–28148. <https://doi.org/10.1029/98JD01961>
- Ohara, H., Herlth, D., Singh, H. B., Sachse, W., Blake, D. R., Bradshaw, J. D., and Crutzen, P. J. (1994). UC Irvine UC Irvine Previously Published Works Title ACETONE IN THE ATMOSPHERE-DISTRIBUTION, SOURCES, AND SINKS Publication Date License Acetone in the atmosphere: Distribution, sources, and sinks. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*, 99. <https://doi.org/10.1029/93JD00764>
- Oke, T. R., Mills, G., Christen, A., and Voogt, J. A. (2017). Urban climates. In *Urban Climates*. <https://doi.org/10.1017/9781139016476>
- Olsen, S. C., McLinden, C. A., and Prather, M. J. (2001). Stratospheric N<sub>2</sub>O-NO<sub>y</sub> system: Testing uncertainties in a three-dimensional framework. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106(D22), 28771–28784. <https://doi.org/10.1029/2001JD000559>
- Olson, D. A., Hammond, D. M., Seila, R. L., Burke, J. M., & Norris, G. A. (2009). Spatial gradients and source apportionment of volatile organic compounds near roadways. *Atmospheric Environment*, 43(35), 5647-5653.
- OpenStreetMap contributors: Maps of Istanbul city, Marmara region. Available from: [www.openstreetmap.org](http://www.openstreetmap.org) (Accessed 3 July 2019), 2015.
- Osterman, G. B., S. S. Kulawik, H. M. Worden, N. A. D. Richards, and K. W. Bowman (2008), Validation of Tropospheric Emission Spectrometer (TES) measurements of the total, stratospheric, and tropospheric column abundance of ozone, *Journal of Geophysical Research*, 113(D15), D15S16. <https://doi.org/10.1029/2007JD008801>
- Owen, S. M., Harley, P., Guenther, A., and Hewitt, C. N. (2002). Light dependency of VOC emissions from selected Mediterranean plant species. *Atmospheric environment*, 36(19), 3147-3159.
- Paatero, P., Eberly, S., Brown, S. G., and Norris, G. A.: Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions, *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 781–797, <https://doi.org/10.5194/amt-7-781-2014>, 2014.
- Paatero, P., and Hopke, P. K.: Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models, *Analytica Chimica Acta*, 490, 277–289, [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01643-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01643-4), 2003.
- Paatero, Pentti, Hopke, P. K., Song, X. H., and Ramadan, Z. (2002). Understanding and controlling rotations in factor analytic models. *Chemometrics and Intelligent*

- Laboratory Systems, 60(1–2), 253–264. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(01\)00200-3](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(01)00200-3)
- Paatero, Pentti, and Tapper, U. (1994). Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 5(2), 111–126. <https://doi.org/10.1002/env.3170050203>
- Pandis, S. N., Harley, R. A., Cass, G. R., and Seinfeld, J. H. (1992). Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmospheric Environment Part A, General Topics*, 26(13), 2269–2282. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90358-R](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90358-R)
- Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Alastuey, A., de la Rosa, J. D., Mantilla, E., de la Campa, A. S., Querol, X., Pey, J., Amato, F., Moreno, T.: Source apportionment of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 18, 260–269, <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0373-4>, 2011.
- Pankow, J. F. (1994). An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment*, 28(2), 189–193. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)90094-9](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)90094-9)
- Panopoulou, A., Liakakou, E., Gros, V., Sauvage, S., Locoge, N., Bonsang, B., Psiloglou, B. E., Gerasopoulos, E., and Mihalopoulos, N.: Non-methane hydrocarbon variability in Athens during wintertime: the role of traffic and heating, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 16139–16154, <https://doi.org/10.5194/acp-18-16139-2018>, 2018.
- Parrish, D. D., Trainer, M., Williams, E. J., Fahey, D. W., Hübler, G., Eubank, C. S., Liu, S. C., Murphy, P. C., Albritton, D. L., and Fehsenfeld, F. C. (1986). Measurements of the NO<sub>x</sub>-O<sub>3</sub> photostationary state at Niwot Ridge, Colorado. *Journal of Geophysical Research*, 91(D5), 5361. <https://doi.org/10.1029/jd091id05p05361>
- Parrish, D. D., Ryerson, T. B., Mellqvist, J., Johansson, J., Fried, A., Richter, D., Walega, J. G., Washenfelder, R. A., de Gouw, J. A., Peischl, J., Aikin, K. C., McKeen, S. A., Frost, G. J., Fehsenfeld, F. C., and Herndon, S. C.: Primary and secondary sources of formaldehyde in urban atmospheres: Houston Texas region, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 3273–3288, <https://doi.org/10.5194/acp-12-3273-2012>, 2012.
- Passant NR (2002) Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds, AEA Technology, Report No. AEAT/ENV/R/0545 Issue 1.
- Pekey, B., and Hande, Y.: The use of passive sampling to monitor spatial trends of volatile organic compounds (VOCs) at an industrial city of Turkey, 97, 213–219, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.09.006>, 2011.
- Pérez, N., Pey, J., Reche, C., Cortés, J., Alastuey, A., and Querol, X. (2016). Impact of harbour emissions on ambient PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Barcelona (Spain): Evidences of secondary aerosol formation within the urban area. *Science of the Total Environment*, 571, 237–250. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.025>
- Perraud, V., Meinardi, S., Blake, D. R., and Finlayson-Pitts, B. J. (2016). Challenges associated with the sampling and analysis of organosulfur compounds in air using real-

- time PTR-ToF-MS and offline GC-FID. *Atmospheric Measurement Techniques*, 9(3), 1325–1340. <https://doi.org/10.5194/amt-9-1325-2016>
- Pey, J., Pérez, N., Cortés, J., Alastuey, A., and Querol, X.: Chemical fingerprint and impact of shipping emissions over a western Mediterranean metropolis: Primary and aged contributions, *Sci. Total Environ.*, 463–464, 497–507, <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.06.061>, 2013.
- Pollack, I. B., Ryerson, T. B., Trainer, M., Parrish, D. D., Andrews, A. E., Atlas, E. L., Blake, D. R., Brown, S. S., Commane, R., Daube, B. C., de Gouw, J. A., Dubé, W. P., Flynn, J., Frost, G. J., Gilman, J. B., Grossberg, N., Holloway, J. S., Kofler, J., Kort, E. A., Kuster, W. C., Lang, P. M., Lefer, B., Lueb, R. A., Neuman, J. A., Nowak, J. B., Novelli, P. C., Peischl, J., Perring, A. E., Roberts, J. M., Santoni, G., Schwarz, J. P., Spackman, J. R., Wagner, N. L., Warneke, C., Washenfelder, R. A., Wofsy, S. C., & Xiang, B. (2012). Airborne and ground-based observations of a weekend effect in ozone, precursors, and oxidation products in the California South Coast Air Basin. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117(D21). [https://doi.org/10.1029/2011JD016772@10.1002/\(ISSN\)2169-8996.CALNEX1](https://doi.org/10.1029/2011JD016772@10.1002/(ISSN)2169-8996.CALNEX1)
- Pozzer, A., Zimmermann, P., Doering, U. M., van Aardenne, J., Tost, H., Dentener, F., Janssens-Maenhout, G., and Lelieveld, J.: Effects of business-as-usual anthropogenic emissions on air quality, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 6915–6937. <https://doi.org/10.5194/acp-12-6915-2012>, 2012.
- Primerano, P., Marino, G., Di Pasquale, S., Mavilia, L., and Corigliano, F.: Possible alteration of monuments caused by particles emitted into the atmosphere carrying strong primary acidity, *Atmos. Environ.*, 34, 3889–3896, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00183-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00183-7), 2000.
- Qin, Y., Walk, T., Gary, R., Yao, X., and Elles, S. (2007). C2-C10 nonmethane hydrocarbons measured in Dallas, USA-Seasonal trends and diurnal characteristics. *Atmospheric Environment*, 41(28), 6018–6032. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.03.008>
- Ras, M. R., Borrull, F., and Marcé, R. M. (2009). Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 28(3), 347–361. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.10.009>
- Redelsperger, J. L., Thorncroft, C. D., Diedhiou, A., Lebel, T., Parker, D. J., and Polcher, J. (2006). African Monsoon Multidisciplinary Analysis: An international research project and field campaign. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 87(12), 1739–1746. <https://doi.org/10.1175/BAMS-87-12-1739>
- Reeves, C. E., Formenti, P., Afif, C., Ancellet, G., Attié, J.-L., Bechara, J., Borbon, A., Cairo, F., Coe, H., Crumeyrolle, S., Fierli, F., Flamant, C., Gomes, L., Hamburger, T., Jambert, C., Law, K. S., Mari, C., Jones, R. L., Matsuki, A., Mead, M. I., Methven, J., Mills, G. P., Minikin, A., Murphy, J. G., Nielsen, J. K., Oram, D. E., Parker, D. J., Richter, A., Schlager, H., Schwarzenboeck, A., and Thouret, V.: Chemical and aerosol

- characterisation of the troposphere over West Africa during the monsoon period as part of AMMA, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7575–7601, <https://doi.org/10.5194/acp-10-7575-2010>, 2010.
- Reich, P. B., and Amundson, R. G. (1985). Ambient Levels of Ozone Reduce Net Photosynthesis in Tree and Crop Species. *Science*, 230(4725), 566–570.
- Ridley, B. A., Madronich, S., Chatfield, R. B., Walega, J. G., Shetter, R. E., Carroll, M. A., and Montzka, D. D. (1992). Measurements and model simulations of the photostationary state during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment: Implications for radical concentrations and ozone production and loss rates. *Journal of Geophysical Research*, 97(D10), 10375. <https://doi.org/10.1029/91JD02287>
- Riemer, D., Pos, W., Milne, P., Farmer, C., Zika, R., Apel, E., Olszyna, K., Kliendienst, T., Lonneman, W., Bertman, S., Shepson, P., and Starn, T. (1998). Observations of nonmethane hydrocarbons and oxygenated volatile organic compounds at a rural site in the southeastern United States. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 103(D21), 28111–28128. <https://doi.org/10.1029/98JD02677>
- Rinne, H. J. I., Guenther, A. B., Greenberg, J. P., and Harley, P. C. (2002). Isoprene and monoterpene fluxes measured above Amazonian rainforest and their dependence on light and temperature. *Atmospheric Environment*, 36(14), 2421–2426. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00523-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00523-4)
- Roberts, J. M. (1990). The atmospheric chemistry of organic nitrates. *Atmospheric Environment Part A, General Topics*, Vol. 24, pp. 243–287. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90108-Y](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90108-Y)
- Roberts, J. M., Fehsenfeld, F. C., Liu, S. C., Bollinger, M. J., Hahn, C., Albritton, D. L., and Sievers, R. E. (1984). Measurements of aromatic hydrocarbon ratios and NO<sub>x</sub> concentrations in the rural troposphere: Observation of air mass photochemical aging and NO<sub>x</sub> removal. *Atmospheric Environment*, 18(11), 2421–2432. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(84\)90012-X](https://doi.org/10.1016/0004-6981(84)90012-X)
- Rohrer, F., Brüning, D., Grobler, E. S., Weber, M., Ehhalt, D. H., Neubert, R., Schüßler, W., and Levin, I. (1998). Mixing ratios and photostationary state of NO and NO<sub>2</sub> observed during the POPCORN field campaign at a rural site in Germany. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 31(1–2), 119–137. <https://doi.org/10.1023/A:1006166116242>
- Romano, A., Fischer, L., Herbig, J., Campbell-Sills, H., Coulon, J., Lucas, P., Cappellin, L., and Biasioli, F. (2014). Wine analysis by FastGC proton-transfer reaction-time-of-flight-mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 369, 81–86. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2014.06.006>
- Roukos, Sander, S. P., Friedl, R. R., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., Nasa, M. J. K., Washington, H., ... Orkin, V. L. (2006). *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies Evaluation Number 15 NASA Panel for Data Evaluation*. Retrieved from Pasadena, CA : Jet Propulsion Laboratory, National Aeronautics and Space Administration, 2006 website: <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>

- Roukos, J., Plaisance, H., Leonardis, T., Bates, M. and Locoge, N.: Development and validation of an automated monitoring system for oxygenated volatile organic compounds and nitrile compounds in ambient air, *Chromatographia*, **70**, 1216, 8642–8651, doi:10.1016/j.chroma.2009.10.018, 2009.
- Ryerson, T. B., Buhr, M. P., Frost, G. J., Goldan, P. D., Holloway, J. S., Hübler, G., Jobson, B. T., Kuster, W. C., McKeen, S. A., Parrish, D. D., Roberts, J. M., Sueper, D. T., Trainer, M., Williams, J., & Fehsenfeld, F. C. (1998). Emissions lifetimes and ozone formation in power plant plumes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **103**(D17), 22569–22583. <https://doi.org/10.1029/98JD01620>
- Salameh, T., Afif, C., Sauvage, S., Borbon, A., and Locoge, N.: Speciation of non-methane hydrocarbons (NMHCs) from anthropogenic sources in Beirut, Lebanon. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **21**, 10867–10877, <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2978-5>, 2014.
- Salameh, Therese. (2014). Sources d' émission du carbone organique gazeux à Beyrouth
- Salameh, T., Borbon, A., Afif, C., Sauvage, S., Leonardis, T., Gaimoz, C., and Locoge, N.: Composition of gaseous organic carbon during ECOCEM in Beirut, Lebanon: new observational constraints for VOC anthropogenic emission evaluation in the Middle East, *Atmos. Chem. Phys.*, **17**, 193–209, <https://doi.org/10.5194/acp-17-193-2017>, 2017.
- Salameh T., Sauvage, S., Afif, C., Borbon, A., Léonardis, T., Brioude, J., Waked, A., and Locoge, N.: Exploring the seasonal NMHC distribution in an urban area of the Middle East during ECOCEM campaigns: very high loadings dominated by local emissions and dynamics, *Environ. Chem.*, <http://dx.doi.org/10.1071/EN14154>, 2015.
- Salameh, T., Sauvage, S., Afif, C., Borbon, A., and Locoge, N.: Source apportionment vs. emission inventories of non-methane hydrocarbons (NMHC) in an urban area of the Middle East: Local and global perspectives, *Atmos. Chem. Phys.*, **16**, 3595–3607, <https://doi.org/10.5194/acp-16-3595-2016>, 2016.
- Salisbury, G., Rickard, A. R., Monks, P. S., Allan, B. J., Bauguitte, S., Penkett, S. A., Carslaw, N., Lewis, A.C., Creasey, D.J., Heard, D.E., Jacobs, P.J., and Lee, J. D. (2001). Production of peroxy radicals at night via reactions of ozone and the nitrate radical in the marine boundary layer. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **106**(D12), 12669–12687. <https://doi.org/10.1029/2000JD900754>
- Sander, S. P., Friedl, R. R., Golden, D. M., Kurylo, M. J., Moortgat, G. K., Wine, P. H., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., Molina, M. J., Diego, S., Jolla, L., Huie, R. E., and Orkin, V. L. (2006). Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies Evaluation Number 15. Cross Sections, California(15), 1–153. Retrieved from <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>

- Schade, G. W., Solomon, S. J., Dellwik, E., Pilegaard, K., and Ladstätter-Weissenmayer, A.: Methanol and other VOC fluxes from a Danish beech forest during late springtime, *Biogeochemistry*, 106, 337–355, <https://doi.org/10.1007/s10533-010-9515-5>, 2011.
- Schultz, M. G., Schröder, S., Lyapina, O., Cooper, O. R., Galbally, I., Petropavlovskikh, I., Von Schneidemesser, E., Tanimoto, H., Elshorbany, Y., Naja, M., Seguel, R. J., Dauert, U., Eckhardt, P., Feigenspan, S., Fiebig, M., Hjellbrekke, A. G., Hong, Y. D., Kjeld, P. C., Koide, H., Lear, G., Tarasick, D., Ueno, M., Wallasch, M., Baumgardner, D., Chuang, M. T., Gillett, R., Lee, M., Molloy, S., Moolla, R., Wang, T., Sharps, K., Adame, J. A., Ancellet, G., Apadula, F., Artaxo, P., Barlasina, M. E., Bogucka, M., Bonasoni, P., Chang, L., Colomb, A., Cuevas-Agulló, E., Cupeiro, M., Degorska, A., Ding, A., Fröhlich, M., Frolova, M., Gadhavi, H., Gheusi, F., Gilge, S., Gonzalez, M. Y., Gros, V., Hamad, S. H., Helmig, D., Henriques, D., Hermansen, O., Holla, R., Hueber, J., Im, U., Jaffe, D. A., Komala, N., Kubistin, D., Lam, K. S., Laurila, T., Lee, H., Levy, I., et al., (2017). Tropospheric Ozone Assessment Report: Database and metrics data of global surface ozone observations. *Elementa*, 5, 43. <https://doi.org/10.1525/elementa.244>
- Seco, R., Penuelas, J., & Filella, I. (2007). Short-chain oxygenated VOCs: Emission and uptake by plants and atmospheric sources, sinks, and concentrations. *Atmospheric Environment*, 41(12), 2477-2499.
- Seibert, P., Beyrich, F., Gryning, S. E., Joffre, S., Rasmussen, A., and Tercier, P. (2000, January 1). Review and intercomparison of operational methods for the determination of the mixing height. *Atmospheric Environment*, Vol. 34, pp. 1001–1027. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00349-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00349-0)
- Seigneur, C. (2018). Pollution atmosphérique: Concepts, théorie et application.
- Seinfeld, J. H., and Pandis, S. N. (2016). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons.
- Shaw, S. L., Chisholm, S. W., and Prinn, R. G. (2003). Isoprene production by *Prochlorococcus*, a marine cyanobacterium, and other phytoplankton. *Marine Chemistry*, 80(4), 227–245. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(02\)00101-9](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(02)00101-9)
- Shetter, R. E., Stedman, D. H., and West, D. H. (1983). The NO/NO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> photostationary state in Claremont, California. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 33(3), 212–214. <https://doi.org/10.1080/00022470.1983.10465566>
- Shi, X., and Brousseau, G. P. (2020). The Response in Air Quality to the Reduction of Chinese Economic Activities During the COVID-19 Outbreak. *Geophysical Research Letters*, 47(11), e2020GL088070. <https://doi.org/10.1029/2020GL088070>
- Shindell, D., and Faluvegi, G. (2009). Climate response to regional radiative forcing during the twentieth century. *Nature*, 2, 294–300. Retrieved from <https://www.nature.com/articles/ngeo473>

- Shiraiwa, M., and Seinfeld, J. H. (2012). Equilibration timescale of atmospheric secondary organic aerosol partitioning. *Geophysical Research Letters*, 39(24). <https://doi.org/10.1029/2012GL054008>
- Sicard, P., De Marco, A., Agathokleous, E., Feng, Z., Xu, X., Paoletti, E., Rodriguez, J.J.D., Calatayud, V.(2020). Amplified ozone pollution in cities during the COVID-19 lockdown. *Science of the Total Environment*, 735, 139542. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139542>
- Siciliano, B., Dantas, G., da Silva, C. M., and Arbilla, G. (2020). Increased ozone levels during the COVID-19 lockdown: Analysis for the city of Rio de Janeiro, Brazil. *Science of the Total Environment*, 737, 139765. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139765>
- Sigsby, J. E., Tejada, S., Ray, W., Lang, J. M., and Duncan, J. W.: Volatile organic compound emissions from 46 in-use passenger cars, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 466–475, <https://doi.org/10.1021/es00159a007>, 1987.
- Sillman, S. (1995). The use of  $\text{NO}_y$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and  $\text{HNO}_3$  as indicators for ozone- $\text{NO}_x$ -hydrocarbon sensitivity in urban locations. *Journal of Geophysical Research*, 100(D7), 14175. <https://doi.org/10.1029/94JD0295>
- Sillman, S. (2000). Ozone production efficiency and loss of  $\text{NO}_x$  in power plant plumes: Sillman, Photochemical model and interpretation of measurements in Tennessee. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105(D7), 9189–9202. <https://doi.org/10.1029/1999JD901014>
- Sillman, S., and He, D. (2002). Some theoretical results concerning  $\text{O}_3$ - $\text{NO}_x$ -VOC chemistry and  $\text{NO}_x$ -VOC indicators. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 107(22), ACH 26-1. <https://doi.org/10.1029/2001JD001123>
- Sillman, S., Vautard, R., Menut, L., and Kley, D. (2003).  $\text{O}_3$ - $\text{NO}_x$ -VOC sensitivity and  $\text{NO}_x$ -VOC indicators in Paris: Results from models and Atmospheric Pollution Over the Paris Area (ESQUIF) measurements. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, 108(17), 1–12. <https://doi.org/10.1029/2002jd001561>
- Simon, H., Reff, A., Wells, B., Xing, J., and Frank, N. (2015). Ozone trends across the United States over a period of decreasing  $\text{NO}_x$  and VOC emissions. *Environmental Science and Technology*, 49(1), 186–195. <https://doi.org/10.1021/es504514z>
- Simpson, I. J., Blake, D. R., Blake, N. J., Meinardi, S., Barletta, B., Hughes, S. C., Fleming, L. T., Crawford, J. H., Diskin, G. S., Emmons, L. K., Fried, A., Guo, H., Peterson, D. A., Wisthaler, A., Woo, J., Barré, J., Gaubert, B., Kim, J., Kim, M. J., Kim, Y., Knote, C., Mikoviny, T., Pusede, S. E., Schroeder, J. R., Wang, Y., Wennberg, P. O., and Zeng, L. (2020). Characterization, sources and reactivity of volatile organic compounds (VOCs) in Seoul and surrounding regions during KORUS-AQ. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 8. <https://doi.org/10.1525/elementa.434>

- Singh, H. B., Kanakidou, M., Crutzen, P. J., and Jacob, D. J. (1995). High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere. *Nature*, 378(6552), 50–54. <https://doi.org/10.1038/378050a0>
- Singh, H., and Kasting, J. (1988). Chlorine-hydrocarbon photochemistry in the marine troposphere and lower stratosphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*. Retrieved from <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF00130933.pdf>
- Solberg S, Simpson D, Jonson JE, Hjellbrekke AG, D. R. (2004). Ozone in EMP Assessment. European; Perspective.
- Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., and Ngan, F. (2015). NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bulletin of the American Meteorological Society*, Vol. 96, pp. 2059–2077. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>
- Steinbrecht, W., Kubistin, D., Plass-Dülmer, C., Davies, J., Tarasick, D. W., Gathen, P. von der, Deckelmann, H., Jepsen, N., Kivi, R., Lyall, N., Palm, M., Notholt, J., Kois, B., Oelsner, P., Allaart, M., PETERS, A., Gill, M., Van Malderen, R., Delcloo, A. W., Sussmann, R., Mahieu, E., Servais, C., Romanens, G., Stübi, R., Ancellet, G., Godin-Beekmann, S., Yamanouchi, S., Strong, K., Johnson, B., Cullis, P., Petropavlovskikh, I., Hannigan, J., Hernandez, J., Rodriguez, A. D., Nakano, T., Chouza, F., Leblanc, T., Torres, C., Garcia, O., Röhling, A., Schneider, M., Blumenstock, T., Tully, M., Paton-Walsh, C., Jones, N., Querel, R., Strahan, S., Stauffer, R. M., Thompson, A. M., Inness, A., Engelen, R., Chang, K., and Cooper, O. R. (2021). COVID-19 Crisis Reduces Free Tropospheric Ozone across the Northern Hemisphere. *Geophysical Research Letters*, 1–11. <https://doi.org/10.1029/2020gl091987>
- Steiner, A. H., and Goldstein, A. L.: Biogenic VOCs. Volatile organic compounds in the atmosphere, 82-128, 2007.
- Stevenson, D. S., Dentener, F. J., Schultz, M. G., Ellingsen, K., van Noije, T. P. C., Wild, O., Zeng, G., Amann, M., Atherton, C. S., Bell, N., Bergmann, D. J., Bey, I., Butler, T., Cofala, J., Collins, W. J., Derwent, R. G., Doherty, R. M., Drevet, J., Eskes, H. J., Fiore, A. M., Gauss, M., Hauglustaine, D. A., Horowitz, L. W., Isaksen, I. S. A., Krol, M. C., Lamarque, J. F., Lawrence, M. G., Montanaro, V., Müller, J. F., Pitari, G., Prather, M. J., Pyle, J. A., Rast, S., Rodriguez, J. M., Sanderson, M. G., Savage, N. H., Shindell, D. T., Strahan, S. E., Sudo, K., and Szopa, S. (2006). Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 111(8). <https://doi.org/10.1029/2005JD006338>
- Stohl, A., Eckhardt, S., Forster, C., James, P., and Spichtinger, N. (2002). On the pathways and timescales of intercontinental air pollution transport. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D23). <https://doi.org/10.1029/2001JD001396>
- Stull, R. B. (2012). An introduction to boundary layer meteorology (Vol. 13). Springer Science & Business Media.

- Tan, Z., Lu, K., Dong, H., Hu, M., Li, X., Liu, Y., Lu, S., Shao, M., Su, R., Wang, H., Wu, Y., Wahner, A., and Zhang, Y. (2018). Explicit diagnosis of the local ozone production rate and the ozone-NO<sub>x</sub>-VOC sensitivities. *Science Bulletin*, 63(16), 1067–1076. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.07.001>
- Tarasick, D., Galbally, I. E., Cooper, O. R., Schultz, M. G., Ancellet, G., Leblanc, T., Wallington, T. J., Ziemke, J., Liu, X., Steinbacher, M., Stachelin, J., Vigouroux, C., Hannigan, J. W., García, O., Foret, G., Zanis, P., Weatherhead, E., Petropavlovskikh, I., Worden, H., Osman, M., Liu, J., Chang, K. L., Gaudel, A., Lin, M., Granados-Muñoz, M., Thompson, A. M., Oltmans, S. J., Cuesta, J., Dufour, G., Thouret, V., Hassler, B., Trickl, T., and J. L. (2019). Tropospheric Ozone Assessment Report: Tropospheric ozone from 1877 to 2016, observed levels, trends and uncertainties. *Elem Sci Anth*, 7(1), 39. <https://doi.org/10.1525/elementa.376>
- Thera, B. T. P., Dominutti, P., Öztürk, F., Salameh, T., Sauvage, S., Afif, C., Çetin, B., Gaimoz, C., Keleş, M., Evan, S., and Borbon, A.: Composition and variability of gaseous organic pollution in the port megacity of Istanbul: source attribution, emission ratios, and inventory evaluation, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 15131–15156, <https://doi.org/10.5194/acp-19-15131-2019>, 2019.
- Thornton, J. A., Wooldridge, P. J., Cohen, R. C., Martinez, M., Harder, H., Brune, W. H., Williams, E.J., Roberts, J.M., Fehsenfeld, F. C., Hall, S. R., Shetter, R.E., Wert, B P., & Fried, A. (2002). Ozone production rates as a function of NO<sub>x</sub> abundances and HO<sub>x</sub> production rates in the Nashville urban plume. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, 107(12), 1–17. <https://doi.org/10.1029/2001jd000932>
- Trainer, M. (1993). Correlation of ozone with NO<sub>y</sub> in photochemically aged air. *Journal of Geophysical Research*, 98(D2), 2917–2925. <https://doi.org/10.1029/92JD01910>
- Trainer, M., Parrish, D. D., Goldan, P. D., Roberts, J., & Fehsenfeld, F. C. (2000). Review of observation-based analysis of the regional factors influencing ozone concentrations. *Atmospheric Environment*, 34(12–14), 2045–2061. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00459-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00459-8)
- Trebs, I., Mayol-Bracero, O. L., Pauliquevis, T., Kuhn, U., Sander, R., Ganzeveld, L., Meixner, F. X., Kesselmeier, J., Artaxo, P., & Andreae, M. O. (2012). Impact of the Manaus urban plume on trace gas mixing ratios near the surface in the Amazon Basin: Implications for the NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> photostationary state and peroxy radical levels. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 117(5), 1–16. <https://doi.org/10.1029/2011JD016386>
- Unesco 2021 (<https://en.unesco.org/events/eaumega2021/megacities>)
- UNICEF 2018: Population, U.-N.-D. of E. and S. A. (2018). The World’s Cities in 2018. In *The World’s Cities in 2018 - Data Booklet (ST/ESA/ SER.A/417)*.
- Vautard, R., Martin, D., Beekmann, M., Drobinski, P., Friedrich, R., Jaubertie, A., Kley, D., Lattuati, M., Moral, P., Neinger, B., & Theloke, J. (2003). Paris emission inventory diagnostics from ESQUIF airborne measurements and a chemistry transport model.

- Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(17), 1–21.  
<https://doi.org/10.1029/2002jd002797>
- Varotsos, C., Tzanis, C. and Cracknell, A.: The enhanced deterioration of the cultural heritage monuments due to air pollution, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 16, 590-592, <https://doi.org/10.1007/s11356-009-0114-8>, 2009.
- Venter, Z. S., Aunan, K., Chowdhury, S., and Lelieveld, J. (2020). COVID-19 lockdowns cause global air pollution declines. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 117(32), 18984–18990. <https://doi.org/10.1073/pnas.2006853117>
- Vestreng, V., Ntziachristos, L., Semb, A., Reis, S., Isaksen, I. S. A., and Tarrasón, L.: Evolution of NO<sub>x</sub> emissions in Europe with focus on road transport control measures, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1503–1520, <https://doi.org/10.5194/acp-9-1503-2009>, 2009.
- Viana, M., Hammingh, P., Colette, A., Querol, X., Degraeuwe, B., Vlioger, I. de, and van Aardenne, J. : Impact of maritime transport emissions on coastal air quality in Europe, *Atmos. Environ.*, 90, 96–105, <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2014.03.046>, 2014.
- Viana, M., Kuhlbusch, T. A. J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R. M., Hopke, P. K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A. S. H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählin, P., Vecchi, R., Miranda, A. I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., and Hitzenberger, R. (2008). Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 39, pp. 827–849. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.007>
- Volz-Thomas, A., Pätz, H., Houben, N., Konrad, S., Mihelcic, D., Klüpfel, T., and Perner, D. (2003). Inorganic trace gases and peroxy radicals during BERLIOZ at Pabstthum: An investigation of the photostationary state of NO<sub>x</sub> and O<sub>3</sub>. *Journal of Geophysical Research*, 108(D4), 8248. <https://doi.org/10.1029/2001JD001255>
- von Schneidemesser, E., Monks, P. S., and Plass-Duelmer, C.: Global comparison of VOC and CO observations in urban areas, *Atmos. Environ.*, 44, 5053–5064, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.09.010>, 2010.
- Vrekoussis, M., Wittrock, F., Richter, A., and Burrows, J. P. (2010). GOME-2 observations of oxygenated VOCs: what can we learn from the ratio glyoxal to formaldehyde on a global scale? *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 10(8), 19031–19069. <https://doi.org/10.5194/acpd-10-19031-2010>
- Waked, A., and Afif, C. (2012). Emissions of air pollutants from road transport in Lebanon and other countries in the Middle East region. *Atmospheric Environment*, 61, 446–452. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.064>
- Wang, T., Ding, A., Gao, J., and Wu, W. S. (2006). Strong ozone production in urban plumes from Beijing, China. *Geophysical Research Letters*, 33(21). <https://doi.org/10.1029/2006GL027689>

- Wang, T., Xue, L., Brimblecombe, P., Lam, Y. F., Li, L., and Zhang, L. (2017). Ozone pollution in China: A review of concentrations, meteorological influences, chemical precursors, and effects. *Science of the Total Environment*, 575, 1582–1596. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.081>
- Wang, Y., Ren, X., Ji, D., Zhang, J., Sun, J., and Wu, F. (2012). Characterization of volatile organic compounds in the urban area of Beijing from 2000 to 2007. *Journal of Environmental Sciences*, 24(1), 95–101. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60732-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60732-8)
- Warneke, C., Luxembourg, S. L., De Gouw, J. A., Rinne, H. J. I., Guenther, A. B., and Fall, R. (2002). Disjunct eddy covariance measurements of oxygenated volatile organic compounds fluxes from an alfalfa field before and after cutting. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(7–8), ACH 6-1. <https://doi.org/10.1029/2001jd000594>
- Warneke, C., McKeen, S. A., de Gouw, J. A., Goldan, P. D., Kuster, W. C., Holloway, J. S., Williams, E. J., Lerner, B. M., Parrish, D. D., Trainer, M., Fehsenfeld, F. C., Kato, S., Atlas, E. L., Baker, A., and Blake, D. R.: Determination of urban volatile organic compound emission ratios and comparison with an emissions database, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 112, <https://doi.org/10.1029/2006JD007930>, 2007
- Warneke, C., Roberts, J. M., Veres, P., Gilman, J., Kuster, W. C., Burling, I., Yokelson, R., and De Gouw, J. A. ... De Gouw, J. A. (2011). VOC identification and inter-comparison from laboratory biomass burning using PTR-MS and PIT-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 303(1), 6–14. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2010.12.002>
- Warneke, Carsten, De Gouw, J. A., Kuster, W. C., Goldan, P. D., and Fall, R. (2003). Validation of atmospheric VOC measurements by proton-transfer-reaction mass spectrometry using a gas-chromatographic pre-separation method. *Environmental Science and Technology*, 37(11), 2494–2501. <https://doi.org/10.1021/es026266i>
- Watson, J. G., Chow, J. C., and Fujita, E. M. (2001). Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. *Atmospheric Environment*, Vol. 35, pp. 1567–1584. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00461-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00461-1)
- Wesely, M. L., and Hicks, B. B. (2000). A review of the current status of knowledge on dry deposition. *Atmospheric Environment*, 34(12–14), 2261–2282. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00467-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00467-7)
- West, P. W., Sen, B., and Gibson, N. A. (1958). Gas-Liquid Chromatographic Analysis Applied to Air Pollution: Sampling. *Analytical Chemistry*, 30(8), 1390–1397. <https://doi.org/10.1021/ac60140a030>
- WHO. (2005). Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- WHO | Air pollution. (2018). WHO. Retrieved from <http://www.who.int/airpollution/en/>

- Wild, O. (2007). Modelling the global tropospheric ozone budget: Exploring the variability in current models. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(10), 2643–2660. <https://doi.org/10.5194/acp-7-2643-2007>
- Wild, O. (2007). Modelling the global tropospheric ozone budget: Exploring the variability in current models. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(10), 2643–2660. <https://doi.org/10.5194/acp-7-2643-2007>
- Wood, E. C., Herndon, S. C., Onasch, T. B., Kroll, J. H., Canagaratna, M. R., Kolb, C. E., Worsnop, D. R., Neuman, J. A., Seila, R., Zavala, M., and Knighton, W. B.: A case study of ozone production, nitrogen oxides, and the radical budget in Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2499–2516, <https://doi.org/10.5194/acp-9-2499-2009>, 2009.
- Wood, Ezra C., Knighton, W. B., Fortner, E. C., Herndon, S. C., Onasch, T. B., Franklin, J. P., Worsnop, D. R., Dallmann, T. R., Gentner, D. R., Goldstein, A. H., and Harley, R. A. (2015). Ethylene glycol emissions from on-road vehicles. *Environmental Science and Technology*, 49(6), 3322–3329. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00557>
- Wu, F., Yu, Y., Sun, J., Zhang, J., Wang, J., Tang, G., and Wang, Y. (2016). Characteristics, source apportionment and reactivity of ambient volatile organic compounds at Dinghu Mountain in Guangdong Province, China. *Science of the Total Environment*, 548–549, 347–359. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.069>
- Xiao, Q., Li, M., Liu, H., Fu, M., Deng, F., Lv, Z., Man, H., Jin, X., Liu, S., and He, K.: Characteristics of marine shipping emissions at berth: profiles for particulate matter and volatile organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 9527–9545, <https://doi.org/10.5194/acp-18-9527-2018>, 2018.
- Xu, W., Lin, W., Xu, X., Tang, J., Huang, J., Wu, H., and Zhang, X.: Long-term trends of surface ozone and its influencing factors at the Mt Waliguan GAW station, China – Part 1: Overall trends and characteristics, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 6191–6205, <https://doi.org/10.5194/acp-16-6191-2016>, 2016.
- Xu, X., Lin, W., Xu, W., Jin, J., Wang, Y., Zhang, G., Zhang, X., Ma, Z., Dong, Y., Ma, Q., Yu, D., Li, Z., Wang, D., and Zhao, H. (2020). Long-term changes of regional ozone in China: Implications for human health and ecosystem impacts. *Elementa*, 8(1). <https://doi.org/10.1525/ELEMENTA.409>
- Yáñez-Serrano, A. M., Nölscher, A. C., Bourtsoukidis, E., Derstroff, B., Zannoni, N., Gros, V., Lanza, M., Brito, J., Noe, S. M., House, E., Hewitt, C. N., Langford, B., Nemitz, E., Behrendt, T., Williams, J., Artaxo, P., Andreae, M. O., and Kesselmeier, J.: Atmospheric mixing ratios of methyl ethyl ketone (2-butanone) in tropical, boreal, temperate and marine environments, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 10965–10984, <https://doi.org/10.5194/acp-16-10965-2016>, 2016.
- Yang, J. (2004). Photostationary state deviation—estimated peroxy radicals and their implications for HO<sub>x</sub> and ozone photochemistry at a remote northern Atlantic

- coastal site. *Journal of Geophysical Research*, 109(D2), D02312. <https://doi.org/10.1029/2003JD003983>
- Yatkin, S., and Bayram, A.: Source apportionment of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> using positive matrix factorization and chemical mass balance in Izmir, Turkey, *Sci. Total. Environ.*, 390, 109–123, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.08.059>, 2008.
- Yokelson, R. J. (1999). Emissions of formaldehyde, acetic acid, methanol, and other trace gases from biomass fires in North Carolina measured by airborne Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 104(D23), 30109–30125. <https://doi.org/10.1029/1999JD900817>
- Young, P. J., Archibald, A. T., Bowman, K. W., Lamarque, J.-F., Naik, V., Stevenson, D. S., Tilmes, S., Voulgarakis, A., Wild, O., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Cionni, I., Collins, W. J., Dalsøren, S. B., Doherty, R. M., Eyring, V., Faluvegi, G., Horowitz, L. W., Josse, B., Lee, Y. H., MacKenzie, I. A., Nagashima, T., Plummer, D. A., Righi, M., Rumbold, S. T., Skeie, R. B., Shindell, D. T., Strode, S. A., Sudo, K., Szopa, S., and Zeng, G.: Pre-industrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP), *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 2063–2090, <https://doi.org/10.5194/acp-13-2063-2013>, 2013.
- Young, P. J., Naik, V., Fiore, A. M., Gaudel, A., Guo, J., Lin, M. Y., Neu, J. L., Parrish, D. D., Rieder, H. E., Schnell, J. L., Tilmes, S., Wild, O., Zhang, L., Ziemke, J., Brandt, J., Delcloo, A., Doherty, R. M., Geels, C., Hegglin, M. I., Hu, L., Im, U., Kumar, R., Luhar, A., Murray, L., Plummer, D., Rodriguez, J., Saiz-Lopez, A., Schultz, M. G., Woodhouse, M. T., and Zeng, G. (2018). Tropospheric ozone assessment report: Assessment of global-scale model performance for global and regional ozone distributions, variability, and trends. *Elementa*, 6. <https://doi.org/10.1525/elementa.265>
- Yu, D., Tan, Z., Lu, K., Ma, X., Li, X., Chen, S., Zhu, B., Lin, L., Li, Y., Qiu, P., Yang, X., Liu, Y., Wang, H., He, L., Huang, X., and Zhang, Y. (2020). An explicit study of local ozone budget and NO<sub>x</sub>-VOCs sensitivity in Shenzhen China. *Atmospheric Environment*, 224, 117304. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117304>
- Yuan, B., Shao, M., de Gouw, J., Parrish, D. D., Lu, S., Wang, M., Zeng, L., Zhang, Q., Song, Y., Zhang, J., and Hu, M.: Volatile organic compounds (VOCs) in urban air: How chemistry affects the interpretation of positive matrix factorization (PMF) analysis, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 117, D24302, <https://doi.org/10.1029/2012JD018236>, 2012
- Yuan, B., Koss, A. R., Warneke, C., Coggon, M., Sekimoto, K., and Gouw, J. A. De. (2017). Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry : Applications in Atmospheric Sciences. *CHEMICAL R*, 13187–13229. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00325>
- Yuan, B., Warneke, C., Shao, M., and De Gouw, J. A. (2014). Interpretation of volatile organic compound measurements by proton-transfer-reaction mass spectrometry over the deepwater horizon oil spill. *International Journal of Mass Spectrometry*, 358(1), 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2013.11.006>

- Yurdakul, S., Civan, M., Kuntasal, Ö., Doğan, G., Pekey, H., and Tuncel, G.: Temporal variations of VOC concentrations in Bursa atmosphere, *Atmos. Pollut. Res.*, 9, 189–206, <https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.09.004>, 2018.
- Yurdakul, S., Civan, M., Kuntasal, Ö. O., and Tuncel, G.: Temporal variations of BTX compounds in Bursa/Turkey atmosphere, *International Journal Of Global Warming*, 5, 326–344, 2013.
- Yurdakul, S., Civan, M., and Tuncel, G.: Volatile organic compounds in suburban Ankara atmosphere, Turkey: Sources and variability, *Atmos. Res.*, 120–121, 298–311, <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSRES.2012.09.015>, 2013.
- Zanis, P., Hadjinicolaou, P., Pozzer, A., Tyrlis, E., Dafka, S., Mihalopoulos, N., and Lelieveld, J.: Summertime free-tropospheric ozone pool over the eastern Mediterranean/Middle East, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 115–132, <https://doi.org/10.5194/acp-14-115-2014>, 2014.
- Zannoni, N., Gros, V., Sarda Esteve, R., Kalogridis, C., Michoud, V., Dusanter, S., Sauvage, S., Locoge, N., Colomb, A., and Bonsang, B.: Summertime OH reactivity from a receptor coastal site in the Mediterranean Basin, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 12645–12658, <https://doi.org/10.5194/acp-17-12645-2017>, 2017
- Zaveri, R. A., Berkowitz, C. M., Kleinman, L. I., Springston, S. R., Doskey, P. V., Lonneman, W. A., and Spicer, C. W. (2003). Ozone production efficiency and NO<sub>x</sub> depletion in an urban plume: Interpretation of field observations and implications for evaluating O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-VOC sensitivity. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(14). <https://doi.org/10.1029/2002jd003144>
- Zhang, Q. J., Beekmann, M., Freney, E., Sellegri, K., Pichon, J. M., Schwarzenboeck, A., Colomb, A., Bourrienne, T., Michoud, V., and Borbon, A.: Formation of secondary organic aerosol in the Paris pollution plume and its impact on surrounding regions, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 13973–13992, <https://doi.org/10.5194/acp-15-13973-2015>, 2015.
- Zhao, M., Zhang, Y., Ma, W., Fu, Q., Yang, X., Li, C., Zhou, B., Yu, Q., and Chen, L. (2013). Characteristics and ship traffic source identification of air pollutants in China's largest port. *Atmospheric Environment*, 64(x), 277–286. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.007>
- Zheng, J., Zhang, L., Che, W., Zheng, Z., & Yin, S. (2009). A highly resolved temporal and spatial air pollutant emission inventory for the Pearl River Delta region, China and its uncertainty assessment. *Atmospheric Environment*, 43(32), 5112-5122.
- Zheng, Junyu, Shao, M., Che, W., Zhang, L., Zhong, L., Zhang, Y., and Streets, D. (2009). Speciated VOC emission inventory and spatial patterns of ozone formation potential in the Pearl River Delta, China. *Environmental Science and Technology*, 43(22), 8580–8586. <https://doi.org/10.1021/es901688e>
- Ziemke, J. R., Chandra, S., Labow, G. J., Bhartia, P. K., Froidevaux, L., and Witte, J. C.: A global climatology of tropospheric and stratospheric ozone derived from Aura OMI

and MLS measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 9237–9251,  
<https://doi.org/10.5194/acp-11-9237-2011>, 2011.