HAL open science

# Composés organiques volatils dans l'atmosphère : mesures de terrain et étude en laboratoire de dégradation d'une famille d'esters

Min Cai

▶ **To cite this version:**

Min Cai. Composés organiques volatils dans l'atmosphère : mesures de terrain et étude en laboratoire de dégradation d'une famille d'esters. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université d'Orléans, 2021. Français. NNT : 2021ORLE3195 . tel-04209303v2

**HAL Id: tel-04209303**

**https://theses.hal.science/tel-04209303v2**

Submitted on 17 Sep 2023

**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.

# UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

***ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS***

**ICARE-CNRS ORLEANS**

# THÈSE présentée par :

**Min CAI**

Date de soutenance : **15 septembre 2021**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Chimie et Physique de l'Environnement

# Composés organiques volatils dans l'atmosphère : mesures de terrain et étude en laboratoire de dégradation d'une famille d'esters

**THÈSE dirigée par :**

| | |
|---|---|
| **Véronique DAËLE** | Chargée de recherche (HDR) – CNRS-Orléans |

**RAPPORTEURS :**

| | |
|---|---|
| **Abdelkhaleq CHAKIR** | Professeur, Université de Reims |
| **Alexandre TOMAS** | Professeur, IMT Lille-Douai |

---

**JURY :**

| | |
|---|---|
| **Christophe GUIMBAUD** | Professeur, Université d'Orléans, Président du jury |
| **Abdelkhaleq CHAKIR** | Professeur, Université de Reims |
| **Alexandre TOMAS** | Professeur, IMT Lille-Douai |
| **Aline GRATIEN** | Maître de conférences, Université de Paris |
| **Yujing MU** | Professeur, RCEES-CAS, Pékin - Chine |
| **Véronique DAËLE** | Chargée de recherche CNRS (HDR), ICARE Orléans |
| **Abdelwahid MELLOUKI** | Directeur de recherche CNRS, ICARE Orléans |

# Remerciements

Ce manuscrit de thèse est l'aboutissement d'un travail de recherche de quatre années, mais également le fruit de plusieurs collaborations internationales. Au cours de cette aventure, j'ai eu l'immense plaisir de rencontrer, côtoyer, travailler et interagir avec des personnes formidables que je tiens vivement à remercier ici.

Tout d'abord, ma reconnaissance va à mes deux directrice/directeur de thèse, Véronique Daële et Wahid Mellouki. Je souhaite leur dire un grand merci en toute sincérité. Je tiens à les remercier pour les conseils et l'aide qu'ils m'ont apportés depuis le début de mon stage en 2014 jusqu'à maintenant. Je les remercie de m'avoir aidé à améliorer le manuscrit et de m'avoir signalé les points faibles. Je voudrais les remercier d'avoir été à mes côtés pendant la défense et d'avoir contribué à me décharger de la pression pour que je puisse mener à bien passer cette soutenance.

J'adresse ma profonde gratitude à tous les membres du jury de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail. Je souhaite remercier M. Christophe GUIMBAUD pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance ainsi que Messieurs Abdelkhaleq CHAKIR et Alexandre TOMAS qui ont pris le temps d'évaluer mon manuscrit de thèse et m'ont prodigué leurs encouragements. Merci au Professeur Yujing MU et Mme Aline GRATIEN pour leur participation en tant qu'examinateurs lors de cette soutenance et leurs remarques pertinentes.

Ces travaux sont le fruit d'une collaboration très enrichissante et je tiens à remercier tout particulièrement Max R. McGillen et Rodrigo Gibilisco pour leur disponibilité et leurs apports scientifiques. Merci également à Yangang REN et à Chaoyang XUE pour leurs conseils avisés. Merci à Benoit GROSSELIN et Mahmoud IDIR pour leur aide, merci à toutes les personnes dans l'équipe, Li ZHOU, Hajar El-OTHMANI, Lisa MICHELAT.

Vient à présent le temps de remercier l'ensemble des collègues de l'équipe du LPC2E (Laboratoire de Physique et de Chimie de l'Environnement et de l'Espace), Valéry CATOIRE (Merci beaucoup pour vos précieux commentaires et pour vos connaissances théoriques et leçons intéressantes), Stéphane CHEVRIER (merci pour votre savoir-faire technique et votre disponibilité), Alexandre KUKUI (très impressionné par vos compétences pratiques).

Dans le cadre de collaborations internationales, cette thèse m'a permis de croiser et fréquenter une multitude de personnes, qui m'ont tous apporté et/ou appris quelque chose à leur manière et je les en remercie vivement.

Merci au Professeur Yujing MU et les membres de son équipe Zhuobiao MA, Chengtang LIU, et Chenglong ZHANG du RCEES (Research Center for Eco-Environmental

Sciences, Chinese Academy of Sciences) de m'avoir guidé pour maîtriser l'échantillonnage et l'analyse hors ligne. Merci au Professeur Tao WANG et ses doctorants Weihao WANG, Men XIA, et Xiang PENG du PolyU (The Hong Kong Polytechnic University) pour leur aide et leur collaboration sur la campagne menée à Hongkong, même si les travaux ne sont pas présentés ici. Merci à Jinhe WANG et Shuyu SUN (Shandong University of Architecture and Engineering) pour leur aide sur l'analyse COVO. Merci à Yunfeng LI (Chinese Research Academy of Environmental Sciences) pour son aide précieuse sur le modèle PMF. Merci à Ibrahim Ouchen, Nabil Deabji et Mehdi Baramoussi pour leur aide lors de la campagne au Maroc.

Je remercie également le China Scholarship Council (CSC) pour avoir financé mon doctorat.

Je remercie chaleureusement Dunpin et Catherine HONG. Mon oncle Dunpin pour ses soins indéfectibles au fil des années et pour son amitié depuis ma naissance. Merci aussi à la chaleureuse hospitalité de Catherine, qui m'a initié à la culture française et en particulier la cuisine.

Mes remerciements vont également à ma famille et amis proches pour leur attention et leurs encouragements.

Enfin, j’ai une profonde reconnaissance pour ma petite amie Yifan DING, qui a encouragé mes choix, qui m’a soutenu et qui a tout mis en œuvre, sur le plan personnel, pour la réussite de ce projet.

# Résumé

La pollution atmosphérique à l'échelle locale et régionale est un problème d'environnement majeur en raison des effets qu'elle engendre sur la santé de l'homme et son environnement. Ce type de pollution est dû notamment à l'oxydation de composés organiques volatils (COVs) par différents oxydants atmosphériques comme les radicaux hydroxyles (OH), nitrates ($NO_3$), l'atome de chlore (Cl) ou l'ozone ($O_3$). Il est donc nécessaire de bien connaître les mécanismes chimiques de dégradation de ces COVs dans les conditions atmosphériques. L'objet de cette étude comprend d'abord des mesures de constantes de vitesse de réaction d'esters insaturés, avec les radicaux OH et l'ozone ainsi que la détermination de leurs mécanismes réactionnels. Ces esters sont des COVs souvent utilisés dans l'industrie. Ceux qui ont été ciblés sont le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-propyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'iso-propyle, le méthacrylate d'iso-butyle et le méthacrylate de méthyle entièrement deutéré ; l'objectif étant aussi d'étudier l'effet de la substitution sur la réactivité de ces composés. Ces mesures cinétiques ont été réalisées à l'aide de deux dispositifs expérimentaux, une cellule de photolyse laser couplée à la fluorescence induite par laser et une chambre de simulation atmosphérique. Cette dernière a aussi été utilisée pour les études mécanistiques de ces réactions.

En plus des études conduites au laboratoire, ce travail présente des études effectuées sur le terrain en air ambiant. Des mesures réalisées au supersite – Voltaire-Helios, situé sur le campus CNRS d'Orléans, visaient à analyser l'effet du premier confinement lié à la pandémie de Covid-19. Ce travail présente aussi les résultats de la première grande campagne de mesures réalisée au Maroc dans la station de recherche atmosphérique ATLAS-MOHAMMED V vouée à devenir un observatoire à long terme de l'environnement atmosphérique régional en Afrique du Nord.



**Mots-clés :** Chimie atmosphérique, pollution, radicaux OH, ozone, cinétiques de réaction, constantes de vitesse, Composés Organiques Volatils

# Abstract

Air pollution on a local and regional scale is a major environmental problem because of the effects on human health and the environment. This pollution is due in particular to the oxidation of volatile organic compounds (VOCs) by various atmospheric oxidants such as hydroxyl radicals (OH), nitrates ($NO_3$), chlorine atom (Cl) or ozone ($O_3$). It is therefore necessary to know the chemical mechanisms of degradation of these VOCs under atmospheric conditions. The aim of this study is to measure the reaction rate constants of unsaturated esters with OH radicals and ozone, and to determine their mechanisms of reaction. These esters are often used in industry. Those targeted in the present work are methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-propyl methacrylate, n-butyl methacrylate, iso-propyl methacrylate, iso-butyl methacrylate and fully deuterated methyl methacrylate; the aim being also to study the effect of substitution on the reactivity of these compounds. These kinetic measurements were carried out using two experimental set-ups, a laser photolysis cell coupled to laser-induced fluorescence and an atmospheric simulation chamber. The latter was also used for the mechanistic studies of these reactions.

In addition to the laboratory studies, this work reports on field studies in ambient air. Measurements carried out at the Voltaire-Helios supersite, located on the CNRS campus in Orléans, were aimed at analysing the effect of the first lockdown related to the Covid-19 pandemic. This work also presents the results of the first major field campaign carried out in Morocco at the ATLAS-MOHAMMED V atmospheric research station, which is intended to become a long-term observatory for the regional atmospheric environment in North Africa studies.



**Keywords:** Atmospheric chemistry, OH radicals, ozone, kinetic reaction rate, Volatile Organic Compounds

# TABLE DES MATIERES

*Remerciements* ..... *3*

*Résumé* ..... *5*

*Abstract* ..... *6*

*TABLE DES MATIERES* ..... *7*

*Introduction générale* ..... *11*

*1 Contexte scientifique* ..... *13*

**1.1 L'Atmosphère** ..... **13**

**1.2 Composés Organiques Volatils (COV)** ..... **14**

1.2.1 Définitions ..... 14

1.2.2 Structure ..... 16

**1.3 Les sources de COV** ..... **17**

1.3.1 Émissions d'origines biogéniques ..... 17

1.3.2 Émissions d'origines anthropiques ..... 19

1.3.3 Sources secondaires ..... 24

**1.4 Le comportement des COV dans l'atmosphère** ..... **25**

1.4.1 Processus de transport ..... 25

1.4.1.1 Transport horizontal ..... 25

1.4.1.2 Transport vertical ..... 25

1.4.1.3 Transport longue distance des polluants ..... 27

1.4.2 Processus de dépôt et d'adsorption ..... 27

1.4.3 La chimie atmosphérique ..... 28

1.4.3.1 Photo oxydation ..... 28

1.4.3.2 Chimie des radicaux OH ..... 29

1.4.3.2.1 Formation des radicaux hydroxyles ..... 29

1.4.3.2.2 Réaction des radicaux hydroxyles avec les COV ..... 30

1.4.3.3 Chimie de l'ozone ..... 31

1.4.3.3.1 Formation de l'ozone dans la troposphère ..... 31

1.4.3.3.2 Réaction de l'ozone avec les COV ..... 32

1.4.3.4 Chimie de l'atome Cl ..... 33

1.4.3.4.1 Formation de l'atome Cl ..... 33

1.4.3.4.2 Réaction de l'atome Cl avec les COV ..... 34

1.4.3.5 Chimie de $NO_3$ ..... 35

1.4.3.5.1 Formation des radicaux nitrates ..... 35
1.4.3.5.2 Réaction des radicaux nitrates avec les COV ..... 36
1.4.3.6 Formation d'aérosols organiques secondaires ..... 37

**1.5 Impacts des COV ..... 39**

1.5.1 Impacts sanitaires ..... 39
1.5.2 Impacts environnementaux ..... 40

**1.6 Motivation de l'étude ..... 40**

***2 Méthode expérimentale et instrumentation ..... 43***

**2.1 Etude cinétique ..... 43**

2.1.1 Chambre de simulation atmosphérique (CSA) ..... 43
2.1.1.1 Dispositif expérimental ..... 43
2.1.1.2 Instruments de mesure ..... 45
2.1.2 Photolyse Laser Pulsée couplée à la Fluorescence Induite par Laser (PLP-FIL) ..... 47
2.1.3 Méthodologie ..... 48
2.1.3.1 La méthode absolue ..... 48
2.1.3.2 La méthode relative ..... 49

**2.2 Etudes de terrain ..... 51**

2.2.1 II.2.1 Mesures *in situ* avec le système AirmoVOC ..... 51
2.2.1.1 Partie GC-FID de l'AirmoVOC ..... 52
2.2.1.1.1 Principe général de fonctionnement d'un GC-FID ..... 52
2.2.1.1.2 Description du GC-FID (AirmoVOC) utilisé dans ce travail ..... 55
2.2.1.2 Partie spectrométrie de masse (MS) de l'AirmoVOC ..... 57
2.2.1.3 Partie auto-calibration ..... 58
2.2.2 Mesures hors site à l'aide d'échantillonneur et analyse par HPLC ..... 59
2.2.2.1 Echantillonneur à cartouches DNPH ..... 59
2.2.2.1.1 L'échantillonneur ..... 59
2.2.2.1.2 Cartouches DNPH ..... 59
2.2.2.2 Analyse des cartouches par HPLC ..... 61

***3 Détermination des constantes de vitesse des réactions du radical OH et de l'ozone avec une série d'esters insaturés ..... 65***

**3.1 Introduction ..... 65**

**3.2 Description des produits chimiques utilisés ..... 66**

**3.3 Etudes du radical OH avec les esters par PLP-FIL avec la méthode absolue ..... 66**

3.3.1 Conditions expérimentales ..... 66

3.3.2 Constantes de vitesse ..... 67
3.3.3 Discussions ..... 71
3.3.3.1 Comparaison avec la littérature ..... 71
3.3.3.2 Réactivité des esters insaturés envers le radical OH ..... 73
**3.4 Etude des réactions de l'ozone avec les esters en CSA ..... 76**
3.4.1 Conditions expérimentales ..... 76
3.4.2 Constantes de vitesse ..... 76
3.4.2.1 Mesure avec la méthode absolue (MA) ..... 76
3.4.2.2 Mesure avec la méthode relative (MR) ..... 79
3.4.3 Discussions ..... 82
3.4.3.1 Comparaison avec la littérature ..... 82
3.4.3.2 Réaction de $O_3$ avec les esters insaturés ..... 83
**3.5 Conclusion et implication atmosphérique ..... 85**
**3.6 Annexe ..... 87**
***4 Campagne de mesures sur la station de recherche atmosphérique d'Orléans (Supersite Voltaire-HELIOS) ..... 95***
**4.1 Introduction ..... 95**
**4.2 Méthode expérimentale ..... 97**
4.2.1 Description du site de mesure ..... 97
4.2.2 Instrumentation ..... 98
4.2.2.1 Mesures des BTEX ..... 98
4.2.2.2 Mesures des NOx, $O_3$, particules et carbone suie ..... 98
4.2.2.3 Données météorologiques ..... 99
**4.3 Résultats et discussions ..... 99**
4.3.1 Présentation des données ..... 99
4.3.2 Comparaison avec les données précédentes obtenues sur le même site de mesure ..... 102
4.3.3 Variations diurnes et corrélations ..... 103
4.3.4 Évaluation des ratios de BTEX ..... 105
4.3.5 Effets des comportements humains et de la météo ..... 108
**4.4 Conclusion ..... 111**
**4.5 Annexes ..... 112**
***5 Campagne de mesures sur la station de recherche atmosphérique de Michlifen (Maroc) ..... 113***

**5.1 Introduction ..... 113**

**5.2 Partie expérimentale ..... 115**

5.2.1 Mesures des COV ..... 115

5.2.2 Mesures des COVO ..... 115

5.2.3 Mesures des NOx, $O_3$, CO et de la carbone suie ..... 116

**5.3 Résultats et discussion ..... 118**

5.3.1 Présentation des données ..... 118

5.3.2 Comparaison avec d'autres villes d'Afrique ..... 122

5.3.3 Identification des sources des COV mesurés à l'aide du modèle Positive Matrix Factorisation (PMF) 125

5.3.4 Variation temporelle et distribution spatiale des sources de COV ..... 130

5.3.5 Réactivité photochimique des COV ..... 135

**5.4 Conclusion ..... 136**

***Conclusion générale ..... 138***

***Références ..... 141***

# Introduction générale

La pollution atmosphérique à l'échelle locale et régionale est un problème d'environnement majeur en raison des effets qu'elle engendre sur la santé de l'homme et son environnement. Ce type de pollution est dû notamment à l'oxydation de composés organiques volatils (COVs) par différents oxydants atmosphériques comme les radicaux hydroxyles (OH), nitrates ($NO_3$), l'atome de chlore (Cl) ou l'ozone ($O_3$). Il est donc nécessaire de bien connaître les mécanismes chimiques de dégradation de ces COVs dans les conditions atmosphériques.

L'observation de terrain, la mesure en laboratoire et la modélisation sont les trois éléments fondamentaux de la chimie atmosphérique. Les progrès de la chimie atmosphérique dépendent souvent de l'interaction entre ces composants qui forment un tout. Par exemple, les observations peuvent nous indiquer qu'il existe plus d'un composé chimique qu'on ne le pensait auparavant. Cela stimulera de nouvelles recherches en modélisation et en laboratoire, ce qui augmentera notre compréhension scientifique des observations.

Les observations de terrain de la composition chimique de l'atmosphère nous indiquent comment la composition de l'atmosphère change en fonction du temps. Ces observations sont de plus en plus effectuées par des satellites, qui donnent une image globale de la pollution atmosphérique et de la chimie qui la contrôle. Les observations de surface ont l'avantage de fournir des enregistrements à long terme avec une résolution temporelle élevée, mais sont limitées dans l'espace vertical et horizontal à partir duquel elles fournissent des données. Certains instruments de surface, tels que le lidar, peuvent fournir des profils verticaux des concentrations de produits chimiques et d'aérosols, mais restent limités dans leur couverture horizontale.

Les expériences en laboratoire sont essentielles pour comprendre les sources et les puits de polluants et de composés naturels. Elles sont réalisées dans un endroit contrôlé, permettant une évaluation individuelle de réactions chimiques spécifiques ou une évaluation des caractéristiques d'une composition atmosphérique donnée. Les types d'analyse d'intérêt comprennent les réactions en phase gazeuse et les réactions hétérogènes pertinentes pour la formation et la croissance des aérosols. L'étude de la photochimie atmosphérique, qui quantifie le taux de dissociation des molécules par la lumière solaire et les produits qui en résultent, revêt également une grande importance.

Afin de synthétiser et de tester la compréhension théorique de la chimie atmosphérique, des modèles informatiques sont utilisés. Les modèles numériques résolvent les équations différentielles régissant les concentrations de produits chimiques dans l'atmosphère. Un

compromis courant dans les modèles numériques réside entre le nombre de composés chimiques et de réactions chimiques modélisés par rapport à la représentation du transport et du mélange dans l'atmosphère. Par exemple, un modèle en boîte peut contenir des centaines voire des milliers de réactions chimiques, mais il ne peut représenter que très grossièrement le mélange dans l'atmosphère. En revanche, les modèles 3D représentent de nombreux processus physiques dans l'atmosphère, mais en raison de la limitation des ressources informatiques, le nombre de réactions et de composés chimiques est bien moindre. Les modèles peuvent être utilisés pour interpréter les observations, tester la compréhension des réactions chimiques et prédire les concentrations futures de produits chimiques dans l'atmosphère.

L'objet de cette étude comprend d'abord des mesures de constantes de vitesse de réaction d'esters insaturés, avec les radicaux OH et l'ozone ainsi que la détermination de leurs mécanismes réactionnels. Ces esters sont des COVs souvent utilisés dans l'industrie. Ceux qui ont été ciblés dans le présent travail sont le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-propyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'iso-propyle, le méthacrylate d'iso-butyle et le méthacrylate de méthyle entièrement deutéré ; l'objectif étant aussi d'étudier l'effet de la substitution sur la réactivité de ces composés. Ces mesures cinétiques ont été réalisées à l'aide de deux dispositifs expérimentaux, une cellule de photolyse laser couplée à la fluorescence induite par laser et une chambre de simulation atmosphérique. Cette dernière a aussi été utilisée pour les études mécanistiques de ces réactions.

En plus des études faites au laboratoire, ce travail reporte des études effectuées sur le terrain en air ambiant. Des mesures réalisées au supersite – Voltaire-Helios, situé sur le campus CNRS d'Orléans, visaient à analyser l'effet du premier confinement lié à la pandémie de Covid-19. Ce travail présente aussi les résultats de la première grande campagne de mesures réalisée au Maroc dans la station de recherche atmosphérique ATLAS-MOHAMMED V vouée à devenir un observatoire à long terme de l'environnement atmosphérique régional en Afrique du Nord.

# 1 Contexte scientifique

## 1.1 L'Atmosphère

L'atmosphère terrestre désigne l'enveloppe gazeuse qui entoure notre planète. Elle n'est pas une couche uniforme, mais présente au contraire une stratification marquée qu'il convient de séparer en plusieurs couches : la troposphère, la stratosphère, la mésosphère et la thermosphère (Figure 1-1).

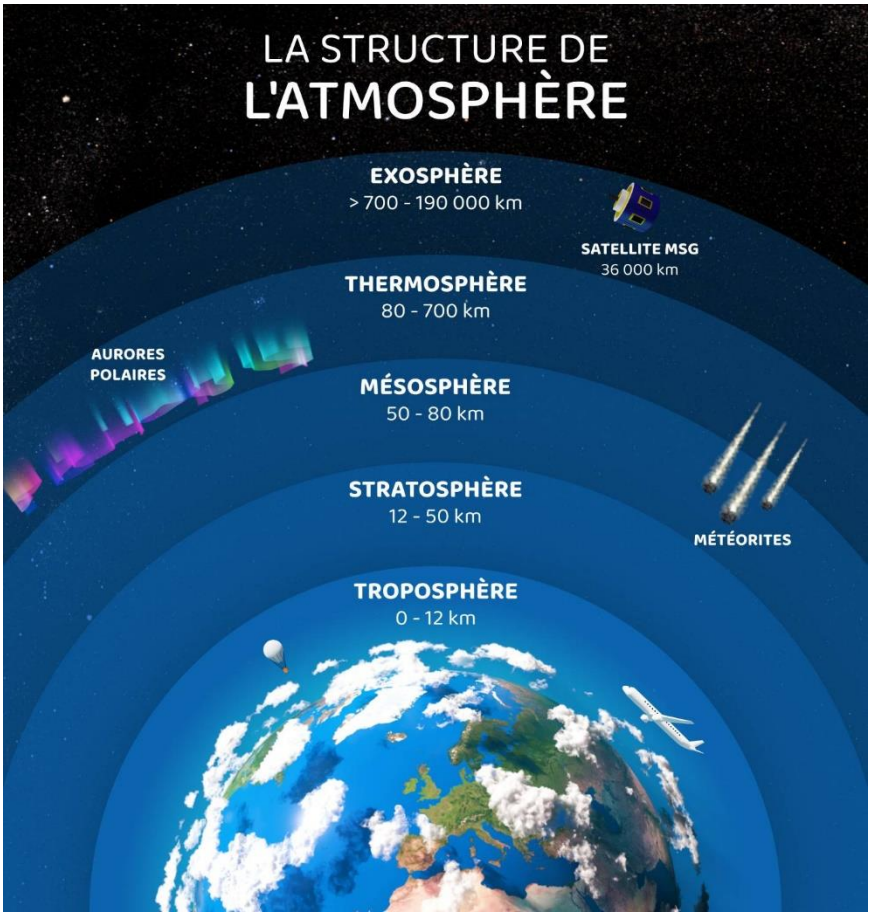


*Figure 1-1 Les différentes couches de l'atmosphère (Source : Météo-France, https://meteofrance.com/actualites-et-dossiers/comprendre-la-meteo/cest-quoi-latmosphere).*

La troposphère est la couche de l'atmosphère la plus proche de la surface de la Terre. Elle s'étend depuis la surface jusqu'aux altitudes de 10 à 17 km selon la latitude et la saison. La température y est essentiellement décroissante avec l'altitude. C'est une couche qui contient l'essentiel de la masse de l'atmosphère et où se passent les phénomènes météorologiques. La stratosphère est située entre 10 à 50 km d'altitude. Dans cette couche, la température commence à augmenter avec l'altitude. Cette rupture de gradient de température limite les échanges entre la troposphère et la stratosphère. Dans la stratosphère, on trouve la couche d'ozone qui absorbe

la majorité des rayons solaires ultraviolets qui sont extrêmement nocifs pour tout être vivant. Au-dessus de la stratosphère, c'est la mésosphère qui s'étend en moyenne de 50 à 80 km d'altitude. Dans cette couche, la température recommence à décroître avec l'altitude pour atteindre -90 C° à la mésopause. La thermosphère est la couche la plus haute, elle commence à partir de 80 km, ses limites supérieures ne sont atteintes qu'à 700 kilomètres du niveau de la terre. Avec la mésosphère et la partie basse de l'exosphère, elle constitue l'ionosphère, région atmosphérique fortement ionisée. La troposphère dont la chimie affecte la qualité de l'air, notre santé et notre environnement ainsi que le climat, est au cœur de ce travail.

L'atmosphère est principalement composée d'azote ($N_2$), d'oxygène ($O_2$), d'argon (Ar) et de dioxyde de carbone ($CO_2$). Ils sont des composés relativement inertes. La somme de ces espèces représente plus de 99.99 % de la totalité des espèces chimiques que contient l'atmosphère. Certaines particules en suspension dans l'air, des quantités de vapeur d'eau, ainsi que d'infimes quantités de divers gaz à l'état de trace (COV, ozone, oxydes d'azote et de soufre, etc.), constituent les 0.01 % restants. Ces derniers constituants sont cruciaux en chimie atmosphérique, et sont à l'origine de l'essentiel de sa réactivité.

## 1.2 Composés Organiques Volatils (COV)

### 1.2.1 Définitions

Diverses définitions du terme COV sont utilisées dans le monde.

La directive européenne (Journal officiel, 1999) du 11 mars 1999, définit un COV en se basant sur la pression de vapeur saturante : "*tout composé organique (composé contenant au moins l'élément carbone (C) et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène (H), halogènes (fluor, chlore, brome, iode), oxygène (O), soufre (S), phosphore (P), silicium (Si) ou azote (N), à l'exception des oxydes de carbone (CO, $CO_2$), et des carbonates et bicarbonates inorganiques) ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières*". Puis, dans la directive 2004/42/CE, l'Union Européenne définit, les composés organiques volatils comme étant « *tout composé organique ayant une température d'ébullition inférieure ou égale à 250°C mesurée à une pression atmosphérique standard de 101,3 kPa* ».

La définition des COV utilisée par l'Agence américaine de protection de l'environnement (EPA) est la suivante : «*Volatile organic compounds (VOC) means any compound of carbon, excluding carbon monoxide, carbon dioxide, carbonic acid, metallic*

*carbides or carbonates, and ammonium carbonate, which participates in atmospheric photochemical reactions. » (*40 CFR 51.100. CFR - code of federal regulations)

La Chine a longtemps défini les COV en terme de volatilité ; la dernière définition est basée sur la réactivité, ainsi que sur les méthodes de surveillance et d'analyse des COV, et sur les méthodes d'identification et de comptabilisation des sources d'émission de l'industrie, ce qui augmente l'opérabilité. En 2015, une série de normes d'émission de polluants en Chine a défini les COV comme « *des composés organiques qui participent aux réactions photochimiques atmosphériques, ou qui sont mesurés selon des méthodes prescrites ou la comptabilisation des composés organiques identifiés* ».

La norme NF ISO 16000-6 définit les COV selon leur température d'ébullition et distingue, d'après la classification adoptée par l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé, «World Health Organization, WMO») en 1989, les composés organiques en :

- Composé organiques très volatils, température d'ébullition est située dans l'intervalle [50 -100 °C].
- Composés organiques volatils, température d'ébullition est située dans l'intervalle [50-100 °C] à [240-260°C].
- Composés Organique Semi-Volatils (COSV), température d'ébullition est située dans l'intervalle [240 – 260 °C] à [380 -400°C].
- Composés organiques adsorbés ou associés à des particules, température d'ébullition est supérieure à 380 °C.

En chimie de l'atmosphère, il est essentiel de rappeler que l'on distingue également :

- Les Composés Organiques à Volatilité Intermédiaire ou COV-I ($10^3$ µg $m^{-3}$ < COV-I <$10^6$ µg $m^{-3}$)
- Les Composés Organiques Semi-Volatils ou COSV ($10^{-1}$ µg $m^{-3}$ < COSV <$10^3$ µg $m^{-3}$).
- Les Composés Organiques Non Volatils ou CONV (CONV < $10^{-1}$ µg $m^{-3}$).

Ces définitions excluent généralement le méthane ($CH_4$). En raison de sa faible réactivité avec une durée de vie supérieure à 8 ans, de sa large présence naturelle dans l'air et de son impact sur l'environnement, le $CH_4$ n'est pas associé aux mêmes problématiques que les COV réactifs (qui ont un temps de vie de quelques heures à quelques mois).

### 1.2.2 Structure

Les COV consistent en un large éventail d'espèces organiques réparties sur plus d'une centaine de groupes ou familles chimiques. À titre non exhaustif, on distingue les alcanes, les alcènes, les alcynes, les aromatiques, les nitriles, les aldéhydes, les cétones, les alcools, les acides carboxyliques, les esters, les éthers, les dérivés chlorés, nitrés, aminés et bien d'autres. Les quatre premières familles citées peuvent être regroupées sous le nom générique de Composés Hydrocarbonés Non Méthaniques (HCNM). Les composés caractéristiques de chacune de ces familles sont présentés sous leur formule structurale en Figure 1-2.

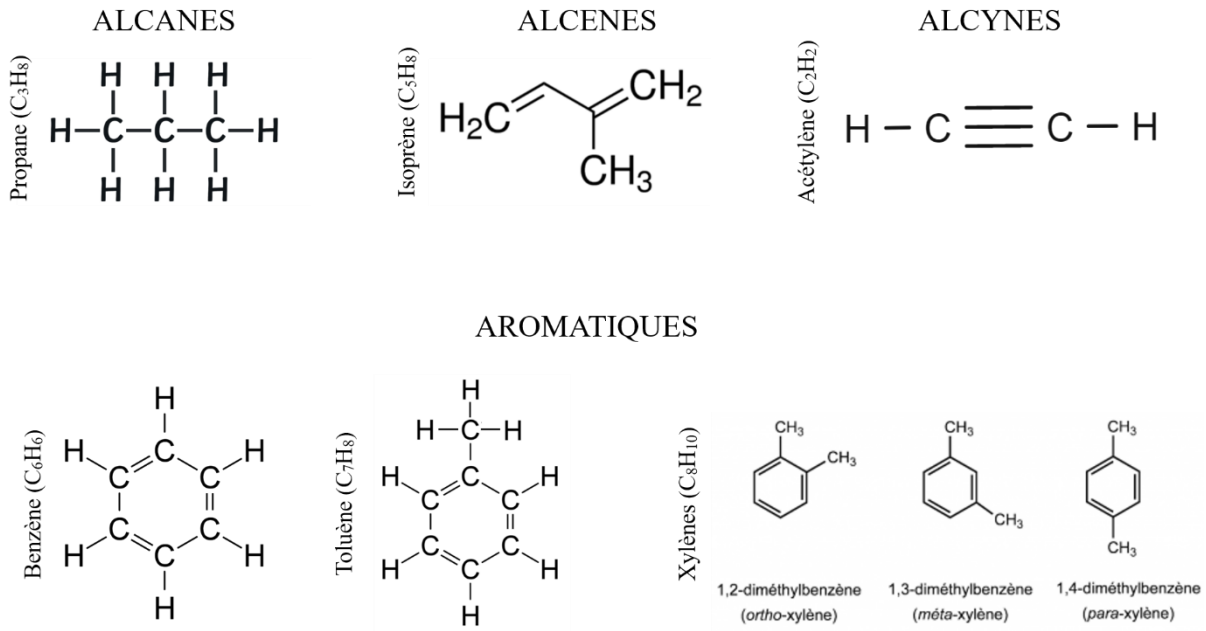


*Figure 1-2 Exemples de HCNM représentatifs des différentes familles.*

Les aldéhydes et cétones sont des COV oxygénés appelés aussi COVO – font également l'objet d'une attention particulière dans cette étude (Figure 1-3). Les COVO contiennent du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène et ont des sources diverses (gaz d'échappement des voitures, plantes par exemple). Ils peuvent être aussi des produits de réactions chimiques atmosphériques.

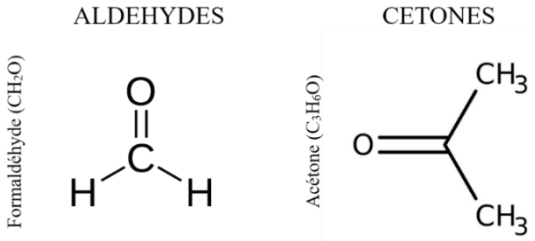


*Figure 1-3 Exemples de COVO étudiés dans les observations au Maroc.*

## 1.3 Les sources de COV

Les COV peuvent provenir directement de sources d'émissions anthropiques (liées aux activités humaines) et / ou naturelles (liées à la végétation). On définit aussi des composés organiques volatils secondaires, ceux produits par réaction chimique in-situ dans l'atmosphère à partir d'un COV primaire.

### 1.3.1 Émissions d'origines biogéniques

Les émissions naturelles représentent à l'échelle planétaire environ 90 %, (Guenther et al., 1995; Müller, 1992; Warneke et al., 2007), des rejets des COV. Il peut s'agir d'émissions de forêts, de cultures, de prairies, océaniques, etc. Les COV émis par la végétation comportent plusieurs familles de produits comprenant principalement des terpènes, parmi lesquels l'isoprène et les monoterpènes qui sont considérés comme étant les plus abondants. Les autres COV biogéniques sont des composés oxygénés comme les aldéhydes, cétones, alcools, acides, etc. Les émissions océaniques ont pour origine une sursaturation de l'eau de mer en hydrocarbures qui engendre un transfert de composés de l'eau de mer vers la couche limite marine (Bonsang et al., 1988). Les principales espèces émises sont l'éthène et le propène. L'isoprène fait également l'objet de sources océaniques qui toutefois, restent faibles par rapport aux sources terrestres (Broadgate et al., 2004; Liakakou et al., 2007). A noter que ces émissions naturelles sont fonction d'un certain nombre de conditions météorologiques : la température ambiante, l´ensoleillement et les saisons. Les terpènes sont donc fortement émis pendant l'été (Guenther et al., 1995; Sindelarova et al., 2014).

Compte tenu de l'importance mondiale des émissions d'**isoprène** et de leur impact sur la chimie atmosphérique, certaines études ont utilisé des modèles mondiaux, régionaux ou des données de satellite pour estimer les émissions totales d'isoprène (Figure 1-4). Les différences dans toutes ces valeurs d'émission sont principalement dues au type de modèle utilisé et à la période d'étude considérée. Les émissions totales par la végétation terrestre s'élèvent à 760 $TgC.an^{-1}$ ($1Tg = 10^{12}$ g), avec l'isoprène étant le contribuant majeur à ces émissions (70%), suivis par les monoterpènes (11%), le méthanol (6%), l'acétone (3%), les sesquiterpènes (2.5%) (Sindelarova et al., 2014). L'isoprène est émis par les feuilles de la végétation (Harley et al., 1999; Monson et al., 2012) dont le taux dépend notamment de la quantité de lumière disponible ainsi que de la température (Guenther et al., 1993).

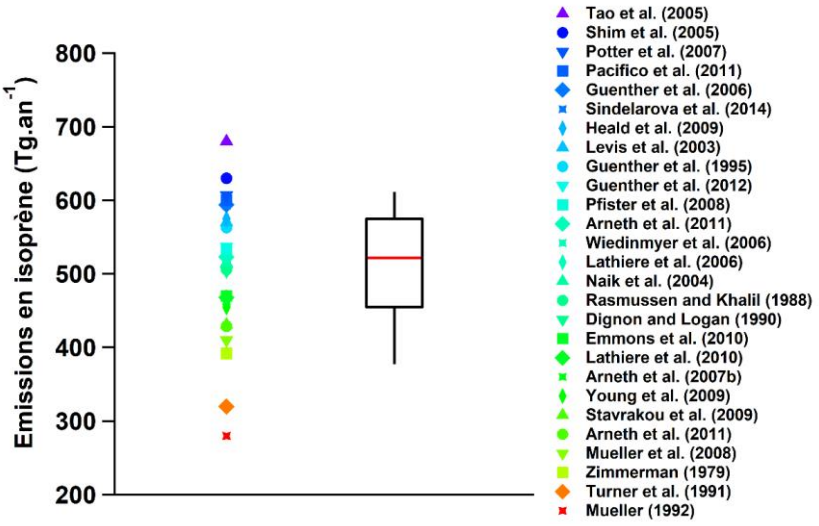


*Figure 1-4 Emissions globales d'isoprène (TgC.an-1) estimées par de précédentes études. La boîte à moustache représente les différentes statistiques associées aux études considérées.(Leglise, 2019)*

En termes d'émissions atmosphériques, les **monoterpènes** représentent également une part non négligeable (Figure 1-5). Les monoterpènes sont produits par les plantes dans un but défensif contre les herbivores (Litvak and Monson, 1998) ou pour lutter contre un stress induit par un taux critique d'ozone (Loreto et al., 2004).

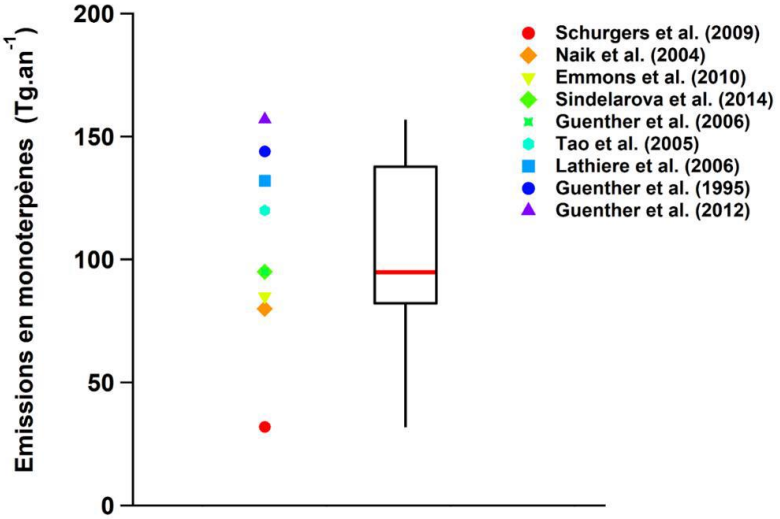


*Figure 1-5 Emissions globales de monoterpènes (TgC.an-1) estimées par de précédentes études. La boîte à moustache représente les différentes statistiques associées aux études considérées. (Leglise, 2019)*

Les composés oxygénés, entrant également dans la catégorie des COV biogéniques, peuvent être émis en quantités non-négligeables dans l'atmosphère. Des alcools (ex, le méthanol, 130 ± 4 TgC.an$^{-1}$), des composés carbonylés (ex, l'acétaldéhyde, 19 ± 1 TgC.an$^{-1}$) et des acides (ex, l'acide acétique, 3,5 ± 0,2 TgC.an$^{-1}$) peuvent également être émis par la biosphère en quantité importante (Sindelarova et al., 2014). Jacob et al., (2005) estiment la production

naturelle de méthanol à environ 240 TgC.an$^{-1}$, avec comme sources principales la croissance et la décomposition des plantes, la réaction du radical méthylperoxy ($CH_3O_2$) avec lui-même ou d'autres radicaux peroxy organiques, ou encore la combustion de biomasse. L'acétone est également produite de manière directe mais est surtout un produit secondaire de l'oxydation des monoterpènes (Khan et al., 2015), avec une production estimée à 73 TgC.an$^{-1}$ par ces mêmes auteurs.

### 1.3.2 Émissions d'origines anthropiques

Concernant les COV d'origine anthropique, au cours des quatre dernières décennies (1970-2012), les émissions mondiales de COVNM (Composés organiques volatils non méthaniques) ont augmenté de 119 TgC.an$^{-1}$ à 169 TgC.an$^{-1}$, comme le montre la figure 1-6. L'Amérique du Nord et l'Europe ont réduit leurs émissions de moitié entre 1970 et 2012. La réduction des émissions de COVNM aux États-Unis et en Europe s'est produite principalement dans le domaine du transport routier et de la combustion résidentielle, en raison de la mise en œuvre de méthodes de réduction combinées à l'utilisation de combustibles plus propres. Les émissions mondiales de COVNM sont principalement produites par le transport routier, la combustion résidentielle, l'industrie de transformation, la production et le transport de combustibles, et l'utilisation de solvants, représentant respectivement 16, 15, 18, 16 et 12 % des émissions totales de COVNM en 2010.

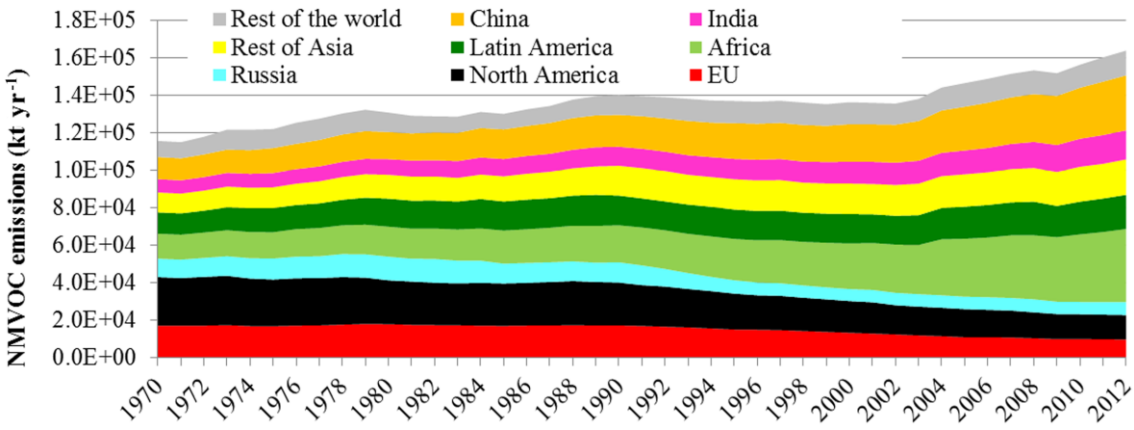


*Figure 1-6 Tendance mondiale des émissions de COVNM selon les régions du monde (Huang et al., 2017).*

En France, le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA, https://www.citepa.org/fr/) est l'organisme en charge des estimations des émissions nationales de gaz à effet de serre et autres polluants atmosphériques. Pour les besoins nationaux, le CITEPA a défini un format spécifique dénommé SECTEN

(SECTeurs économiques et ENergie) visant à évaluer les contributions des principaux secteurs socio-économiques.

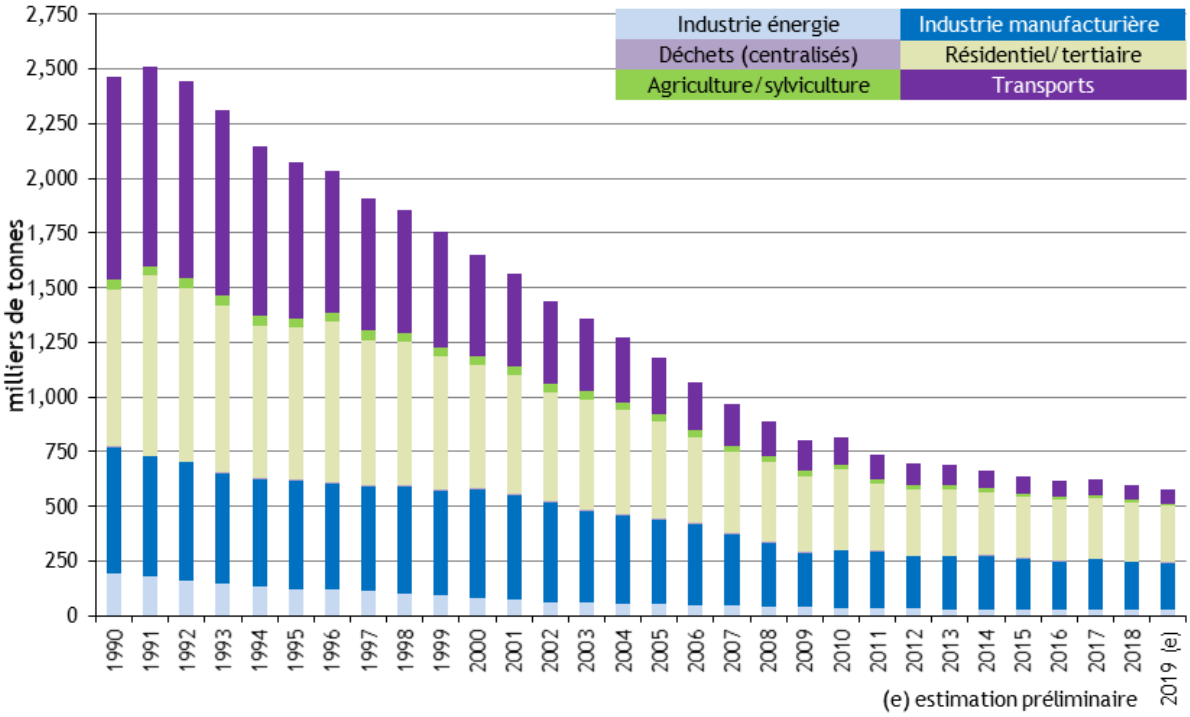


*Figure 1-7 Evolution des émissions dans l'air de COVNM de 1990 à 2019 en France (CITEPA, https://www.citepa.org/fr/secten/, Citepa_Emissions-par-substance_Secten_2020_d_v2.xlsx)*

Dans le rapport national d'inventaire / format SECTEN (Édition juin 2020), la baisse des émissions, de 76%, constatée entre 1990 et 2018 s'explique par une réduction dans chacun des secteurs d'activité (Figure 1-7) détaillés ci-dessous :

- *Transport routier (-94%) : la baisse constatée est liée, d'une part, à l'équipement des véhicules essence en pots catalytiques depuis 1993, qui deviennent de plus en plus performants, auquel s'ajoute la gestion des évaporations de ces véhicules équipés de filtre à charbon actif dans les réservoirs, et, d'autre part, à la part croissante de véhicules diesel moins émetteurs de COVNM.*
- *Résidentiel/tertiaire (-63%) : les produits contenant des solvants sont substitués par des produits à plus faible teneur ou sans solvant. Des progrès sont également accomplis dans le domaine de la combustion de la biomasse du fait du renouvellement du parc par des appareils plus performants et moins émetteurs.*
- *Industrie manufacturière (-62%) : d'importants progrès ont été réalisés dans de nombreux secteurs pour réduire les émissions à la source et diverses techniques de*

*réduction ont été mises en œuvre sur certains procédés, conformément à la réglementation en vigueur.*

- *Transformation d'énergie (-86%) : des améliorations ont été obtenues en matière de stockage et de distribution des hydrocarbures et l'ensemble des mines de charbon a fermé, la dernière datant de 2004.*
- *Agriculture et sylviculture (-74%) : les émissions de COVNM en agriculture sont en grande majorité produites par les engins, moteurs et chaudières. La réduction des émissions s'explique par le renouvellement du parc des engins agricoles dont les normes d'émissions à l'échappement ont été sévérités au cours du temps.*

**Transport routier**

Cette source se décline en deux sous catégories, les émissions liées à l'échappement automobile et les émissions liées aux pertes par évaporation du carburant.

Les émissions de COV dans les gaz d'échappements résultent généralement de processus de combustion incomplets conduisant à la formation de monoxyde/dioxyde de carbone ($CO/CO_2$) et d'espèces hydrocarbonées. Ils dépendent de différents paramètres :

- des paramètres intrinsèques aux véhicules : type de véhicule, motorisation, technologie de contrôle des émissions,
- des paramètres relatifs à l'usage des véhicules : maintenance du véhicule, vieillissement,
- des conditions de conduite : vitesse moyenne du véhicule, cinématique du trajet, pente de la route,
- des conditions thermiques : température du moteur, température ambiante.

Les émissions de COV liées aux pertes par évaporation du carburant est fortement dépendante du carburant (et par conséquent de sa volatilité de par sa formulation) et des conditions extérieures (température ambiante).

**Résidentiel/tertiaire**

Le secteur résidentiel/tertiaire regroupe un ensemble d'activités différentes dont les principales sources sont représentées par le chauffage domestique (ou urbain) et par l'utilisation de solvants ménagers.

La composition des émissions liées au chauffage domestique (foyers, poêles, chaudières) est dépendante du type de combustible utilisé (Passant, 2002). Le chauffage de la biomasse et du bois émet des composés à faible volatilité (benzène, HAP, naphtalène…) alors que le chauffage au gaz émet des composés à forte volatilité (tels que les alcanes légers). Les quantités de COV émis par le chauffage domestique sont fortement dépendantes des saisons.

Les sources liées à l'utilisation des solvants sont difficiles à appréhender de manière fiable en raison de leur diversité. Elles regroupent un large éventail de produits d'entretien ménagers : désodorisants, nettoyants et autres dissolvants. La composition en COV varie d'un produit à l'autre, tant ils sont différents.

**Secteur Industriel**

Un nombre important de sources sont en relation directe avec les procédés industriels via des installations utilisant des processus de combustion ou des solvants. A l'échelle nationale, les procédés de fabrication (hors utilisation de solvants) représentent 13,7% des émissions en 2018 (Tableau 1-1).

*Tableau 1-1 Emissions de COVNM par procédés industriels (hors utilisation de solvants) en 2018, France (CITEPA)*

| ***Emissions de COVNM par procédés industriels (hors utilisation de solvants)*** | ***kt*** | ***%*** |
|---|---|---|
| Terminaux pétroliers | 0.6 | 0.1% |
| Transport et dépôts de produits pétroliers | 1.8 | 0.3% |
| Remplissage des cuves des stations services | 5.6 | 0.9% |
| Chargement de produits pétroliers en raffinerie | 0.8 | 0.1% |
| Fours de raffinage | 1.5 | 0.3% |
| Stockage et manutention de produits en raffinerie | 1.5 | 0.3% |
| Transport et distribution du gaz | 2.8 | 0.5% |
| Ensemble des procédés industriels énergétiques | 3.2 | 0.5% |
| Recouvrement des routes par l'asphalte | 0.6 | 0.1% |
| Fabrication d'ammoniac | 0.1 | 0.0% |
| Fabrication d'éthylène et de propylène | 2.4 | 0.4% |
| Fabrication de chlorure de vinyl | 0.5 | 0.1% |
| Fabrication de polyéthylène basse densité | 3.0 | 0.5% |
| Fabrication de pain | 15.9 | 2.7% |
| Fabrication de vin rouge | 2.7 | 0.4% |
| Fabrication d'eau de vie de vin et de cidre | 14.9 | 2.5% |
| Autres procédés | 23.4 | 3.9% |
| Total procédés industriels (hors utilisation de solvants) | **81.3** | **13.7%** |

L'usage de solvants reste l'une des sources les plus émettrices en COVNM (50.1 %). Le tableau 1-2 présente le détail des émissions de COVNM par catégories de peintures, vernis et autres solvants.

*Tableau 1-2 Emissions de COVNM par utilisation de solvants en 2018, France (CITEPA)*

| ***Emissions de COVNM par utilisation de solvants détaillés*** ***Périmètre : Métropole*** | ***kt*** | ***%*** |
|---|---|---|
| Utilisation domestique de solvants (hors peinture et colle) | 121.1 | 20.3% |
| Fabrication de peinture | 1.3 | 0.2% |
| Réparation automobile | 2.5 | 0.4% |
| Prélaquage | 0.4 | 0.1% |
| Construction automobile (peinture) | 6.5 | 1.1% |
| Fabrication de bateaux (peinture) | 1.2 | 0.2% |
| Bâtiment (peinture) | 40.9 | 6.9% |
| Peinture domestique | 13.3 | 2.2% |
| Peinture industrie (divers hors secteurs spécifiés) | 14.7 | 2.5% |
| Dégraissage des métaux | 3.3 | 0.6% |
| Nettoyage à sec | 0.2 | 0.0% |
| Mise en œuvre du caoutchouc | 1.0 | 0.2% |
| Mise en œuvre du polyuréthane | 0.4 | 0.1% |
| Mise en œuvre du polystyrène | 5.3 | 0.9% |
| Mise en œuvre du chlorure de polyvinyle | 1.9 | 0.3% |
| Mise en œuvre de colles et adhésifs (industrie) | 2.7 | 0.5% |
| Mise en œuvre de colles et adhésifs (bâtiment) | 4.9 | 0.8% |
| Mise en œuvre de colles et adhésifs (domestique) | 3.5 | 0.6% |
| Fabrication de produits pharmaceutiques | 4.5 | 0.8% |
| Fabrication de produits chimiques autres que pharmaceutiques | 7.9 | 1.3% |
| Utilisation domestique de produits pharmaceutiques | 4.1 | 0.7% |
| Imprimerie | 42.7 | 7.2% |
| Préservation du bois | 6.6 | 1.1% |
| Extraction d'huiles comestibles et non comestibles | 2.0 | 0.3% |
| Autres | 5.4 | 0.9% |
| Total utilisation de solvants | **298.5** | **50.1%** |

En 2018, 63% des émissions totales de COVNM ne sont pas liées aux combustibles. Sur les 37% restant, c'est le bois qui représente la plus grande part (19% des émissions totales, voir tableau 1-3).

*Tableau 1-3 Emissions de COVNM par combustion (hors combustion industrielle) en 2018, France (CITEPA)*

| | ***Emissions de COVNM par combustion (hors combustion industriels détaillés Périmètre : Métropole*** | ***kt*** | ***%*** |
|---|---|---|---|
| transports | Combustion sources mobiles hors biomasse - route échappement | 35.8 | 6.0% |
| | Combustion sources mobiles biomasse - route échappement | 4.0 | 0.7% |
| | Combustion sources mobiles hors biomasse | 11.9 | 2.0% |
| | Combustion sources mobiles biomasse | 1.1 | 0.2% |
| | Total combustion de transports (total national) | **52.8** | **8.9%** |
| agriculture / sylviculture | Combustion sources fixes hors biomasse | 0.05 | 0.01% |
| | Combustion sources fixes biomasse | 0.02 | 0.003% |
| | Combustion sources mobiles hors biomasse | 8.9 | 1.5% |
| | Combustion sources mobiles biomasse | 0.7 | 0.1% |
| | Feux ouverts de déchets agricoles | 0.5 | 0.1% |
| | Ecobuage | 1.1 | 0.2% |
| | Total combustion de agriculture / sylviculture | **11.3** | **1.9%** |
| résidentiel | Combustion sources fixes hors biomasse | 1.7 | 0.3% |
| | Combustion sources fixes biomasse | 114.4 | 19.2% |
| | Combustion sources mobiles hors biomasse (6) | 2.7 | 0.5% |
| | Combustion sources mobiles biomasse (6) | 0.2 | 0.04% |
| | Feux ouverts de déchets verts domestiques | 2.8 | 0.5% |
| | Crémation | 0.004 | 0.001% |
| | *Total combustion de résidentiel* | **121.9** | **20.5%** |
| autres combustions | Combustion sources fixes hors biomasse | 4.8 | 0.8% |
| | Combustion sources fixes biomasse | 1.2 | 0.2% |
| | Combustion sources mobiles hors biomasse (7) | 3.8 | 0.6% |
| | Combustion sources mobiles biomasse (7) | 0.2 | 0.04% |
| | Combustion torchères | 0.5 | 0.1% |
| | Total autres combustions | **10.5** | **1.8%** |

### 1.3.3 Sources secondaires

Les COV émis dans l'atmosphère peuvent évoluer en fonction de différents facteurs, tels que le rayonnement Ultra-Violet, les réactions physico-chimiques, la dispersion, etc. Quand de nouveaux composés sont formés, on les appelle plus communément des composés organiques volatils secondaires.

Les réactions chimiques conduisant à la formation de ces composés secondaires peuvent être de plusieurs types, mais il s'agit principalement de composés produits par des phénomènes

d'oxydation atmosphérique. Ils correspondent essentiellement à des composés contenant de l'oxygène et des composés carbonylés, et leur durée de vie atmosphérique est variable (de quelques heures à quelques jours). Par conséquent, il est difficile d'estimer la véritable importance des sources atmosphériques secondaires, et encore plus difficile de comprendre / d'évaluer leur impact.

## 1.4 Le comportement des COV dans l'atmosphère

### 1.4.1 Processus de transport

Une fois émis dans l'atmosphère, les COV sont soumis aux différentes dynamiques atmosphériques et peuvent être transportés, sur de courtes ou de longues distances.

#### 1.4.1.1 Transport horizontal

Après être émis, les COV peuvent subir un processus de convection horizontale. Le vent est le paramètre décisif de ces phénomènes. En fait, il favorise non seulement la diffusion des polluants, mais favorise également la migration des polluants à différentes échelles temporelles et spatiales. D'autres paramètres doivent également être pris en compte, comme les critères thermodynamiques et les critères topographiques (ex. relief, propriétés, rugosité). À l'échelle locale, il se peut que nous devions tenir compte des effets de la brise topographique, de la brise marine et de l'urbanisation (comme les îlots de chaleur urbains). La forme et la disposition des bâtiments dans un milieu urbain peuvent affecter le flux et le mouvement des polluants.

#### 1.4.1.2 Transport vertical

Tout processus de transport vertical de la masse d'air est dû à l'existence d'une instabilité, appelée convection. Cette convection peut être sèche ou humide, et son intensité peut varier. Le réchauffement provoqué par le rayonnement solaire à la surface de la terre, qui est transmis à l'air environnant, génère ces courants verticaux. Le vent vertical est beaucoup plus faible que le vent horizontal. Le temps de transport varie considérablement.

Les caractéristiques thermiques et dynamiques de la couche limite atmosphérique (CLA) limitent largement le transport des polluants dans la basse atmosphère. La CLA est la couche turbulente en contact direct avec la surface de la Terre. La turbulence qui s'y trouve permet généralement un mélange important des composés. En effet, elle reçoit directement toutes les émissions polluantes et assure leur distribution et leur transport.

Le facteur décisif pour la propagation de la pollution est la hauteur de la CLA, qui varie de quelques dizaines de mètres à plusieurs kilomètres, et dépend essentiellement de l'amplitude

des mouvements turbulents qui y siègent (Figure 1-8). La turbulence dans la CLA a deux origines: mécanique et thermique. Les changements quotidiens sont réguliers et similaires d'un jour à l'autre (sauf conditions météorologiques particulières). La nuit, la CLA est assez stable. Le mélange est peu turbulent et les polluants émis dans l'atmosphère s'accumulent dans un faible volume, entraînant ainsi des teneurs élevées en polluants. Au contraire, à l'aube, la convection thermique provoque des turbulences et augmente la hauteur de la couche turbulente entre 6 h et 18 h. Ensuite, le CLA est instable, ce qui favorise la dispersion et la dilution des polluants.

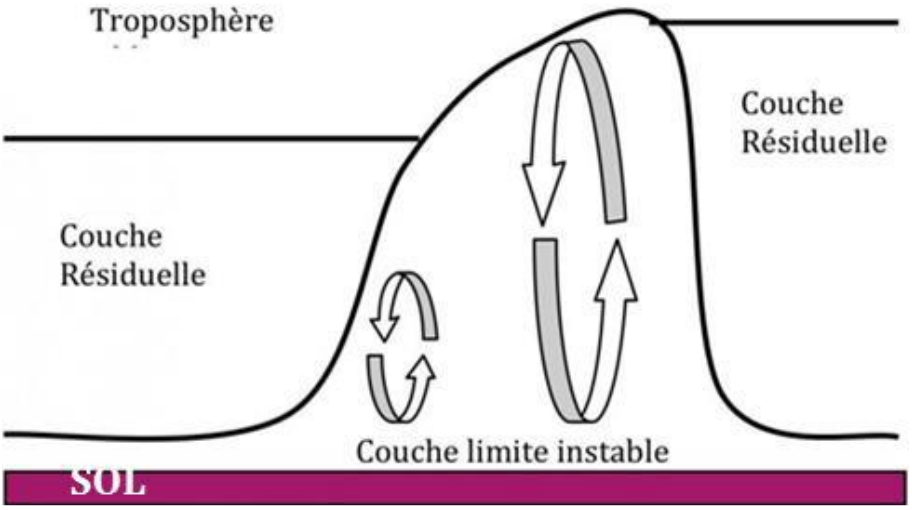


*Figure 1-8 Schéma de l'évolution temporelle journalière de la CLA. (Delmas, 2005)*

Il faut environ une semaine pour que la qualité de l'air atteigne la troposphère libre. Pour atteindre la haute troposphère, le temps de propagation est d'environ un mois, mais lorsque certains phénomènes météorologiques se produisent, la transmission verticale se produit plus rapidement (en quelques heures). L'ensemble des temps de transmission atmosphérique verticale est résumé sur la figure 1-9. La haute troposphère est parfois soumise à des perturbations naturelles, telles que celles liées à la convection nuageuse profonde, qui modifieront sa composition chimique et le niveau des espèces présentes. Ensuite, les masses d'air de la basse troposphère pourront être transportées vers la haute troposphère à travers des structures nuageuses telles que les cumulonimbus.

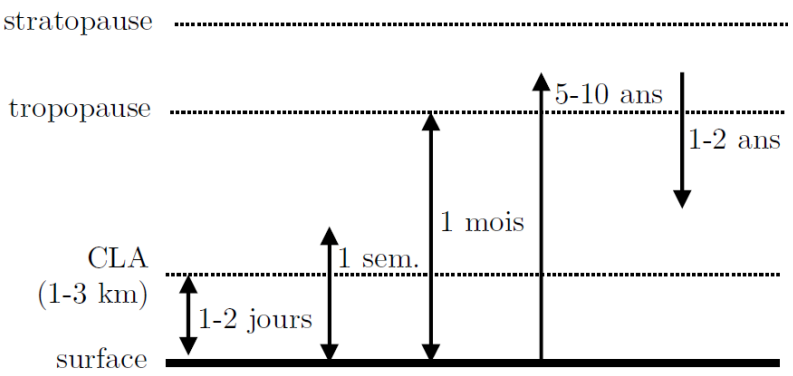


*Figure 1-9 Temps caractéristiques du transport vertical dans la troposphère (adapté de « Introduction to Atmospheric Chemistry » par Daniel J. Jacob, Princeton University Press, 1999, http://acmg.seas.harvard.edu/publications/jacobbook/index.html)*

#### 1.4.1.3 Transport longue distance des polluants

Les principaux parcours suivis par les masses d'air pour le transport des polluants sur de longues distances se produisent principalement au niveau de la troposphère libre. À haute altitude, le transport est plus rapide et les températures sont plus faibles qu'en basse altitude ; ce qui ralentit les réactions chimiques et augmente le temps de parcours des espèces. Les polluants ont par conséquent des durées de vie plus longues. Les polluants injectés dans la troposphère libre par convection ont donc des impacts à grande échelle. Cela explique par exemple que des masses d'air polluées européennes aient été retrouvées en Arctique (Stohl et al., 2002) ou encore que des panaches de feux de biomasses africains aient été détectés au-dessus de l'océan atlantique (Barret et al., 2008).

### 1.4.2 Processus de dépôt et d'adsorption

Le dépôt sec ou humide des COV et leur répartition entre la phase gazeuse et la phase particulaire ne sont pas bien renseignés. Le dépôt humide implique l'incorporation de matière organique dans l'eau de pluie (lessivage) ou les gouttelettes de nuages. Ces processus qui ne peuvent être associés qu'aux composés solubles sont d'autant plus importants que la masse molaire du composé augmente. Pour les composés légers étudiés, le processus est encore très limité.

Les COV peuvent également être adsorbés sur les aérosols. Les aérosols carbonés sont généralement composés d'hydrocarbures lourds. Parmi eux se trouvent les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les aldéhydes peuvent également être efficacement capturés par les aérosols aqueux en raison de leur forte solubilité. Enfin, les aérosols peuvent contenir des ingrédients naturels liés aux émissions de monoterpènes ($C_{10}H_{16}$) par la végétation.

Ces différents modes d'évolution physico-chimique des COV et leur importance relative détermineront la durée de vie atmosphérique de divers composés et leur impact sur l'environnement, notamment en termes de concentration résultantes. La distribution des polluants et des COV provient non seulement de processus physico-chimiques précédemment cités, mais également de processus de mélange par dispersion et de transport.

### 1.4.3 La chimie atmosphérique

#### 1.4.3.1 Photo oxydation

La photo-oxydation due à la lumière ultraviolette (UV) du soleil est l'un des processus les plus importants permettant de modifier la nature chimique des COV. La gamme de longueurs d'onde de la lumière solaire qui déclenche l'action de photolyse comprend la région ultraviolette (UV), composée d'UV-C (100-280 nm), d'UV-B (280-315 nm) et d'UV-A (315-400 nm). Les UV-C (100-280 nm) et les UV-B sont largement absorbés par l'atmosphère terrestre (Lee, 2003). La quantité totale de rayonnement atteignant la surface de la terre est appelée le rayonnement global. Il se compose de rayonnement direct, de rayonnement diffus, et de rayonnement réfléchi (Figure 1-10).

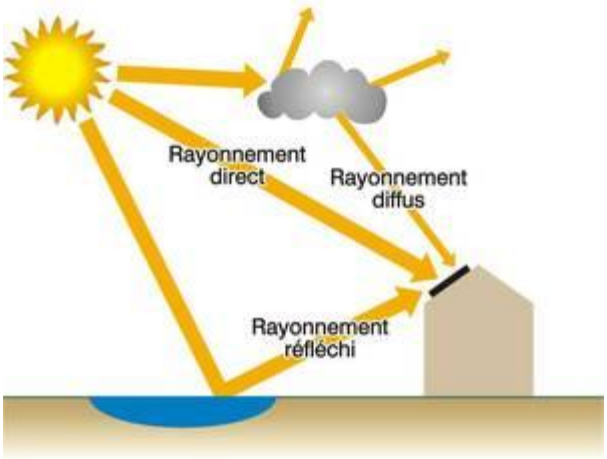


*Figure 1-10 Schéma des différents rayonnements atteignant la surface de la Terre (https://energieplus-lesite.be/theories/climat8/ensoleillement-d8/).*

De nombreuses réactions troposphériques sont initiées par la photo-oxydation de gaz traces dans l'atmosphère, par exemple $NO_2$, $O_3$, HCHO, $CH_3CHO$, HONO, $NO_3$ et $H_2O_2$. La photodissociation de $O_3$, HONO et $H_2O_2$ entraîne la formation de radicaux OH, certaines réactions des aldéhydes produisent principalement le radical $HO_2$. En outre, la vitesse de photolyse pourrait également dépendre des conditions atmosphériques comme la température et la pression, et des paramètres de surface, y compris l'albédo de surface, la densité verticale

de $O_3$ et la turbidité ou la quantité et le type de couverture nuageuse (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986).

### 1.4.3.2 Chimie des radicaux OH

#### *1.4.3.2.1 Formation des radicaux hydroxyles*

Le radical hydroxyle OH constitue le principal oxydant de l'atmosphère. La formation du radical OH peut avoir plusieurs origines, la plus commune reposant sur la photolyse de l'ozone. Le radical OH se forme à partir de l'ozone (Réaction 1.1) et de la vapeur d'eau (Réaction 1.2) (Ehhalt, 1994) sous l'action du rayonnement solaire (hν) :

$O_3 + h\nu\ (\lambda \leq 310\ nm) \rightarrow O_2 + O\ (^1D)$ Réaction 1.1

$O\ (^1D) + H_2O \rightarrow 2\ OH$ Réaction 1.2

Une autre source importante de formation de radicaux hydroxyles résulte de la photolyse des aldéhydes (Seinfeld and Pandis, 2016), qui sont à la fois des composés primaires (notamment issus des gaz d'échappements automobiles) et des produits secondaires de dégradation d'un grand nombre de COV. Les réactions sont les suivantes :

$R\text{-}CHO + h\nu \rightarrow R\bullet + HCO\bullet$ Réaction 1.3

$HCO\bullet + O_2 \rightarrow CO + HO_2\bullet$ Réaction 1.4

$HO_2\bullet + NO \rightarrow OH\bullet + NO_2$ Réaction 1.5

La troisième source de radicaux OH provient de la photodissociation de l'acide nitreux HONO à une longueur d'onde inférieure à 400 nm.

$HONO + h\nu\ (\lambda < 400\ nm) \rightarrow OH + NO$ Réaction 1.6

Les concentrations en radicaux OH dépendent de nombreux paramètres (teneurs en ozone, en aldéhydes, en acide nitreux, vapeur d'eau, intensité lumineuse, etc.). Elles présentent ainsi une grande variabilité spatiale et temporelle. Les radicaux OH sont maintenus à des concentrations diurnes globales de l'ordre de $1 \times 10^6$ molécules $cm^{-3}$ dans la troposphère (intégré par rapport à la masse d'air jusqu'à 100 hPa dans la latitude ±32° et jusqu'à 200 hPa en dehors de cette région) (Spivakovsky et al., 2000).

#### *1.4.3.2.2 Réaction des radicaux hydroxyles avec les COV*

La réaction des COV avec les radicaux OH peut être initiée par deux voies de réaction possibles. Celles-ci sont illustrées pour le méthane et l'isoprène dans la figure 1-11. Les voies proposées impliquent : (1) l'arrachement de l'atome H des groupes C-H, comme dans la figure 1-11(a) ; (2) l'addition OH aux liaisons insaturées >C=C< et -C≡C- pour former un radical alkyle (figure 1-11(b)), comme les alcènes, les alcynes, les halo-alcènes et les organiques contenant de l'oxygène avec une liaison >C=C<. Ensuite, le radical alkyle réagit encore avec $O_2$, pour former le radical $RO_2$. Hormis la structure des COV, l'importance relative de ces deux voies de réaction proposées dépend de la température et de la pression. On s'attend à ce que le mécanisme d'addition OH domine à la température ambiante, tandis que l'abstraction prendra de l'importance à des températures élevées (Atkinson and Arey, 2007).

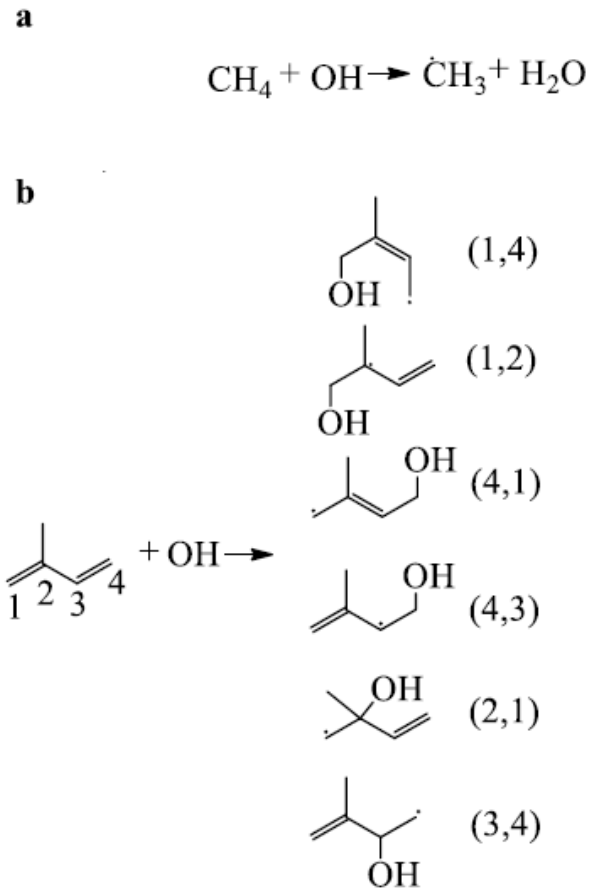


*Figure 1-11 Mécanisme de la réaction des COV en phase gazeuse avec les radicaux OH; (a) abstraction de l'atome H; (b) addition de OH.*

### 1.4.3.3 Chimie de l'ozone

#### *1.4.3.3.1 Formation de l'ozone dans la troposphère*

L'ozone est un constituant naturel de l'atmosphère. Il est présent en abondance dans la stratosphère à plus de 20 km d'altitude (couche d'ozone) où il est utile pour intercepter une partie du rayonnement ultraviolet du soleil. On le rencontre aussi dans la troposphère en concentrations plus faibles. Une fraction de l'ozone stratosphérique peut passer dans la troposphère.

Cependant, la photolyse de $NO_2$ est la principale source d'ozone troposphérique par réaction des atomes $O(^3P)$ et d'$O_2$ :

$NO_2 + hv\ (300 < \lambda < 400\ nm) \rightarrow NO + O(^3P)$ Réaction 1.7

$O(^3P) + O_2 + M\ (N_2, O_2\ etc.) \rightarrow O_3 + M$ Réaction 1.8

Cependant, l'ozone est perdu par différentes réactions y compris photochimiques :

$O_3 + hv \rightarrow O(^1D) + O_2$ Réaction 1.9

$O_3 + VOC \rightarrow products$ Réaction 1.10

$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$ Réaction 1.11

Bien que la plupart des atomes $O(^1D)$ reforment des atomes $O(^3P)$ pour produire de l'ozone, une partie des $O(^1D)$ réagit avec la vapeur d'eau pour former des radicaux OH,

$O(^1D) + M\ (N_2, O_2\ etc.) \rightarrow O(^3P) + M\ (N_2, O_2\ etc.)$ Réaction 1.12

$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2\ OH$ Réaction 1.13

Dans les régions éloignées, les concentrations globales d'ozone troposphérique sont issues d'un équilibre provenant d'une production de régions polluées et de dépôts. Toutefois, l'équilibre entre la production et la perte d'ozone s'est modifié au cours du XXe siècle, principalement en raison de l'activité humaine (Volz and Kley, 1988). À l'échelle régionale, comme dans les grandes villes, les concentrations de l'ozone moyennes ont souvent tendance à augmenter dans les centres-villes en raison de la grande quantité d'émissions de $NO_x$.

#### *1.4.3.3.2 Réaction de l'ozone avec les COV*

Selon la littérature (Calvert et al., 2011, 2008, 2002), l'ozone ne réagit pas avec les alcanes ($k < 10^{-23}$ $cm^3$ $molécule^{-1}$ $s^{-1}$ à 298 K), les COV saturés ($k < 10^{-20}$ $cm^3$ $molécule^{-1}$ $s^{-1}$ à 298 K), les hydrocarbures aromatiques ($k < 10^{-20}$ $cm^3$ $molécule^{-1}$ $s^{-1}$ à 298 K, sauf les aromatiques oxygénés comme le catechol (Tomas et al., 2003)) et les amines aliphatiques. La réaction dominante de l'ozone est avec les COV contenant des doubles liaisons >C=C<. Le mécanisme de la réaction de l'ozone avec les alcènes a été suggéré pour la première fois par Criegee à la fin des années 1940 (figure 1-12 (Criegee, 1975)) ; il implique l'addition d'ozone pour former un ozonide primaire (POZ), qui se décompose rapidement pour former un oxyde de carbonyle excité vibrationellement (intermédiaire de Criegee) et des produits carbonyles. L'intermédiaire de Criegee peut alors soit être stabilisé par collision par un troisième corps (M), soit subir une décomposition unimoléculaire pour former des produits.

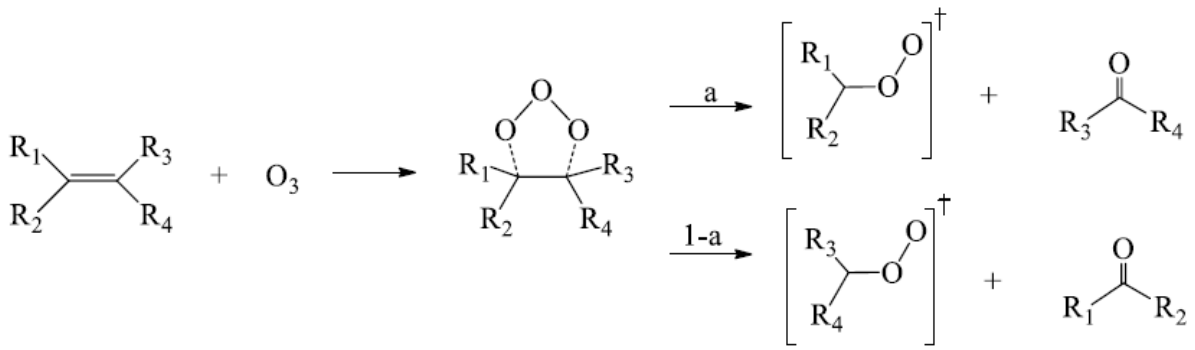


*Figure 1-12 Représentation schématique de l'oxydation d'un alcène par réaction avec O3*

### 1.4.3.4 Chimie de l'atome Cl

#### *1.4.3.4.1 Formation de l'atome Cl*

Bien que l'estimation globale de la concentration d'atomes Cl dans l'hémisphère nord ne soit que d'environ $10^3$ atomes $cm^{-3}$ (Rudolph et al., 1996), elle est significativement plus élevée dans les régions côtières, la couche limite marine, et aussi dans la région arctique, en particulier pendant les heures ensoleillées, atteignant une concentration maximale d'environ $10^5$ atomes $cm^{-3}$ (Spicer et al., 1998). Leur concentration élevée dans ces zones est due aux réactions hétérogènes à partir de chlorures inorganiques, comme le $ClNO_2$, le NaCl. Une étude de terrain (Thornton et al., 2010) a constaté que l'atome Cl peut être formé à un niveau similaire dans les régions continentales, probablement en raison de la présence de polluants anthropiques. En outre, une estimation (Chang and Allen, 2006) a suggéré que les émissions anthropiques de HOCl et $Cl_2$ dans la région de Houston aux Etats-Unis de $10^4$ kg $jour^{-1}$, étaient issues de piscines, de tours de refroidissement et de sources industrielles ponctuelles. Dans la troposphère, la photodissociation de $Cl_2$ et de HOCl sont les deux sources les plus importantes d'atomes Cl :

$Cl_2 + hv \rightarrow 2Cl$ Réaction 1.14

$HOCl + hv \rightarrow OH + Cl$ Réaction 1.15

La présence de l'atome Cl peut modifier les niveaux de $HO_x$ et le ratio $HO_2/OH$ dans l'atmosphère, cela se produit lors de réactions résultant de l'inter-conversion de OH et $HO_2$ (Atkinson and Arey, 2007) :

$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$ Réaction 1.16

$ClO + HO_2 \rightarrow HOCl + O_2$ Réaction 1.17

$ClO + HO_2 \rightarrow HCl + O_3$ Réaction 1.18

$Cl + HO_2 \rightarrow HCl + O_2$ Réaction 1.19

$Cl + HO_2 \rightarrow ClO + OH$ Réaction 1.20

$ClO + OH \rightarrow HCl + O_2$ Réaction 1.21

$ClO + OH \rightarrow Cl + HO_2$ Réaction 1.22

$Cl_2 + OH \rightarrow HOCl + Cl$ Réaction 1.23

Contrairement à OH, l'atome Cl n'est pas régénéré pendant le cycle d'oxydation. Cependant, l'atome Cl peut être régénéré par un cycle hétérogène à base d'aérosols contenant du chlorure ou par la volatilisation et l'oxydation de HCl (Faxon and Allen, 2013) :

$$HCl + OH \rightarrow H_2O + Cl \qquad \text{Réaction 1.24}$$

La concentration de l'atome Cl dans l'atmosphère, y compris dans les zones marines, est inférieure à celle du radical OH. Néanmoins, les constantes de vitesse de réaction de Cl avec la majorité des COV sont plus élevées que celles du radical OH. Ainsi l'atome de Cl peut contribuer de manière significative à la dégradation atmosphérique des COV dans les zones de prédilection et dans les urbaines très polluées.

#### *1.4.3.4.2 Réaction de l'atome Cl avec les COV*

La réactivité de l'atome Cl vis-à-vis de la majorité des COV est similaire à celle du radical OH, procédant par abstraction de l'atome H du groupe C-H (Figure 1-13(a)) ou du groupe -CHO (Figure 1-13(b)) ou par addition à la liaison >C=C<. L'addition de l'atome Cl aux cycles aromatiques est très lente (Sokolov et al., 1998). Les réactions avec les alkyl-benzènes procèdent par abstraction d'un atome H des liaisons C-H des groupes substituants alkyle (Wang et al., 2005). La réaction de l'atome Cl avec le méthane ($CH_4$) est très importante puisqu'elle peut contribuer de 3 à 15 % (Lawler et al., 2011) au puits (ou « piégeage », ou « emprisonnement du carbone ») chimique du $CH_4$.

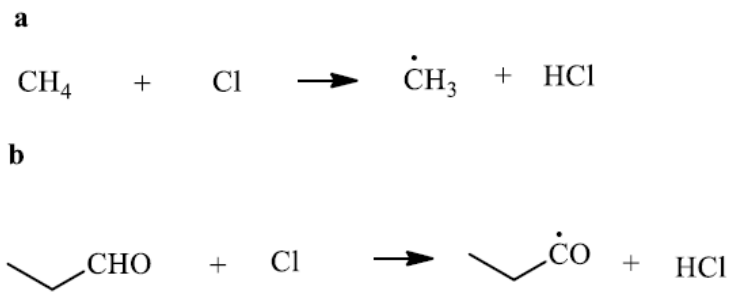


*Figure 1-13 Mécanisme de la réaction des COV en phase gazeuse avec l'atome Cl : (a) abstraction de l'atome H du groupe -CH ; (b) abstraction de l'atome H du groupe -CHO.*

### 1.4.3.5 Chimie de $NO_3$

#### *1.4.3.5.1 Formation des radicaux nitrates*

La formation du radical $NO_3$ s'établit à partir de réactions entre NO (issu de sources anthropiques et/ou naturelles) et $O_3$ (Atkinson et al., 1990):

$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ Réaction 1.25

$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$ Réaction 1.26

Le jour, la durée de vie de $NO_3$ ne dépasse pas quelques secondes (~ 5 secondes). La nuit, $NO_3$ peut atteindre des concentrations de l'ordre de plusieurs centaines de pptv (Platt and Heintz, 1994) et devenir une importante voie de dégradation des COV. En effet, la photolyse du radical $NO_3$ par le rayonnement solaire peut contribuer à son élimination de la troposphère selon les deux voies suivantes (Atkinson et al., 1986; Magnotta and Johnston, 1980):

$NO_3 + hv \rightarrow NO + O_2$ Réaction 1.27

$NO_3 + hv \rightarrow NO_2 + O\ (^3P)$ Réaction 1.28

De même, la réaction de $NO_3$ avec le NO conduira à son élimination de la troposphère.

$NO_3 + NO \rightarrow 2NO_2$ Réaction 1.29

Il existe un équilibre entre la réaction de $NO_3$ avec $NO_2$ suivie de la décomposition thermique de $N_2O_5$. Cependant, il est également suggéré que $N_2O_5$ peut être hydrolysé pour former $HNO_3$, ce qui conduit à l'élimination de $NO_3$ de la troposphère (Asaf et al., 2009).

$NO_3 + NO_2 + M \rightleftharpoons N_2O_5 + M\ (N_2 + O_2)$ Réaction 1.30

$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$ Réaction 1.31

En raison de sa réaction avec NO et de sa photolyse rapide, les concentrations du radical $NO_3$ dans la basse troposphère seront plus faibles pendant la journée (Atkinson, 1986). Elles seront donc présentes à des niveaux significatifs uniquement pendant la nuit lorsque la photolyse est absente et que les niveaux de NO sont faibles (Atkinson and Arey, 2007, 1994). Les niveaux de radical $NO_3$ dans la troposphère seront donc soumis à une variabilité temporelle et spatiale substantielle (Atkinson and Arey, 2007), allant de $< 5\times10^7$ molécules $cm^{-3}$ à $10^{10}$ molécules $cm^{-3}$ (Atkinson, 1986). Atkinson a suggéré une concentration moyenne de radicaux

$NO_3$ pendant 12 h de nuit dans la basse troposphère de $[NO_3] \approx 5\times10^8$ molécules $cm^{-3}$ (≈20 pptv) sur les zones continentales.

#### *1.4.3.5.2 Réaction des radicaux nitrates avec les COV*

Dans la couche limite atmosphérique, le radical $NO_3$ peut rapidement réagir avec les COV, en particulier avec des alcènes comme l'isoprène et les monoterpènes, par l'addition de $NO_3$ aux doubles liaisons >C=C< (Figure 1-14(a)). Pour les COV saturés, les alcools aromatiques ou les aldéhydes, leur réaction avec le radical $NO_3$ peut se faire par abstraction d'un atome d'hydrogène du groupe C–H (Figure 1-14(b)) ou du groupe –OH (Figure 1-14(c)) ou –CHO (Figure 1-14(d)). En général, l'addition de $NO_3$ à la liaison >C=C< est la voie dominante. Atkinson et al., (1992) ont suggéré que l'abstraction de H du groupe –OH représente au moins 25±5% de la réaction globale du radical $NO_3$ avec le phénol (Figure 1-14(c)) en présence de $NO_x$.

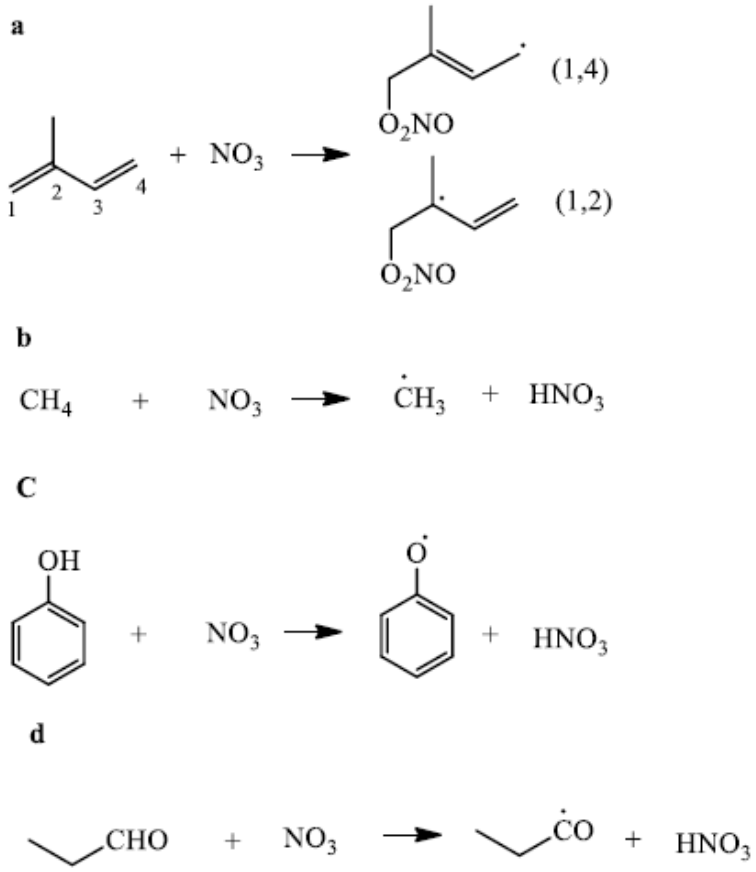


*Figure 1-14 Mécanisme de la réaction des COV en phase gazeuse avec les radicaux NO3 : (a) addition de NO3 ; (b) abstraction de l'atome H du groupe -CH ; (c) abstraction de l'atome H du groupe -OH ; (d) abstraction de l'atome H du groupe -CHO.*

#### 1.4.3.6 Formation d'aérosols organiques secondaires

Les aérosols organiques secondaires (AOS) constituent une fraction importante de la masse des particules atmosphériques, ce qui peut avoir des effets significatifs sur la chimie de l'atmosphère, la santé humaine, la visibilité et le climat. Les AOS peuvent se former dans l'atmosphère à partir de réactions de COV biogéniques et anthropiques avec des radicaux OH (généralement pendant la journée), des radicaux $NO_3$ (pendant la soirée et la nuit), $O_3$ (jour et nuit) ou l'atome Cl (zones côtières et marines, et dans une moindre mesure continentales) pour former des COV moins volatils, ensuite la nucléation homogène (nucléation en milieu homogène) ou la condensation (sur des particules préexistantes) de ces produits d'oxydation (des COV moins volatils) permet d'expliquer la formation des AOS dans l'atmosphère. Ziemann and Atkinson, (2012) ont montré que les intermédiaires clés de la dégradation des COV (Figure 1-15) sont les radicaux alkyles (ou alkyles substitués), alkyl peroxy ($RO_2$) et alkoxy (RO). Leurs réactions avec $HO_2$, NO, $NO_2$ ou eux-mêmes pourraient conduire à des produits (ROOH, $RONO_2$, $ROONO_2$, carbonyles et alcools) avec différents groupes fonctionnels (Figure 1-15), qui ont des pressions de vapeur plus faibles. La présence ou l'absence de NOx (NO, $NO_2$) pourraient affecter de manière significative les propriétés physiques et chimiques de ces produits et leur propension à former des AOS.

Dans les réactions hétérogènes/multi-phasiques suivantes, les composés organiques contenant des groupes carboxyliques, carbonyles, peroxycarboxyles, hydroxyles et hydroperoxy, ont le plus de probabilité de former des AOS à partir notamment des voies suivantes :

- (Voie 1) Réactions 1,4-hydroxycarbonyle pour former des hémiacétals cycliques et des dihydrofuranes;
- (Voie 2) Réactions alcool + carbonyle pour former des hémiacétals et des acétals ;
- (Voie 3) Réactions hydroperoxyde + carbonyle pour former des peroxyhémiacétals et des peroxyacétals.
- (Voie 4) Réactions peroxyacide + carbonyle pour former des acylperoxyhemi acétals et des acides carboxyliques ;
- (Voie 5) Réactions alcool + acide carboxylique pour former des esters ;
- (Voie 6) Réactions aldéhydes pour former des aldols.

Les groupes nitrate et ester ne participeraient pas directement à ces réactions (Ziemann and Atkinson, 2012).

Dans l'atmosphère, les principales familles de précurseurs des AOS sont les alcanes (volatils et semi-volatils), les alcènes, les hydrocarbures aromatiques et les composés oxygénés (OVOCs) (Atkinson and Arey, 2003). En effet, les émissions biogéniques contribuent à 90 % des COV non méthaniques dans le monde, les émissions anthropiques étant plus importantes dans les zones urbaines (Guenther et al., 1995). La concentration de sel inorganique (comme $NH_4HSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ et $NH_4NO_3$) pourrait être importante pour la formation des AOS. En outre, les conditions météorologiques, par exemple l'humidité relative, la vitesse du vent, la température, ont également une influence importante sur la formation des AOS dans l'atmosphère.

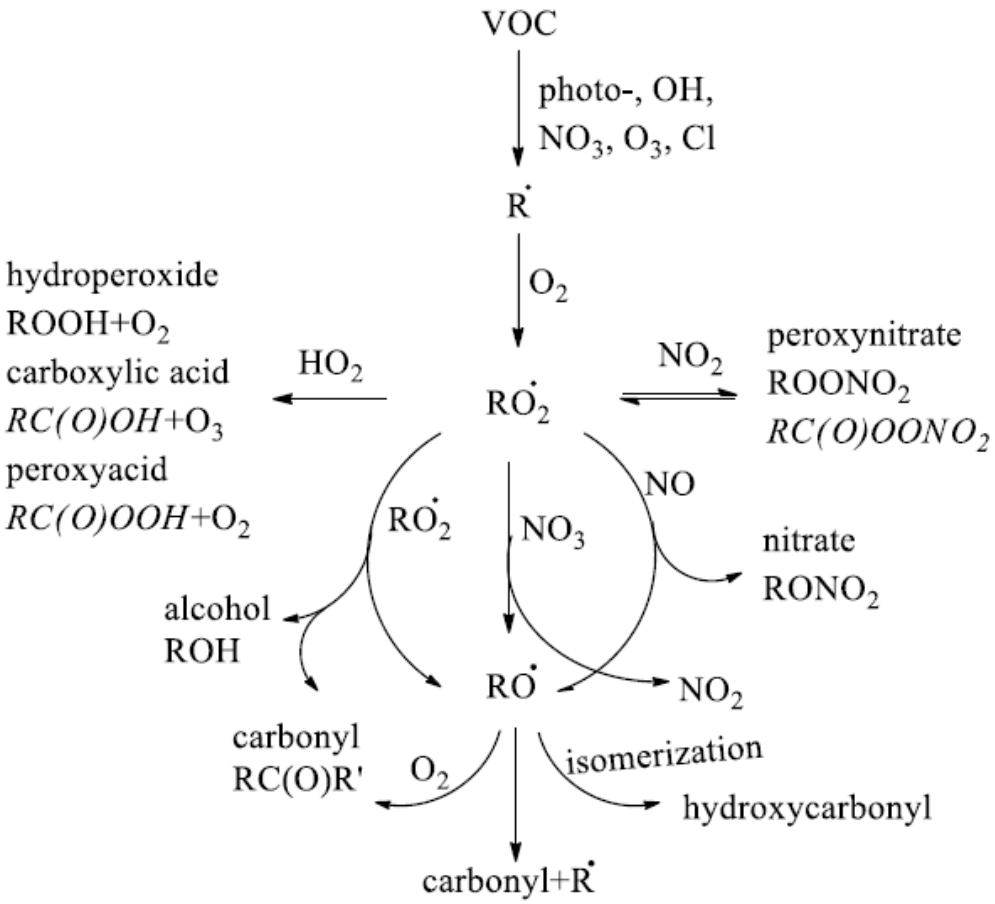


*Figure 1-15 Réactions des radicaux alkylperoxy (RO2). Les produits en italique sont formés à partir de réactions de radicaux acylperoxy (ROC(O)O2) (adaptation de Ziemann and Atkinson, 2012).*

## 1.5 Impacts des COV

Les composés organiques volatils peuvent affecter la santé humaine et l'environnement par des moyens directs ou indirects.

### 1.5.1 Impacts sanitaires

L'exposition de l'homme aux COV se fait par deux voies : par respiration d'air pollué et par pénétration à travers la peau. Il existe de nombreux COV qui représentent plus ou moins de risques pour la santé. La toxicité des COV est caractérisée par le degré de la réactivité du polluant, son intensité pendant le processus d'exposition (niveau de concentration du polluant), ainsi que par la durée et la fréquence d'exposition. De ce fait, afin de pouvoir évaluer l'exposition d'un individu il est donc important d'obtenir des données sur la concentration des COV dans l'air dans divers environnements qui se rencontrent fréquemment.

Les effets des COV sur la santé sont divers :

- Les effets d'une exposition à grande échelle au composé (exposition aiguë ou subaiguë) provoquent diverses maladies: gêne olfactive, maux de tête, fatigue, étourdissements et nausées, irritation des voies respiratoires, diminution de la capacité respiratoire, etc (Wolkoff et al., 2006).
- Des effets dus à une exposition à long terme à de faibles doses (expositions chroniques) et qui peuvent induire des maladies mutagènes et cancérigènes.

Les effets des COV sur la santé sont divers et, en outre, dépendent également de diverses conditions d'exposition. Afin de bien comprendre et maîtriser les risques pour la santé causés par les composés organiques volatils, il est nécessaire de :

- Évaluer le risque sanitaire de chaque COV dans un environnement donné (extérieur, maisons, lieux de travail, lieux publiques, etc.), afin de savoir sa valeur toxicologique de référence (notée VTR, c'est un indice qui caractérise le lien entre l'exposition à un composé toxique et l'occurrence ou la sévérité d'un effet nocif observé. Ces valeurs sont établies par des instances nationales ou internationales, à partir d'études épidémiologiques ou, à défaut, d'expérimentations animales).
- Identifier les COV qui constituent une menace pour la santé humaine.
- Mesurer les COV dans des environnements fréquentés régulièrement pour déterminer la nature de l'exposition de l'individu.

### 1.5.2 Impacts environnementaux

L'impact des COV sur l'environnement est fortement lié à leurs réactions et leurs interactions dans l'atmosphère et aux produits formés par ces réactions :

- Les COV peuvent avoir un impact direct sur la santé des organismes, comme sur la santé humaine. Les COV peuvent également affecter les organismes de manière indirecte, par exemple en pénétrant dans l'eau et les sols.
- Perturbation de la croissance de la végétation. Par exemple, l'exposition à l'ozone et aux composés chlorés peut provoquer une nécrose des feuilles et la mort prématurée des plantes. L'exposition au PAN (PéroxyAcétylNitrate) peut empêcher les plantes de respirer, ce qui peut entraîner la mort.
- Dégradation du bâtiment, comme la corrosion de la pierre et des métaux, vieillissement des matières plastiques.
- Augmentation de l'effet de serre car les COV jouent un rôle dans la formation de polluants secondaires, et leur dégradation produira des gaz à effet de serre ($O_3$, $CH_4$, $CO_2$, etc.).

## 1.6 Motivation de l'étude

La pollution atmosphérique à l'échelle locale et régionale, par l'ozone et d'autres photooxydants, reste un problème d'environnement important en raison des effets qu'elle engendre sur la santé humaine et son environnement. Ce type de pollution est dû à l'oxydation de composés organiques volatils (COV) en présence d'oxydants comme oxydes d'azote et radicaux OH. Un des moyens de réduire cette pollution consiste à réduire les émissions des précurseurs (COV). Dans ce contexte, des mesures sont en cours pour réduire les émissions de COV à usage de solvants qui représentent plus de 50 % des émissions totales de COV anthropiques en France. Ces mesures consistent à remplacer les solvants actuels, principalement des hydrocarbures, par des formulations à base de composés organiques volatils oxygénés comme les alcools, éthers, cétones, qui sont moins volatils et moins réactifs dans l'atmosphère. Afin d'évaluer les effets de l'usage de ces nouveaux solvants sur la réduction de la pollution photooxydante et l'amélioration de la qualité de l'air, il est nécessaire de bien connaître leurs mécanismes chimiques de dégradation dans les conditions atmosphériques.

L'objet de l'étude comprend d'abord des mesures des constantes de vitesse de réaction des esters insaturés, avec les radicaux OH et l'ozone ainsi que la détermination des mécanismes réactionnels dans les conditions atmosphériques. Les esters insaturés font partie des composés

organiques volatils oxygénés (COVO) importants émis dans l'atmosphère par des sources naturelles et ils sont utilisés très largement par les industries. Ils peuvent être rejetés dans l'environnement sous forme d'émissions de cheminée ou dans les eaux usées au cours de leur production et de leur utilisation. Les constantes de vitesse de certains esters insaturés mentionnés au chapitre III n'ont pas été encore étudiées à notre connaissance. Connaître les constantes de vitesse de réaction de ces composés et comprendre leur mécanisme de dégradation avec les principaux oxydants de l'atmosphère permettront d'estimer leur persistance et leur avenir dans l'atmosphère. Les méthodes utilisées pour ce travail sont la photolyse laser couplée à la fluorescence induite par laser pour les mesures cinétiques, et les chambres de simulations pour les études mécanistiques et certaines études cinétiques.

Ensuite, nous rapportons dans ce travail des mesures des concentrations de BTEX (Benzène – Toluène – Ethylbenzène – Xylènes) faites en temps réel avant, pendant et après le premier confinement du COVID-19 au supersite – Voltaire. Cette station est située sur le campus de CNRS d'Orléans, cogérée par le CNRS et Lig'air (réseau de surveillance de la qualité de l'air en région Centre Val de Loire). Il est consacré à la mesure en continu et au suivi des polluants atmosphériques réglementés de l'agglomération orléanaise. Les BTEX sont des composés organiques volatils appartenant à la famille des hydrocarbures aromatiques. Ils sont très toxiques et écotoxiques. Ce sont des sous-produits de la pyrolyse qu'on retrouve souvent ensemble, lors d'accidents industriels, d'incendies et sur des sites pollués par la pétrochimie ou la chimie fine. En ville le taux de BTEX varie selon les activités humaines et montre un rythme saisonnier et jour-nuit. Nous y avons associé des mesures de polluants secondaires tels que les $NO_x$ et $O_3$, les particules et le carbone suie. Nous avons aussi regardé l'impact des paramètres météorologiques tels que la vitesse et la direction du vent et la température sur les variations diurnes des BTEX pendant la période étudiée.

Puis, dans le chapitre V, nous présentons pour la première fois les concentrations de COV dans une station du centre du Maroc durant la campagne internationale en 2019. Cette station de recherche atmosphérique ATLAS-MOHAMMED V (ATLASM5) est exploitée par l'Université Mohammed V (UM5) de Rabat et le Centre national de la recherche scientifique (CNRS-ICARE, Orléans). C'est une installation qui surveille et collecte en continu des données liées à la composition chimique de l'atmosphère depuis juillet 2017. Elle est située à Michlifen, à environ 19 km au sud du centre-ville d'Ifrane, à une altitude d'environ 2000 mètres au-dessus du niveau de la mer, dans une zone éloignée où l'influence de l'activité humaine est minime, ce qui en fait un lieu idéal pour surveiller les constituants de l'atmosphère qui peuvent provoquer

des changements climatiques et altérer la qualité de l'air sur le long terme. Les modèles de prévisions climatiques et de qualité de l'air nécessitent d'être validés à partir d'observations et donc de stations d'observation disposées un peu partout dans le monde. Il n'y avait néanmoins pas de stations dans le Nord de l'Afrique et c'est ce qui a motivé le fait d'en installer une au Maroc. L'objectif de la campagne internationale était de caractériser la composition chimique de l'atmosphère dans cette Région Fès-Meknès. Ce projet réalisé dans le cadre d'un projet Européen (MARSU, https://marsu-h2020.org/), visait à conduire une large étude afin de caractériser la composition chimique de l'atmosphère au centre du Maroc et au niveau de la station d'Observation de Michlifen. Les observations des propriétés physiques, optiques et physiques de l'aérosol et de certains gaz vont permettre de comprendre les sources de pollution d'un point de vue régional. Au travers de cette campagne, nous allons mieux comprendre les émissions de COV (nature, sources, origines géographiques) dans cette région ainsi que les principaux paramètres qui régissent leurs comportements dans l'atmosphère.

# 2 Méthode expérimentale et instrumentation

Ce chapitre présente premièrement les dispositifs expérimentaux utilisés au laboratoire pour les études cinétiques, une chambre de simulation atmosphérique, ainsi que le parc expérimental associé et un système de photolyse laser pulsée couplée à la fluorescence induite par laser. Puis, les instruments utilisés pour les mesures de terrain seront détaillés.

## 2.1 Etude cinétique

Nous avons déterminé les constantes de vitesse de réaction de six esters insaturés. Pour cela, on a utilisé deux techniques expérimentales :

- La Chambre de Simulation Atmosphérique
- La Photolyse Laser Pulsée couplée à la Fluorescence Induite par Laser (PLP-FIL)

### 2.1.1 Chambre de simulation atmosphérique (CSA)

#### 2.1.1.1 Dispositif expérimental

La CSA est un réacteur photochimique conçu pour la simulation expérimentale des mécanismes chimiques régissant l'évolution des polluants organiques dans l'atmosphère. Elle permet l'étude des réactions chimiques en phase gazeuse homogène.

*Figure 2-1 CSA de 7300 L*

La chambre de simulation atmosphérique de 7300 L (Figure 2-1) est constituée d'une paroi en Téflon FEP (Fluorinated Ethylene Propylene) de 0,05 mm d'épaisseur soutenue par une structure métallique. Cette chambre aux dimensions (en mètre) de 2,2 × 1,5 × 2,2 est dotée d'un volume de 7,3 $m^3$. Les expériences sont effectuées à température ambiante et à pression atmosphérique (760 Torr d'air purifié et < 2% humidité relative).

La CSA est rempli d'air comprimé qui est purifié par un système de purification (Donaldson Ultrafilter. Deutschland GmBH). Deux ventilateurs en Téflon ont été installés dans la chambre pour assurer un mélange rapide des réactifs pendant les expériences (Figure 2-2).

Les composés chimiques investigués (réactifs) et ceux utilisés comme références sont injectés de deux manières différentes selon leur état physique (gaz ou liquide) à température ambiante. Pour les composés à l'état liquide, l'introduction s'effectue via un barbotteur dans lequel est déposé un volume connu de réactif. Ensuite, ils sont envoyés dans la chambre grâce à un courant d'air pur. Pour les liquides moins volatils, un léger chauffage est utilisé sur le barbotteur afin de réduire le temps d'introduction tout en prenant garde à ne pas créer de point de condensation. Pour les réactifs à l'état gazeux, on utilise un cylindre calibré d'un volume de 0,9 L muni de deux capteurs de pression (0-10 Torr et 0-1000 Torr, MKS Baratron).

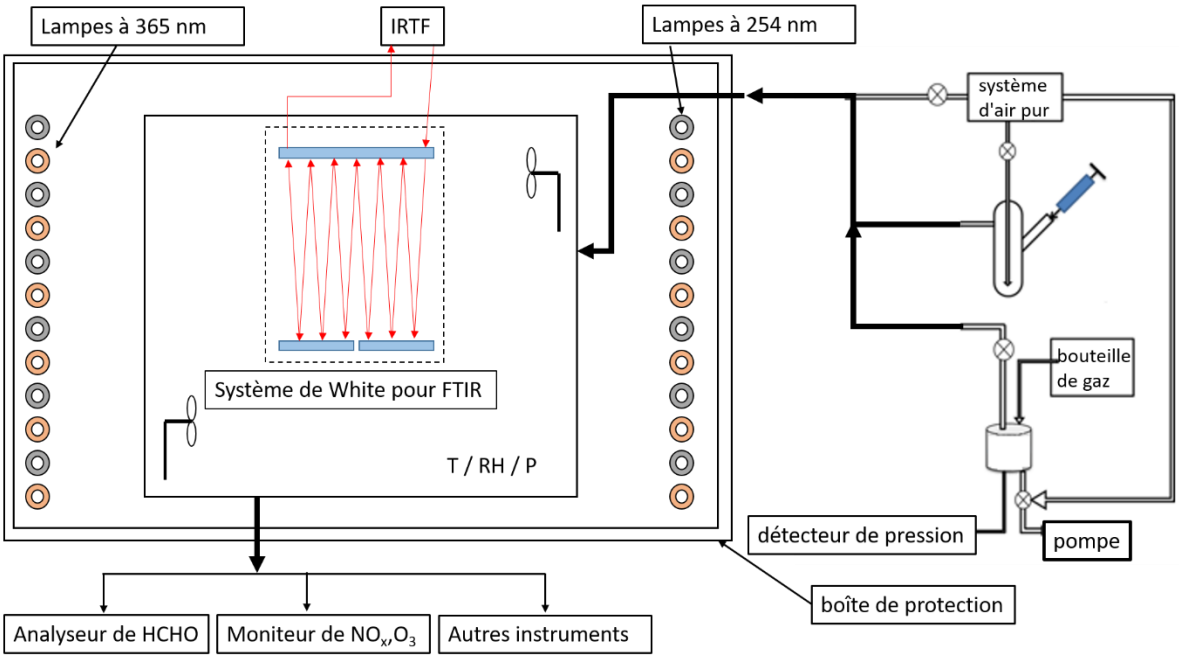


*Figure 2-2 Schéma de la chambre de simulation atmosphérique de 7300 L avec les techniques analytiques disponibles lors de ces études.*

Pour les expériences de photo-oxydation, deux types de lampes équipent la structure interne de la chambre : 24 lampes centrées sur 365 nm (UV-A T-40 L, Viber Lourmat) et 14 lampes centrées sur 254 nm (UV-A T-40 L, 40W, Viber Lourmat). Pour les expériences

d'ozonolyse, l'ozone est généré par un ozoniseur (Trailigaz®), qui fonctionne par décharge électrique sur un débit d'oxygène ($O_2$, Air Liquide, ≥ 99,9995 %). Ce système permet une introduction rapide dans la chambre en atteignant la concentration désirée en quelques minutes.

Afin de compenser les pertes dues aux flux d'échantillonnage, un flux d'air purifié est ajouté en continu pendant les expériences en maintenant une légère surpression interne, permettant d'éviter d'éventuelles entrées d'air extérieur. L'hexafluorure de soufre ($SF_6$), du fait de sa stabilité et de son non réactivité, est introduit comme traceur pour déterminer le taux de dilution dans la chambre dû à ces pertes. Après chaque expérience, la chambre est nettoyée à l'air purifié avec un débit d'environ 250 L $min^{-1}$ afin de purger les produits chimiques résiduels.

#### 2.1.1.2 Instruments de mesure

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (appelée « Fourier Transform InfraRed » en anglais et abrégé en FTIR) est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux.

Plutôt que d'irradier l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique, la spectroscopie FTIR utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière, et on mesure l'absorption par l'échantillon. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, on mesure de nouveau l'absorption par l'échantillon, et l'opération est répétée de nouveau, de multiples fois. Quand toutes les données sont acquises, un ordinateur prend toutes ces données pour en déduire l'absorption à chaque longueur d'onde.

Dans les études cinétiques, le spectromètre (Figure 2-3) est couplé à une cellule multi-réflexions *in situ* (cellule de White), constituée de trois miroirs et permettant un trajet optique de 148 m (Figure 2-2). Un semi-conducteur HgCdTe/B est utilisé comme détecteur et refroidi à l'azote liquide à une température proche de 77K. L'instrument opère dans la région du moyen-Infra-Rouge (4000 à 650 $cm^{-1}$). Les spectres sont enregistrés sur un temps variant de 2 à 10 min selon la vitesse de changement de la composition chimique du mélange réactionnel par co-addition de 40 à 130 interférogrammes avec une résolution de 1 $cm^{-1}$, utilisant une fonction d'apodization Happ-Genzel. L'acquisition des spectres se fait avec le logiciel OMNIC (OMNIC, Thermo Electron Corporation, Version 6.2).

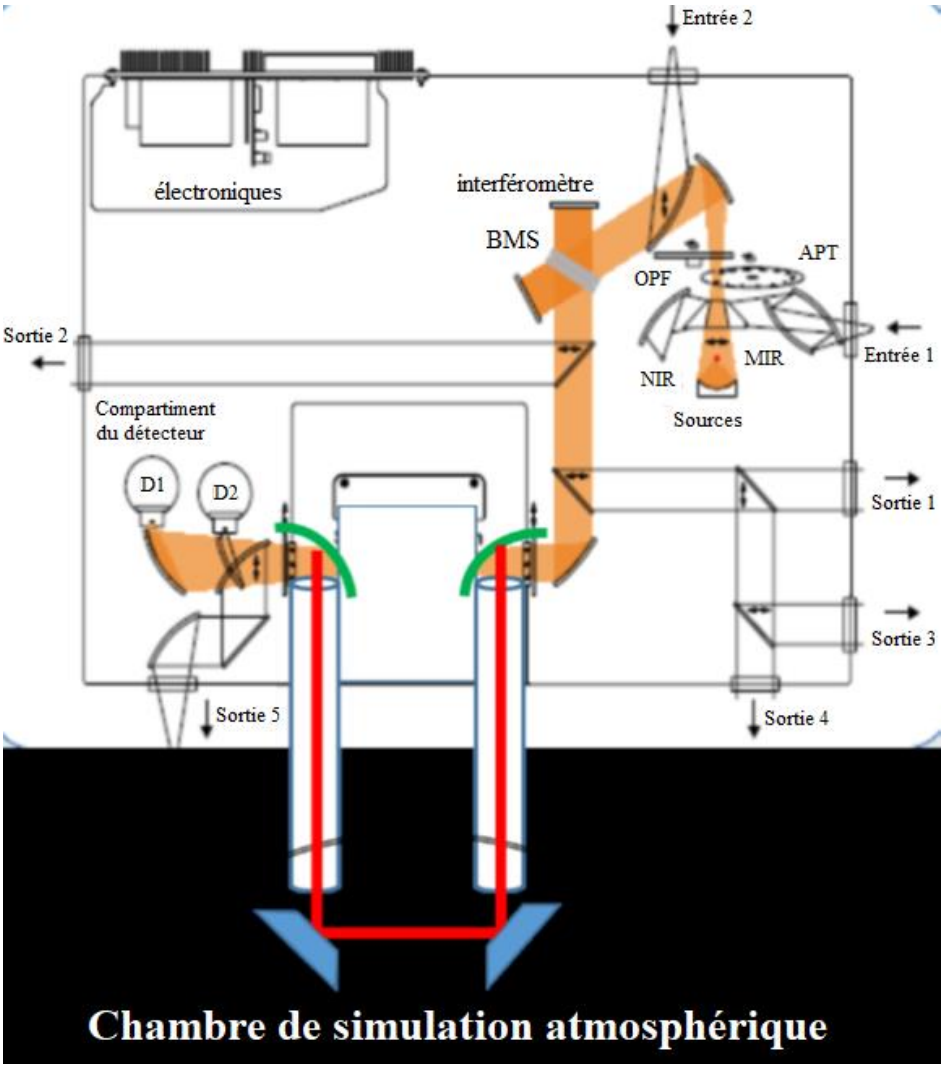


*Figure 2-3 Schéma du spectromètre Nicolet Magna 5700.*

### 2.1.2 Photolyse Laser Pulsée couplée à la Fluorescence Induite par Laser (PLP-FIL)

La Photolyse Laser Pulsée couplée à la Fluorescence Induite par Laser (figure 2-4) a été utilisée pour déterminer les constantes de vitesse de réaction du radical hydroxyle OH, par mesure de leur concentration en temps réel, qui est proportionnelle au signal de fluorescence induite par laser et en fonction du temps de réaction.

La réaction est étudiée dans une cellule double parois en Pyrex de volume ~200 $cm^3$. La température du milieu réactionnel peut varier en faisant passer un fluide dans les doubles parois, chauffé ou refroidi à l'aide d'un thermo-cryostat. La température est mesurée par un thermocouple chromel-alumel et la pression par un manomètre capacitif connecté à l'entrée de la cellule.

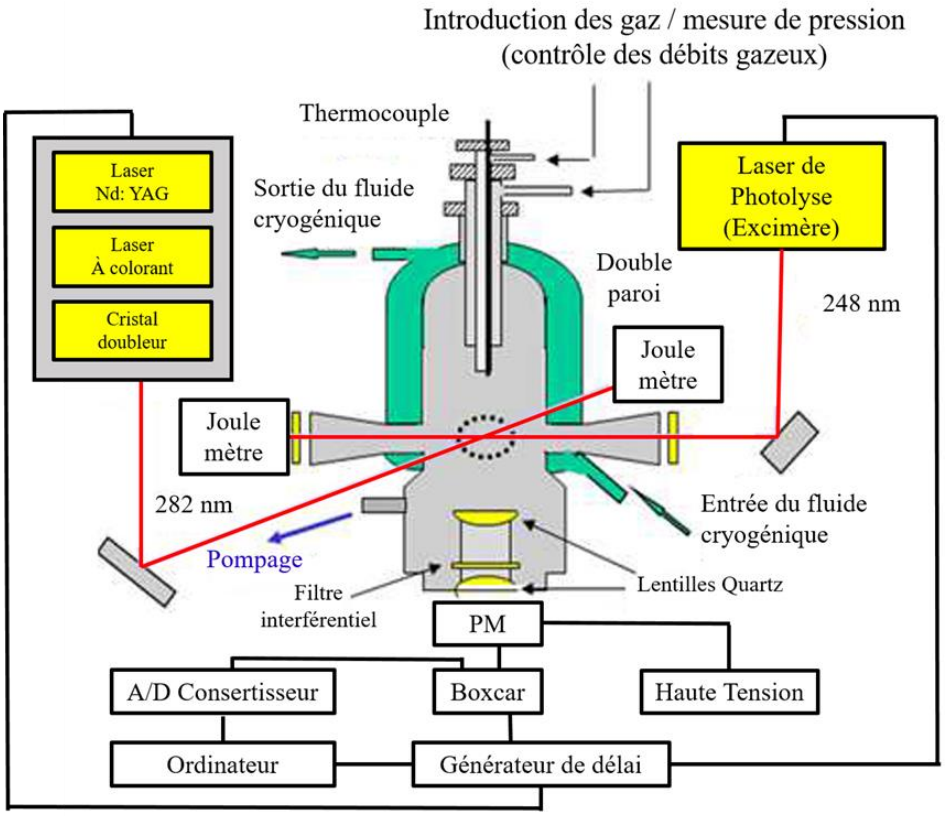


*Figure 2-4 Schéma du dispositif expérimental de PLP-FIL*

Les radicaux hydroxyles ont été produits par photolyse de $H_2O_2$ en utilisant un laser (exciplexe KrF) à $\lambda$ = 248 nm. La fluorescence est excitée à 282 nm par un second faisceau laser, de même fréquence de tir (10 Hz) que le laser de photolyse, obtenu à l'aide d'un laser à colorant doublé en fréquence, pompé par un laser Nd-YAG lui-même doublé en fréquence. La fluorescence est recueillie via un système de lentilles en Quartz sur un photomultiplicateur (PM), positionné co-axialement à l'écoulement des gaz. Un filtre interférentiel centré sur 309 nm et

de bande passante 7.6 nm discrimine la lumière du laser d'analyse ou les lumières parasites. Le signal obtenu en sortie du PM est digitalisé, moyenné par un boxcar puis envoyé vers un ordinateur. La variation du temps de réaction (10 µs à 10 ms) est obtenue en faisant varier le temps de tir entre les lasers de photolyse et d'analyse à l'aide d'un générateur de délai. Les profils temporels de concentration des radicaux OH sont pris sur une durée représentant en général au moins trois fois leur durée de vie des radicaux OH.

Les réactifs sont introduits sous forme gazeuse dans la cellule. L'introduction se fait verticalement, orthogonalement aux deux faisceaux lasers. La vitesse d'écoulement dans la cellule ($v = 1\text{-}3$ cm $s^{-1}$) permet de renouveler le mélange gazeux dans la cellule et ainsi de faire des mesures dans un milieu où ne s'accumulent pas les produits de réaction.

L'hélium (Alphagaz, > 99.9995%) est utilisé comme gaz vecteur et gaz diluant. La solution initiale de $H_2O_2$ à 50% (Prolabo), est concentrée par passage d'un débit d'azote à travers la solution contenue dans un bulleur, pendant l'expérience mais également plusieurs jours avant l'utilisation, afin d'éliminer l'eau.

Avant la préparation des mélanges dans des ballons de 10L (dilution dans l'hélium), tous les produits sont purifiés pars des cycles successifs de refroidissement dans des bains azote liquide, de pompage et de retour à température ambiante. La température de refroidissement dépend essentiellement de la tension de vapeur de notre composé.

Les concentrations en réactifs sont calculées à partir des débits volumiques, de la température et de la pression dans la cellule. Tous les débits volumiques sont mesurés avec des débitmètres massiques calibrés préalablement en mesurant la vitesse de l'augmentation de la pression dans un ballon de volume connu.

### 2.1.3 Méthodologie

Les constantes de vitesse de réaction ont été mesurées par les méthodes absolue et relative.

#### 2.1.3.1 La méthode absolue

Dans les études par la méthode absolue (MA), le composé a toujours été introduit en excès par rapport à l'oxydant (les radicaux OH ou ozone). Comme dans le chapitre III, les concentrations initiales d'ester étaient $[\text{ester}]_0 = (3{,}3 - 21{,}1) \times 10^{12}$ molécules $cm^{-3}$, les concentrations initiales d'ozone étaient $[O_3]_0 = (1{,}7 - 15{,}2) \times 10^{11}$ molécules $cm^{-3}$. Dans cette partie, nous allons montrer un exemple de détermination de k pour la réaction « ozone + esters ».

Quand le composé et l'oxydant sont introduits dans la chambre, les processus de consommation sont les suivants :

$O_3$ + ester → produits $k_{MA\text{-}ester}$ Réaction 2.1

$O_3$ → pertes $k_{perte}$ Réaction 2.2

où $k_{MA\text{-}ester}$ est la constante de vitesse de réaction de l'ozone avec le composé et $k_{perte}$ est la constante de perte de l'ozone incluant la perte par dilution et la perte aux parois sur le Téflon de la chambre. La décroissance de l'oxydant au cours du temps se définit comme suit :

$[O_3]_t = [O_3]_0\, exp(-(k_{MA\text{-}ester}\,[ester] + k_{perte})t)$ Équation 2.1

Dans des conditions de ordre pseudo-premier telles que [ester]>> $[O_3]$, l'Équation 2.1 peut être exprimée comme :

$[O_3]_t = [O_3]_0\, exp(-(k' + k_{perte})t)$ Équation 2.2

Avec $k' = k_{MA\text{-}ester}$ [ester], où k' est nommée constante de pseudo-premier ordre. En intégrant du temps initial ($t_0$) au temps t, nous obtenons l'Équation 2.3 :

$$\ln\frac{[O_3]_0}{[O_3]_t} = (k' + k_{\text{perte}})\, t$$ Équation 2.3

On peut ensuite tracer, pour une concentration de composé donnée, ln ($[O_3]_0$ / $[O_3]_t$) au cours du temps avec $[O_3]_0$ / $[O_3]_t$, les concentrations de l'ozone initiale et au temps t respectivement. La valeur de la pente issue de la droite de régression permet d'obtenir la somme des constantes de vitesses ($k' + k_{perte}$). En connaissant $k_{perte}$, obtenue par le suivi de la décroissance de l'ozone en absence de composé dans la chambre, k' est déduit. La pente de la droite obtenue en représentant k' en fonction des concentrations utilisées permet d'accéder à la constante de vitesse de réaction k. L'erreur sur k correspond à un écart-type (1σ) provenant de l'incertitude sur la pente.

#### 2.1.3.2 La méthode relative

La mesure des constantes de vitesse par la méthode relative (MR) repose sur le suivi de la consommation du composé étudié par rapport à un composé de référence dont la constante de vitesse est bien connue et proche de celle à déterminer. Nous allons utiliser la réaction « ozone + esters » dans la démonstration ci-dessous. Les réactions en présence étaient :

$O_3$ + ester → produits $k_{MR\text{-}ester}$ Réaction 2.3

$O_3$ + référence → produits $k_{réf}$ Réaction 2.4

ester → pertes $k_{p\text{-}ester}$ Réaction 2.5

référence → pertes $k_{p\text{-}réf}$ Réaction 2.6

$k_{MR\text{-}ester}$ et $k_{réf}$ (en $cm^3$ $molécule^{-1}$ $s^{-1}$) sont respectivement les constantes de vitesse du composé étudié et du composé de référence avec l'oxydant ($O_3$) considéré. $k_{p\text{-}ester}$ et $k_{p\text{-}réf}$ sont respectivement les pertes de l'ester et du composé de référence en absence d'oxydant, exprimées en $s^{-1}$. $k_p$ est déterminée par le suivi de la décroissance de l'ester et du composé de référence dans des conditions de pseudo-premier ordre.

Les équations des constantes de vitesse de réaction correspondantes sont les suivantes :

$$-\frac{d[ester]}{dt} = k_{\mathrm{MR-ester}}[ozone][ester] \qquad \text{Équation 2.4}$$

$$-\frac{d[réf]}{dt} = k_{réf}[ozone][réf] \qquad \text{Équation 2.5}$$

Équation 2.4 et Équation 2.5 peuvent être aussi écrites comme ceci :

$$\frac{d[ester]}{[ester]} = -k_{\mathrm{MR-ester}}[ozone]dt$$

$$\frac{d[réf]}{[réf]} = -k_{réf}[ozone]dt$$

Ensuite intégrées :

$$-\int_{[ester]_0}^{[ester]_t} \frac{d[ester]}{[ester]} = k_{\mathrm{MR-ester}} \int_0^t [ozone]dt$$

$$-\int_{[réf]_0}^{[réf]_t} \frac{d[réf]}{[réf]} = k_{réf} \int_0^t [ozone]dt$$

Puis réarrangées :

$$\ln[ester]_t - \ln[ester]_0 = k_{\mathrm{MR-ester}} \int_0^t [ozone]\, dt$$

$$\ln[\mathrm{réf}]_t - \ln[\mathrm{réf}]_0 = k_{\mathrm{réf}} \int_0^t [ozone]\, dt$$

$$\ln\left(\frac{[ester]_0}{[ester]_t}\right) = -k_{\mathrm{MR-ester}} \int_0^t [ozone]\, dt \qquad \text{Équation 2.6}$$

$$\ln\left(\frac{[\mathrm{réf}]_0}{[\mathrm{réf}]_t}\right) = -k_{\mathrm{réf}} \int_0^t [ozone]\, dt \qquad \text{Équation 2.7}$$

Équation 2.6 et Équation 2.7 peuvent enfin être réunies et conduisent à cette équation :

$$\ln\left(\frac{[ester]_0}{[ester]_t}\right) = \frac{k_{\mathrm{MR-ester}}}{k_{ref}} \ln\left(\frac{[\mathrm{réf}]_0}{[\mathrm{réf}]_t}\right) \qquad \text{Équation 2.8}$$

En considérant les pertes aux parois et par dilution, l'équation précédente devient alors :

$$\left\{\ln\left(\frac{[ester]_0}{[ester]_t}\right) - k_{p-ester} \times t\right\} = \frac{k_{\mathrm{MR-ester}}}{k_{réf}} \left\{\ln\left(\frac{[\mathrm{réf}]_0}{[\mathrm{réf}]_t}\right) - k_{p-réf} \times t\right\} \qquad \text{Équation 2.9}$$

L'Équation 2.9 est exprimée comme une fonction linéaire où la pente de l'équation est équivalente au rapport des constantes de vitesse $k_{MR\text{-}ester}$ / $k_{réf}$. L'erreur sur ce rapport est équivalente à un écart-type (1σ) sur la pente de la droite de régression. Pour chacun des composés de référence, les rapports des constantes de vitesse sont ensuite moyennés encadrant les valeurs extrêmes obtenues sur chacune des valeurs. La valeur moyenne $k_{MR\text{-}ester}$ / $k_{réf}$ est multipliée par la valeur de la constante de vitesse de référence. L'incertitude relative de la

constante de vitesse de référence est incluse dans l'erreur de la constante de vitesse obtenue. L'ensemble des constantes de vitesse sont finalement moyennées avec une incertitude encadrant les valeurs extrêmes de chaque constante de vitesse prise individuellement.

## 2.2 Etudes de terrain

Pour les études de terrain, des préleveurs d'air ont été utilisés. L'analyse des échantillons peut être effectuée *in situ* (on-line) ou hors site (offline). Cela dépend de la situation au moment de l'observation. Les analyses ont donc été réalisées à l'aide d'une baie chromatographique (AirmoVOC) ou au moyen de préleveurs suivis d'analyses par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).

### 2.2.1 II.2.1 Mesures *in situ* avec le système AirmoVOC

L'AirmoVOC (Chromatotec®, Figure 2-5) est un système qui contient 2 GC-FID automatisés, un spectromètre de masse quadripolaire (MS), un système de calibration automatique et un générateur d'hydrogène ($H_2$) et également un générateur d'air pur. Il permet de mesurer 123 COVs provenant des listes PAMS (Photochemical Assessment Monitoring Stations Volatile Organic Compound Target List), TO-14 (The Compendium Method TO-14: "Determination Of VOCs In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography" target list), TO-15 (The Compendium Method TO-15: "Determination of VOCs in Air Collected in Specially Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography–Mass Spectrometry" target list) et SVOC (appellés « Semi volatile Organic Compounds » en anglais) avec une résolution temporelle de 40 minutes.

*Figure 2-5 Vue de l'airmoVOC, Chromatotec®*

#### 2.2.1.1 Partie GC-FID de l'AirmoVOC

##### *2.2.1.1.1 Principe général de fonctionnement d'un GC-FID*

La chromatographie en phase gazeuse (appelé « gas chromatography » en anglais et abrégé ensuite en GC) est une technique qui permet de séparer des molécules d'un mélange éventuellement très complexe et de nature très diverse. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition.

L'échantillon qui traverse une colonne chromatographique présentera un équilibre entre la phase mobile (gaz vecteur + analyte) et la phase stationnaire (colonne), et chaque composé montrera un comportement différent en fonction de ses propres propriétés physiques (point d'ébullition, masse molaire) et chimiques (groupements fonctionnels, polarité). Grâce à ces interactions, les composants de l'échantillon traverseront la colonne à des vitesses différentes et pourront être séparés. L'échantillon gazeux est transporté dans la colonne avec un gaz vecteur inerte, tel que l'hélium ou l'argon. Une fois la polarité de la colonne judicieusement choisie, la séparation est alors basée principalement sur le point d'ébullition et la température du four à colonne doit être soigneusement adaptée (Figure 2-6).

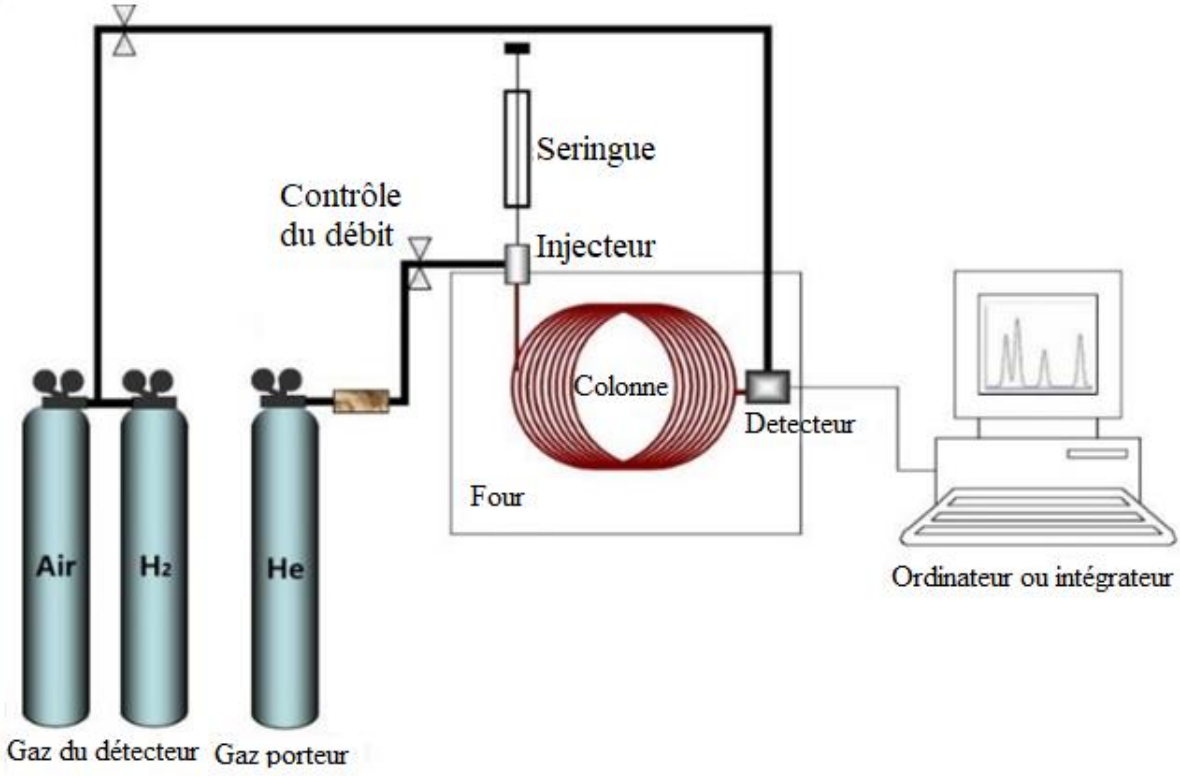


*Figure 2-6 Schéma du système de la chromatographie en phase gazeuse avec détection FID*

Le fonctionnement du détecteur à ionisation de flamme (appelé « flame ionization detector » en anglais et abrégé en FID) est basé sur la détection des ions formés lors de la combustion de composés organiques dans une flamme issue d'un mélange hydrogène/air (Figure 2-7). La génération de ces ions est proportionnelle à la concentration d'espèces organiques dans le flux gazeux de l'échantillon. Le détecteur envoie un signal électronique vers un ordinateur qui dessinera les courbes gaussiennes que l'on nommera pic chromatographique. L'ensemble des pics est appelé un chromatogramme.

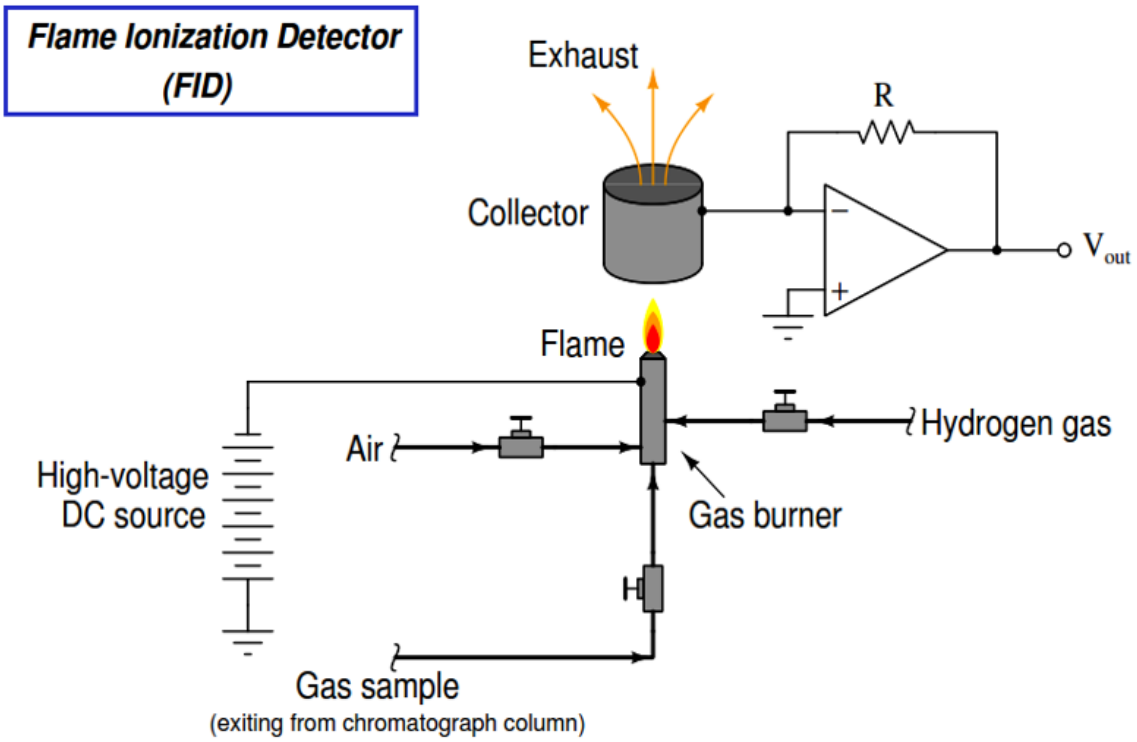


*Figure 2-7 Schéma d'un détecteur à ionisation de flamme*

Pour l'analyse, le principe de fonctionnement du système GC est décrit comme suit : l'échantillon gazeux est d'abord introduit dans le piège froid (Figure 2-8). Ce piège est traversé par le gaz vecteur et est porté à une température appropriée à la volatilité de l'échantillon. Ensuite, une fois rendus volatils, les différents composés de l'échantillon vont être entraînés par le gaz vecteur à travers la colonne et se séparer les uns des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire (Figure 2-9). La phase stationnaire va provoquer un phénomène de rétention chromatographique avec les différents composés. Plus le composé a d'affinité avec la phase stationnaire, plus il mettra de temps à sortir de la colonne.

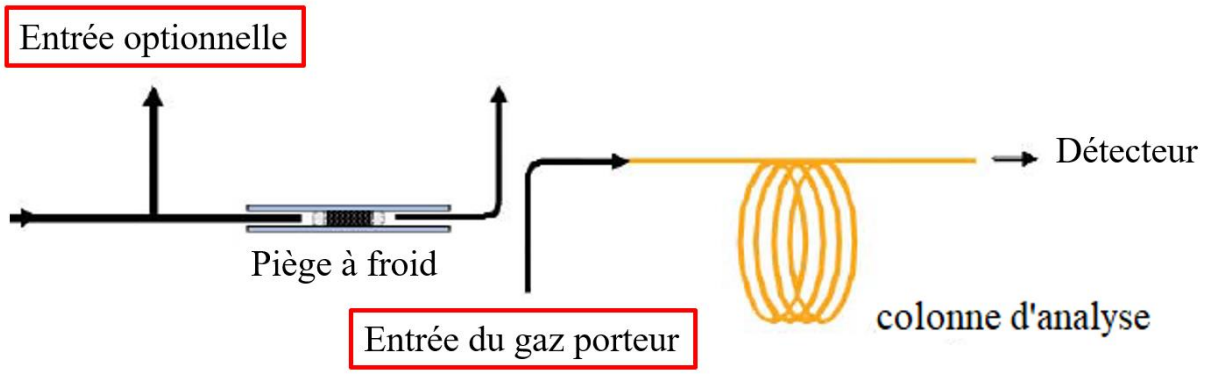


*Figure 2-8 L'échantillon d'air est introduit dans le piège.*

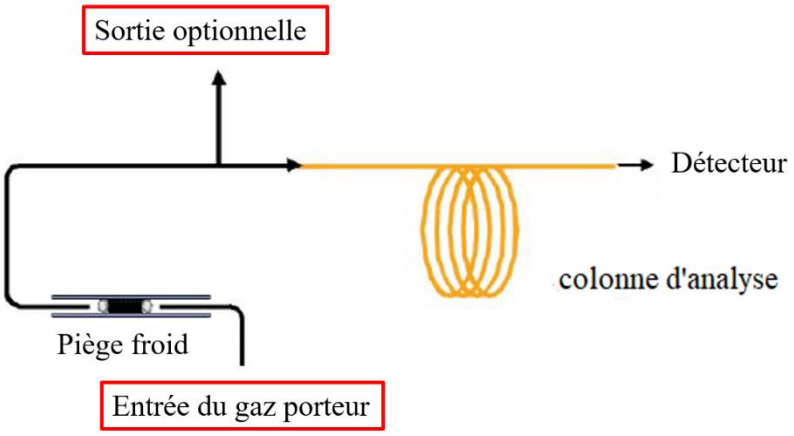


*Figure 2-9 Désorption du piège*

À la sortie de la colonne, les composés rencontrent un/des détecteur/s. Cet élément évalue en continu la quantité de chacun des constituants séparés au sein du gaz porteur grâce à la mesure de différentes propriétés physiques du mélange gazeux.

#### *2.2.1.1.2 Description du GC-FID (AirmoVOC) utilisé dans ce travail*

L'air ambiant a été prélevé en continu dans les pièges (il y a 2 pièges, un pour la partie C2-C6 et un pour la partie C6-C16) à travers un tube en acier inoxydable chauffé (longueur ~ 1,5 m, diamètre 1/8 pouce). Cette configuration d'échantillonnage permet d'assurer un temps de résidence court dans la ligne d'échantillonnage et améliore l'efficacité de l'échantillonnage des COV plus lourds.

Pour la partie C2-C6, le volume des échantillons d'air sont d'environ 1200 ml pour une période d'échantillonnage de 10 minutes avec une température de piège de -10°C. Ensuite le piège est chauffé à 220°C pendant 4 minutes. Les COV légers sont désorbés thermiquement et injectés dans la colonne capillaire (colonne analytique : Plot $Al_2O_3/Na_2SO_4$, épaisseur film : 10 µm, id: 0.53 mm, longueur: 25 m) avec un débit de $H_2$ autour de 7 mL $min^{-1}$ pour la séparation avant détection. La rampe de température de la colonne capillaire (Figure 2-10) a été réglée comme suit : augmentation de 36 °C à 38 °C en 2 °C $min^{-1}$ ; augmentation à 220 °C en 10 °C $min^{-1}$ ; maintien pendant 12 min. Un détecteur à ionisation de flamme (FID) réglé à 170 °C a été utilisé pour la quantification.

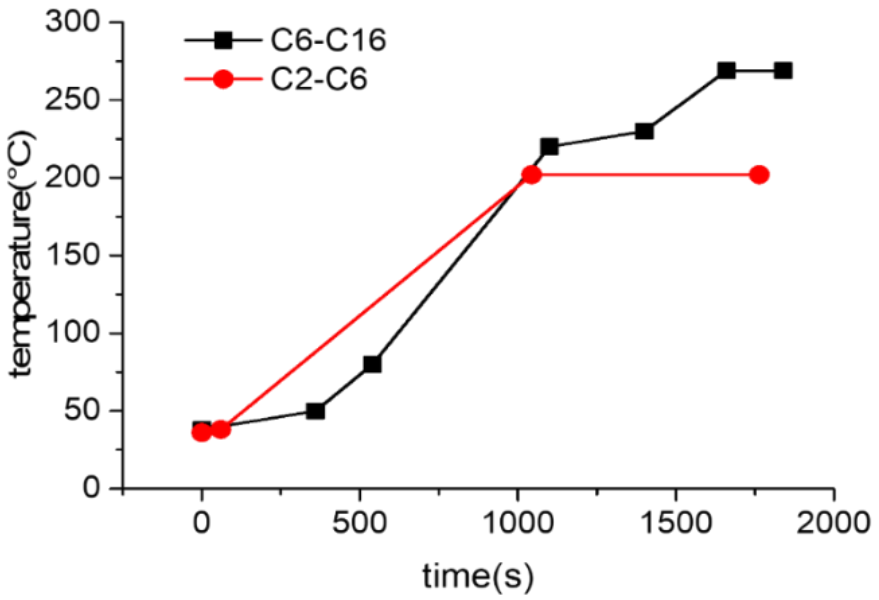


*Figure 2-10 Programmation en température de la colonne capillaire dans les deux GC-FID*

Pour la température du piège pendant le prélèvement dans la partie C6-C16, le volume des échantillons d'air était d'environ 1300 ml pour une période d'échantillonnage de 30 minutes. Le piège est chauffé à 380°C en 4 minutes. Les COV sont désorbés thermiquement et injectés dans la colonne capillaire (colonne analytique : MXT 30 CE, épaisseur du film : 1 µm, id : 0.28 mm, longueur : 30 m) avec un débit de $H_2$ entre 3 et 4 ml $min^{-1}$ pour la séparation avant détection. La rampe de température de la colonne capillaire (Figure 2-10) est réglée comme suit : augmentation de 38 °C à 50 °C en 2 °C $min^{-1}$ ; augmentation à 80 °C en 3 min ; augmentation à 220 °C en 15 °C $min^{-1}$, puis augmentation à 230 °C en 2 °C $min^{-1}$ ; enfin, augmentation à 269 °C en 9 °C $min^{-1}$ et maintien pendant 3 min. Un détecteur à ionisation de flamme (FID) dont la température a été réglée à 200 °C a été utilisé pour la quantification.

#### 2.2.1.2 Partie spectrométrie de masse (MS) de l'AirmoVOC

La spectrométrie de masse (appelée « mass spectrometry » en anglais et abrégé ensuite « MS ») est une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules d'intérêt par mesure de leur masse, et de caractériser leur structure chimique. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

La Figure 2-11 montre le schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse. Une fois séparées par GC, ces différentes composantes gazeuses sont introduites directement dans le spectromètre de masse qui est relié au chromatographe. Les molécules sont bombardées par des électrons émis par une source d'ionisation électronique (EI). L'interaction entre les électrons et ces molécules neutres génère des ions moléculaires chargés positivement. Les molécules qui ne sont pas ionisées sont éloignées de la source par le vide poussé. Les ions moléculaires chargés positivement sont maintenant accélérés et focalisés.

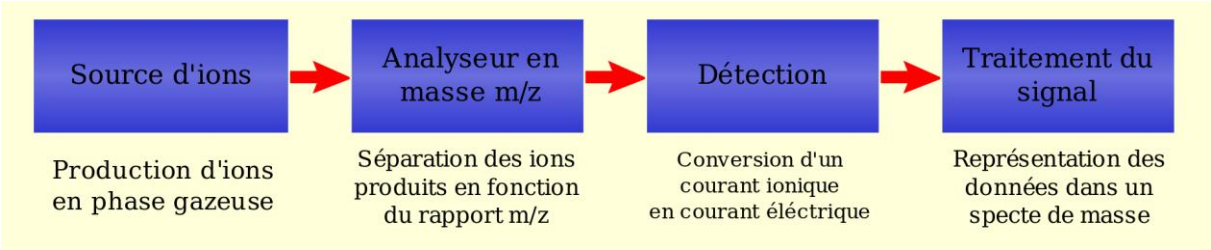


*Figure 2-11 Principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse*

Il s'agit maintenant de l'étape de séparation des ions qui se fait dans l'analyseur de masse à quadripôle. Sous l'effet d'un champ magnétique, les ions vont osciller le long de l'axe des z du filtre quadripolaire à une tension continue (U) et une tension alternative (V) réglées par l'appareil afin que seuls les ions de rapport masse sur charge (m/z) choisis puissent traverser le filtre quadripolaire et se rendre jusqu'au détecteur (Figure 2-12).

À la fin, les ions sont recueillis sur un multiplicateur d'électrons. D'une part, le détecteur convertit les ions en signal électrique. D'autre part, le détecteur amplifie le signal obtenu, ce qui permet le traitement informatique.

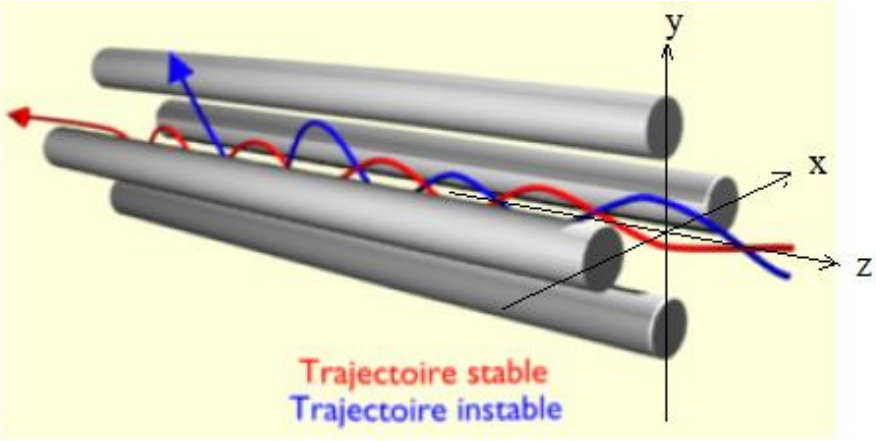


*Figure 2-12 Trajectoires dans l'analyseur quadripolaire*

Le spectromètre peut éventuellement être couplé à l'un des GC-FID. En mode d'observation normal, les résultats sont comparés à ceux du FID par le programme selon la logique suivante pour obtenir les résultats finaux :

Si $C_{FID} = C_{MS} \pm 50\%$ ou $C_{FID} = C_{MS} \pm 1$ ppb

Alors $C_{validé} = C_{FID}$

Sinon $C_{validé} = C_{MS}$

Avec $C_{FID}$ et $C_{MS}$ les concentrations obtenues par FID et MS, respectivement. $C_{validé}$ est la concentration qui sera validé par le système. L'explication de l'algorithme est : si les concentrations MS et FID donnent sensiblement la même valeur (« Si $C_{FID} = C_{MS} \pm 50\%$ ou $C_{FID} = C_{MS} \pm 1$ ppb »), alors on préfère utiliser la concentration du FID (« alors $C_{validé} = C_{FID}$ ») qui est réputé être un détecteur plus précis. Sinon, on considère que le FID a mal identifié le composé et on utilisera alors la concentration du MS (« Sinon $C_{validé} = C_{MS}$ ») puisqu'il a la capacité d'identifier précisément un composé.

#### 2.2.1.3 Partie auto-calibration

L'ensemble chromatographique AirmoVOC est contrôlé toutes les 640 minutes à l'aide d'un système de calibration automatique qui est équipé de tubes de perméation interne contenant quatre standards internes (benzène, n-butane, n-décane et n-hexane). Le débit de gaz standard est fixé à 120.0 ml $min^{-1}$. Les AirmoVOC ont des débits de prélèvement de 10.8 ml $min^{-1}$, et de 43.7 ml $min^{-1}$, respectivement pour le C2-C6 et le C6-C16. Les concentrations détectées à la température 40°C étaient de benzène ≈ 16.42 ppbv, n-butane ≈ 19.09 ppbv, n-décane ≈ 5.39 ppbv et n-hexane ≈ 11.84 ppbv.

### 2.2.2 Mesures hors site à l'aide d'échantillonneur et analyse par HPLC

#### 2.2.2.1 Echantillonneur à cartouches DNPH

##### *2.2.2.1.1 L'échantillonneur*

Le principe de fonctionnement de l'échantillonneur (Figure 2-13) est décrit comme suit : un régulateur de débit massique, préalablement calibré, (appelé « Mass flow Controller » en anglais et abrégé MFC) maintient constant le débit d'air d'échantillonnage (habituellement 1L/min). 24 vannes s'ouvrent 2 à 2 en fonction du temps et permettent de prélever automatiquement 12 échantillons l'un après l'autre. Après l'échantillonnage, les échantillons (cartouches de DNPH) sont scellés et stockés dans un réfrigérateur. Le volume d'air qui circule dans la cartouche peut être calculé à partir du débit et du temps d'échantillonnage.

*Figure 2-13 Echantillonneur de cartouches DNPH, fabriqué à l'ICARE-CNRS Orléans.*

##### *2.2.2.1.2 Cartouches DNPH*

La méthode TO-11A a été utilisée pour échantillonner les composés organiques volatils oxygénés et abrégés en COVO (appelés « Oxygenated Volatile Organic Compounds » en anglais, OVOC). C'est une méthode de détermination du formaldéhyde et d'autres composés carbonylés (aldéhydes et cétones) dans l'air ambiant, qui utilise un adsorbant solide enrobé suivi d'une analyse par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC en anglais) avec détection UV ou MS. Le principe de la méthode TO-11A consiste à faire réagir les composés carbonylés prélevés dans l'air (Figure 2-14) avec de la 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH) déposée sur une cartouche qui est remplie de gel de silice de qualité chromatographique, pour les séparer en quantifiant les dérivés d'hydrazone formés par HPLC.

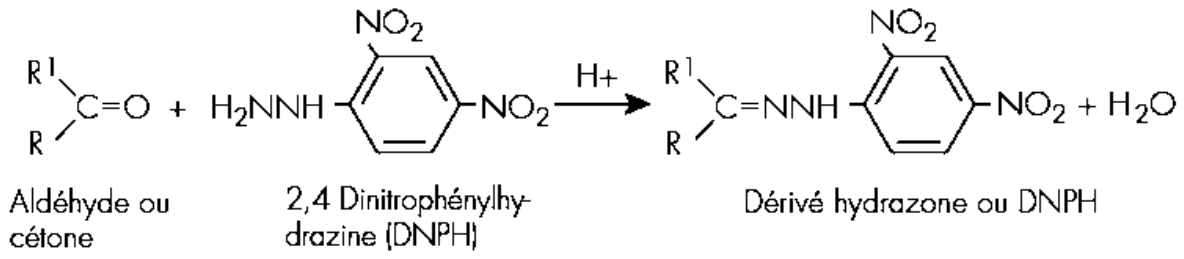


*Figure 2-14 Réaction de condensation, ou réaction d'addition-élimination nucléophile entre la 2,4-DNPH et des composés carbonylés*

Les étapes de préparation des cartouches sont détaillées ci-dessous (Figure 2-15):

- Purification de la DNPH

Premièrement il faut préparer une solution sursaturée de DNPH en dissolvant la DNPH en excès dans 200 ml d'acétonitrile (ACN), dans des conditions de chauffage progressif. Il faut ensuite retirer le surnageant et le transférer dans un bécher couvert sur une plaque chauffante et laisser refroidir à 40-60 °C. La solution est maintenue à cette température (40-60 °C) jusqu'à ce que 95% du solvant se soit évaporé. L'étape suivante consiste à séparer et rincer les cristaux avec 200 ml d'ACN qui seront ensuite transférés dans un bécher propre. Ce processus sera répété jusqu'à ce qu'un niveau d'impureté <0,15 µg / cartouche de formaldéhyde soit atteint. Nous avons utilisé l'UHPLC ainsi que la solution standard de formaldéhyde pour déterminer si les solutions préparées étaient conformes aux normes.

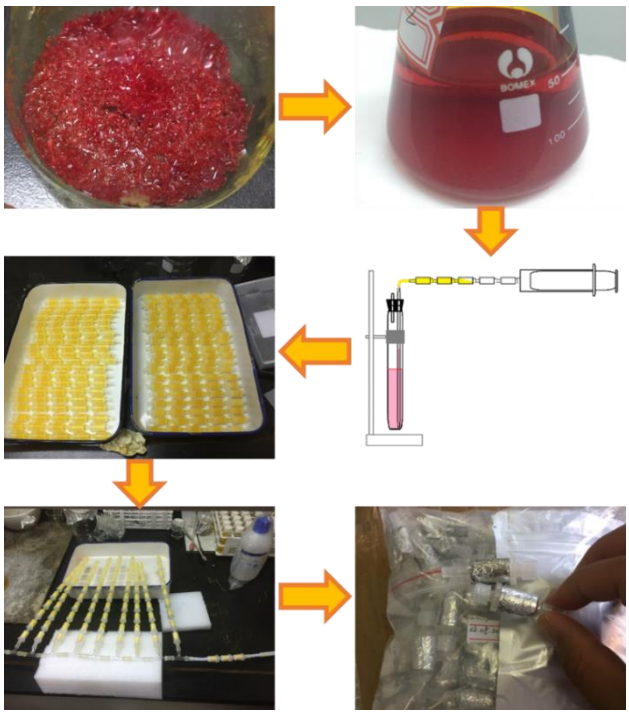

*Figure 2-15 La procédure de préparation des cartouches DNPH*

2. Solution de DNPH

Pour préparer des solutions de DNPH, il faut peser 300 mg de cristaux DNPH dans une fiole de 250 ml, et ajouter 200 ml d'ACN et les dissoudre en faisant barboter du $N_2$. Il faut ensuite acidifier le mélange avec 2 gouttes d'acide orthophosphorique ($H_3PO_4$). Un acide est nécessaire pour catalyser la réaction des carbonyles avec le DNPH. La plupart des acides inorganiques forts tels que les acides chlorhydrique, sulfurique, phosphorique ou perchlorique peuvent être utilisés. Les acides perchlorique ou phosphorique sont les catalyseurs les plus adaptés pour utiliser une solution acétonitrile de DNPH comme solution absorbante. En effet, les dérivés de DNPH ne précipitent pas de la solution aussi facilement que lorsque des acides chlorhydriques, sulfuriques ou phosphoriques sont utilisés comme catalyseur.

3. Préparation des cartouches enrobées de DNPH

Pour préparer des cartouches enrobées de DNPH (figure 2-15), il faut d'abord les nettoyer deux fois avec 5 ml d'ACN puis les remplir en injectant la solution de DNPH avec une seringue de 10 ml par série de 5 cartouches. Ces dernières seront ensuite séchées une par une avec de l'azote pur ; le séchage doit prendre quelques secondes pour éviter toute contamination. Enfin, chaque cartouche sera disposée dans un sac opaque et conservée au réfrigérateur à 4 °C.

#### 2.2.2.2 Analyse des cartouches par HPLC

Dans ce travail, les cartouches ont été analysées par un système de chromatographie en phase liquide à haute performance (appelée « High-performance liquid chromatography» en anglais et abrégé en HPLC). Cette technique d'analyse sépare les constituants d'un mélange en fonction de diverses forces d'interaction. Un échantillon est injecté dans la colonne analytique et, grâce à différentes interactions entre la phase mobile et la phase stationnaire, les substances d'intérêt sont plus ou moins retenues en fonction de leur nature chimique (groupements fonctionnels, polarité, masse molaire), ce qui permet une séparation dans le temps qui est mesurée par le détecteur utilisé. Les signaux analysés sont comparés à des standards afin d'identifier et de quantifier ce que contient l'échantillon (Figure 2-16).

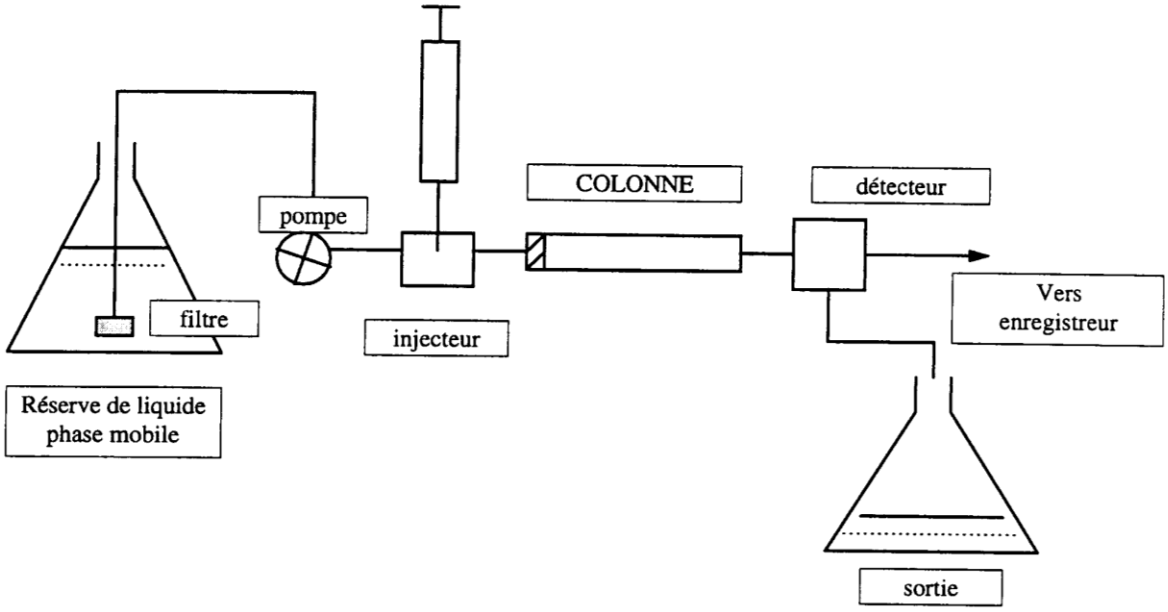


*Figure 2-16 Schéma général du HPLC*

Les cartouches ont été éluées avec 5 ml d'acétonitrile et analysées par un système UHPLC-MS (« U » signifie ultra, Figure 2-17) possédant une colonne Shim-pack XR-ODSII (2.0mm i.d.x50mm), avec une phase mobile binaire acétonitrile-eau. Ce système a été étalonné par 6 solutions de concentrations différentes (Carbonyl-DNPH Mix 1, SIGMA-ALDRICH). Les coefficients de corrélation étaient tous supérieurs à 0,999.

Les principales caractéristiques et avantages du système sont :

- La présence d'une pompe ultra haute pression (>100MPa) permettant une séparation rapide et très bien résolue ;
- L'utilisation d'un détecteur Spectromètre de Masse simple quadripôle.
- Le temps d'analyse est seulement de 5 minutes par échantillons (Figure 2-18) au lieu de 20 minutes avec une HPLC classique.
- La quantité d'éluent nécessaire par analyse a été diminuée à 8mL contre 80mL précédemment. Le système permet donc des analyses moins chères et plus respectueuses de l'environnement et de la sécurité.
- Les composés à analyser sont désormais complètement séparés et maintenant identifiés de façon fiable grâce à leur masse moléculaire
- Le système est beaucoup plus sensible (Tableau 2-1).

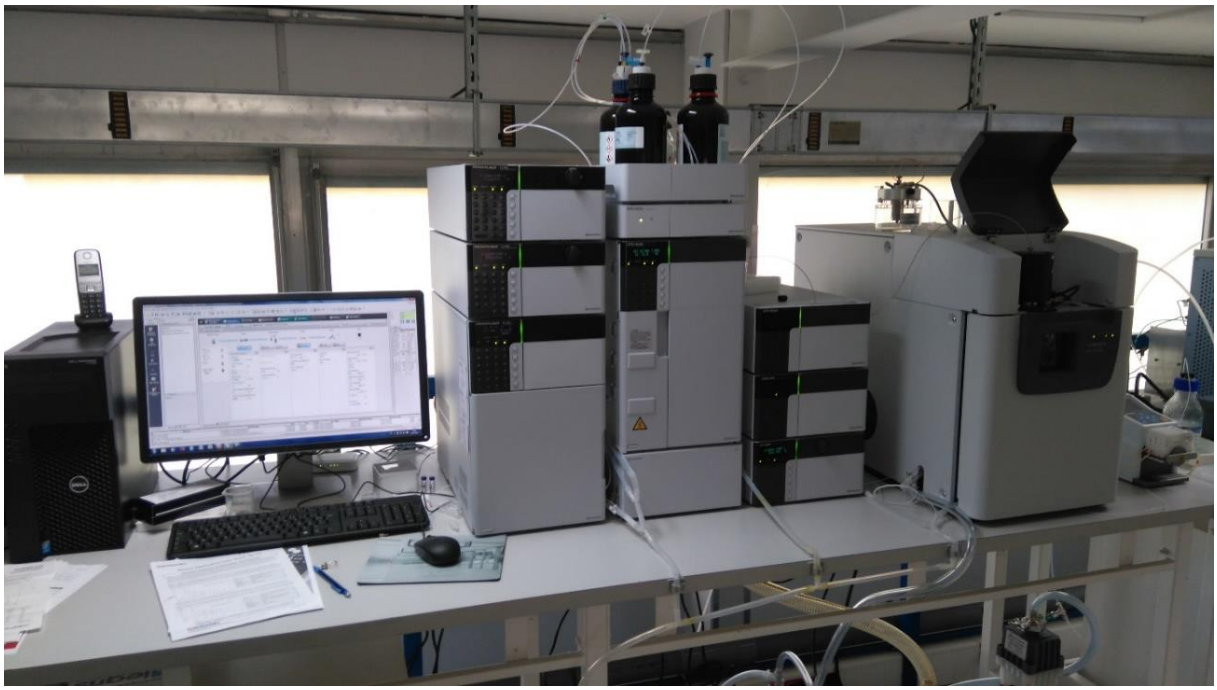

*Figure 2-17  Vue d'UHPLC-MS, Nexera X2, Shimadzu®*

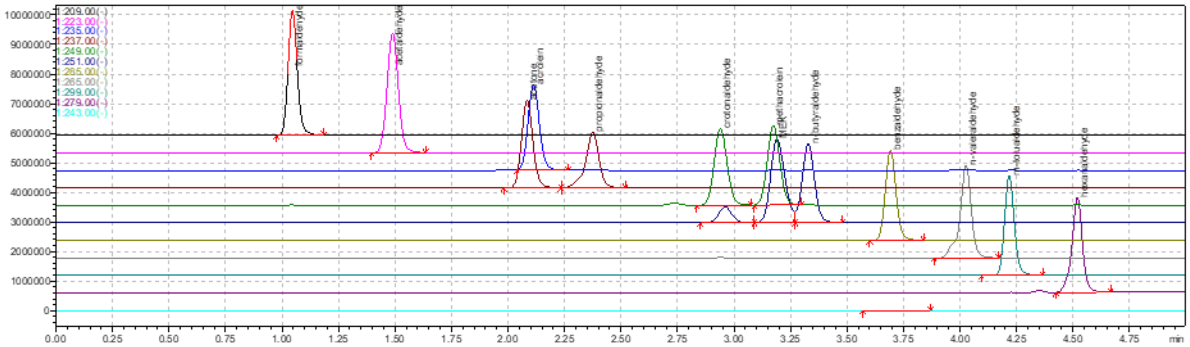


*Figure 2-18  Exemple de chromatogramme obtenu par UHPLC-MS (séparation de 13 composés carbonylés)*

*Tableau 2-1 Comparatif présentant l'amélioration de sensibilité, *LOD= Limite de détection en pptv*

| **Nom** | **Formule brute** | **Masse molaire (g/mol)** | **LOD* (ancienne HPLC)** | **LOD* (UHPLC-MS)** |
|---|---|---|---|---|
| Formaldéhyde | $CH_2O$ | 30.03 | 1555 | 31 |
| Acétaldéhyde | $CH_3CHO$ | 44.05 | 1060 | 21 |
| Acétone | $CH_3COCH_3$ | 58.08 | 804 | 16 |
| Acroléine | $CH_2=CHCHO$ | 56.06 | 804 | 16 |
| Propionaldéhyde | $CH_3CH_2CHO$ | 58.08 | 666 | 13 |
| Crotonaldéhyde | $CH_3CHCHCHO$ | 70.09 | 666 | 13 |
| Methacroleine | $CH_2=C(CH_3)CHO$ | 70.09 | 647 | 13 |
| Méthyle Ethyle Cétone (MEK) | $CH_3C(O)CH_2CH_3$ | 72.11 | 647 | 13 |
| n-Butyraldéhyde | $CH_3CH_2CH_2CHO$ | 72.11 | 440 | 9 |
| Benzaldéhyde | $C_6H_5CHO$ | 106.12 | 542 | 11 |
| n-Valeraldéhyde | $CH_3(CH_2)_3CHO$ | 86.13 | 389 | 8 |
| m-Tolualdéhyde | $CH_3C_6H_4CHO$ | 120.15 | 466 | 9 |
| Hexanaldéhyde | $CH_3(CH_2)_4CHO$ | 100.16 | 1555 | 31 |

# 3 Détermination des constantes de vitesse des réactions du radical OH et de l'ozone avec une série d'esters insaturés

## 3.1 Introduction

Les esters insaturés font partie des composés organiques volatils oxygénés (COVO) les plus importants émis dans l'atmosphère par des sources naturelles et ils sont utilisés très largement par les industries. Ils peuvent être rejetés dans l'environnement sous forme d'émissions fugitives de cheminée ou dans les eaux usées au cours de leur production et de leur utilisation. Par exemple, les rejets dans l'environnement sont estimés dans l'UE à 23,5 - 5170 t $an^{-1}$ de MMA, < 0,3 t $an^{-1}$ de nBMA et < 0,15 t $an^{-1}$ d'iBMA dans l'air (https://www.oecd.org/). Des rejets atmosphériques significatifs de ces esters insaturés sont également prévisibles dans diverses régions du monde. Dès qu'ils sont libérés dans la troposphère, les esters insaturés seront soumis à une photo-dégradation principalement par réaction avec des radicaux OH pendant la journée (Blanco et al., 2006, 2009a). Ils réagiront aussi dans une moindre mesure avec des radicaux $NO_3$ pendant la nuit (Zhou et al., 2017) , avec l'ozone le jour et la nuit (Bernard et al., 2010; Gai et al., 2009; Gaona Colmán et al., 2013) ainsi qu'avec des atomes de Cl dans certains endroits comme les zones côtières(Blanco et al., 2009b; Martín Porrero et al., 2010).

Connaître les constantes de vitesse de réaction de ces composés et comprendre leur mécanisme de dégradation avec les principaux oxydants de l'atmosphère permettront d'estimer leur persistance et leur devenir dans l'atmosphère. Les études disponibles (McGillen et al., 2020) indiquent que la réaction avec OH devrait être probablement la voie de dégradation atmosphérique dominante de ces esters insaturés dans la troposphère, la réaction avec $O_3$ pouvant également contribuer de manière significative à leur dégradation, notamment dans les zones polluées où les concentrations d'$O_3$ peuvent être suffisamment élevées.

Dans ce travail, la technique de photolyse par laser pulsée-fluorescence induite par laser (PLP-FIL) a été utilisée pour déterminer les constantes de vitesse des réactions des radicaux OH avec une série d'esters insaturés dans la gamme de température 257-376K à environ 100 Torr. Les esters étudiés sont le méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate d'éthyle (EMA), le méthacrylate de n-propyle (nPMA), le méthacrylate de n-butyle (nBMA), le méthacrylate d'iso-propyle (iPMA), le méthacrylate d'iso-butyle (iBMA) et le méthacrylate de méthyle entièrement deutéré (MMA-D8).

(MMA) $CH_2{=}C(CH_3)C(O)OCH_3 + OH / O_3 \rightarrow$ produits (1)

(EMA) $CH_2{=}C(CH_3)C(O)OCH_2CH_3 + OH / O_3 \rightarrow$ produits (2)

(nPMA) $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2CH_3 + OH / O_3 \rightarrow$ produits (3)

(nBMA) $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2CH_2CH_3 + OH / O_3 \rightarrow$ produits (4)

(iPMA) $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH(CH_3)_2 + OH / O_3 \rightarrow$ produits (5)

(iBMA) $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH(CH_3)_2 + OH / O_3 \rightarrow$ produits (6)

(MMA-D8) $CD_2=C(CD_3)C(O)OCD_3 + OH / O_3 \rightarrow$ produits (7)

De plus, la méthode d'absolue et la méthode relative ont été utilisées pour mesurer les constantes de vitesse de réaction de ces mêmes esters avec l'ozone en utilisant une chambre de simulation atmosphérique (CSA) à température et pression ambiantes.

## 3.2 Description des produits chimiques utilisés

L'origine des produits et leur pureté sont résumés dans le tableau suivant :

*Tableau 3-1 Information des composés et leur pureté.*

| | Pureté | Origine | Pressions de vapeur à 25 °c (unit : hPa) |
|---|---|---|---|
| MMA | 99,8% | TCI | 42 |
| EMA | 99% | | 20 |
| iPMA | 98% | | 16 |
| nBMA | 99% | | 8,5 |
| iBMA | 98% | | 4,8 |
| nPMA | 97% | Sigma-Aldrich | 2,1 |
| MMA-D8 | 99,5% | Apollo Scientific Limited | 39 |

Le $H_2O_2$ a été concentré en faisant barboter de l'hélium pendant plusieurs jours avant son utilisation. Les esters ont été purifiés par plusieurs cycles répétés de congélation, pompage et décongélation avant d'être utilisés. Pour les études en PLP-FIL, les esters insaturés ont été pré-mélangés dans un ballon en verre de 10 L avec de l'hélium pour former des mélanges à (0,05-0,12)%.

## 3.3 Etudes du radical OH avec les esters par PLP-FIL avec la méthode absolue

### 3.3.1 Conditions expérimentales

Une description de PLP-FIL est donnée dans le chapitre II.1.2. Des mélanges d'esters/$H_2O_2$ dilués à l'hélium ont été circulé lentement dans la cellule pour que chaque séquence photolyse/sonde interroge un m élange gazeux frais et que les produits de réaction ne s'accumulent pas dans la cellule. Les expériences ont été menées dans la gamme de température 257-376 K et à 100 Torr de pression totale. Toutes les expériences ont été réalisées avec un

domaine de concentration [esters] = (0,5-10) $\times 10^{13}$ molécule $cm^{-3}$, en large excès par rapport à la concentration de OH, typiquement [OH] ≈ $6\times10^{11}$ radical $cm^{-3}$. La vitesse de décroissance des radicaux OH dépend de ses réactions avec les esters insaturés, $H_2O_2$ et les pertes par diffusion :

| | |
|---|---|
| OH + ester → Produits | $k_{OH_ester}$ |
| OH + $H_2O_2$ → $H_2O$ + $HO_2$ | $k_{H2O2}$ |
| OH → perte par diffusion | $k_{diff}$ |

$k_{OH_ester}$, $k_{H2O2}$, $k_{diff}$ sont les constante de vitesse des réactions du radical OH avec les esters étudiés, $H_2O_2$, et la perte par diffusion. Dans ces conditions, la vitesse de disparition des radicaux OH suit une simple loi exponentielle (chapitre II.1.3.1) :

$[OH]_t = [OH]_0 \times \exp(-k't)$

où $k' = k_{OH_ester} \times [\text{esters}] + k_{H2O2} \times [H_2O_2] + k_{diff}$. Nous obtenons l'équation suivant :

$$\ln\frac{[OH]_0}{[OH]_t} = \left(k_{OH_{ester}} \times [ester] + k_{\mathrm{H2O2}} \times [H_2O_2] + k_{diff}\right)t$$

On peut ensuite tracer, pour une concentration de composé donnée, ln ($[OH]_0$ / $[OH]_t$) au cours du temps avec $[OH]_0$ et $[OH]_t$, les concentrations de OH initiale et au temps t respectivement. La valeur de la pente issue de la droite de régression permet d'obtenir la somme des constantes de vitesses ($k_{OH_ester} \times [\text{esters}] + k'_0$ et $k'_0 = k_{H2O2} \times [H_2O_2] + k_{diff}$). En connaissant $k'_0$, obtenue par le suivi de la décroissance de OH en absence de esters, $k_{OH_ester}$ est obtenu en répétant les expériences pour différentes concentrations du composé. La pente de la droite obtenue permet d'accéder à la constante de vitesse de réaction k. L'erreur sur k correspond à un écart-type (1σ) provenant de l'incertitude sur la pente.

### 3.3.2 Constantes de vitesse

La Figure 3-1 montre des exemples de décroissance de OH en fonction du temps de réaction qui s'est avérée exponentielle dans toutes les conditions. La Figure 3-2 montre des exemples de tracés de ($k' - k'_0$) en fonction des concentrations d'esters étudiés à température ambiante. Les conditions expérimentales et les constantes de vitesse mesurées sont indiquées dans le tableau 3-2. Les erreurs citées sur les constantes de vitesse $k_{OH}$ de chaque expérience individuelle correspondent à 2 fois la déviation standard des tracés ($k'$-$k'_0$) en fonction des concentrations d'esters en utilisant la méthode recommandée par (Brauers and Finlayson-Pitts, 1997). Cette méthode a permis de pondérer l'erreur sur les axes x et y. La variation du débit ou de la pression dans la cellule de PLP-FIL n'a pas affectées constantes de vitesse mesurées.

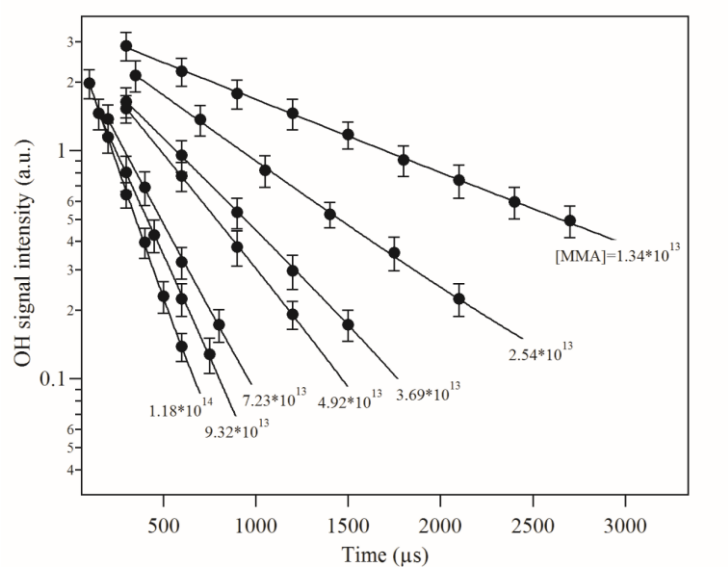


*Figure 3-1 Profils typiques du signal de OH en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations de MMA (unité en molécule cm-3) à T = (297±1) K.*

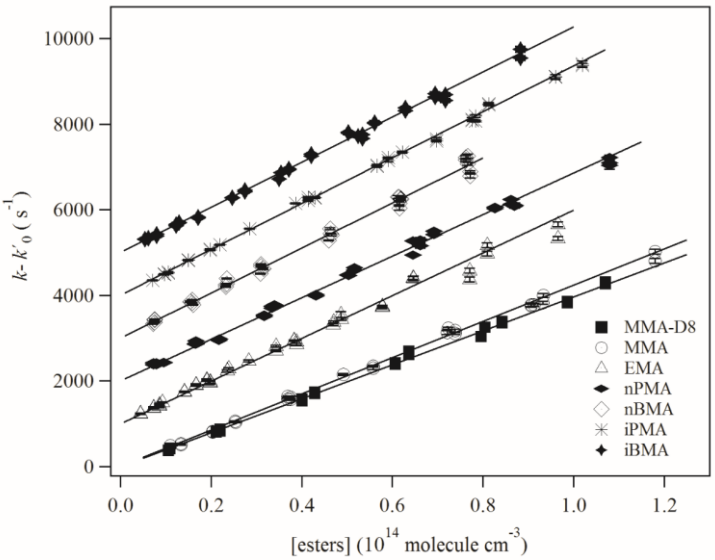


*Figure 3-2 ($k'_1 - k'_0$) à ($k'_7 - k'_0$), en fonction de la concentration en ester à température (297±2) K (remarque, $k'_1 - k'_0 = k_{OH_MMA} \times [MMA]$, $k'_0 = k_{H2O2} \times [H_2O_2] + k_{diff}$). Les lignes représentent l'ajustement linéaire des moindres carrés. Pour une meilleure vue d'ensemble, les tracés obtenus pour l'EMA, le nPMA, le nBMA, l'iPMA et l'iBMA sont décalés verticalement de 1000, 2000, 3000, 4000 et 5000 $s^{-1}$, respectivement.*

Les constantes de vitesse sont une moyenne statistique de toutes les valeurs obtenues à (297 ± 2) K : (unité en $cm^3$ $molécule^{-1}$ $s^{-1}$ et l'erreur correspondant à 2 fois la déviation standard de chaque valeur individuellement)

$$k_{OH_MMA} = (4.24 \pm 0.12) \times 10^{-11}$$

$$k_{OH_EMA} = (4.99 \pm 0.54) \times 10^{-11}$$

$$k_{OH_nPMA} = (4.86 \pm 0.32) \times 10^{-11}$$

$$k_{OH_nBMA} = (5.26 \pm 0.29) \times 10^{-11}$$

$$k_{OH_iPMA} = (5.36 \pm 0.07) \times 10^{-11}$$

$$k_{OH_iBMA} = (5.27 \pm 0.33) \times 10^{-11}$$

$$k_{OH_MMA\text{-}D8} = (3.96 \pm 0.14) \times 10^{-11}$$

Les mesures en fonction de la température nous permettent de déterminer l'expression d'Arrhenius à partir de la représentation ln(k) = f (1/T) qui fournit le facteur pré-exponentiel « A » et le facteur de température « E/R ». Les droites d'Arrhenius ($k = Ae^{-E/RT}$) obtenues pour les trois alcools étudiés entre 257 et 376 K sont présentées dans le Figure 3-3. Pour la dépendance en température de $k_2$-$k_6$ dans la gamme de température 257-376K (en unités de $cm^3$ $molécule^{-1}$ $s^{-1}$) :

$$k_2 = k_{OH_EMA} = (4.25 \pm 0.54) \times 10^{-12} \exp[(726 \pm 39)/T]$$

$$k_3 = k_{OH_nPMA} = (4.49 \pm 0.74) \times 10^{-12} \exp[(708 \pm 50)/T]$$

$$k_4 = k_{OH_nBMA} = (5.07 \pm 0.79) \times 10^{-12} \exp[(696 \pm 48)/T]$$

$$k_5 = k_{OH_iPMA} = (4.62 \pm 0.48) \times 10^{-12} \exp[(735 \pm 32)/T]$$

$$k_6 = k_{OH_iBMA} = (5.53 \pm 0.76) \times 10^{-12} \exp[(680 \pm 42)/T]$$

Les incertitudes sont de $2A\sigma_{lnA}$ et $2\sigma_{E/R}$ pour A et E/R.

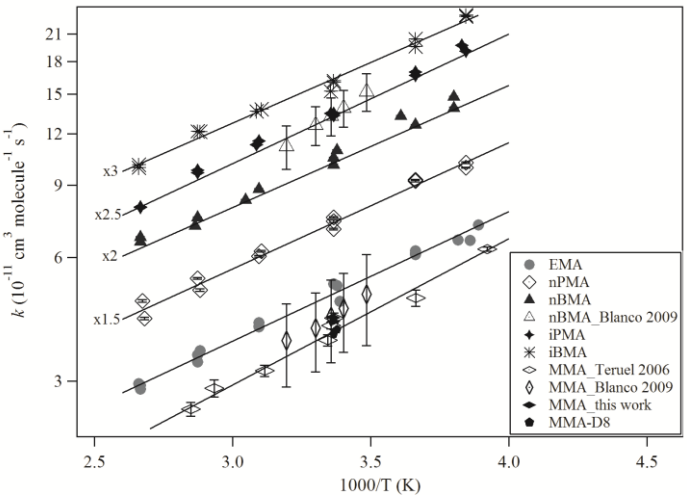


*Figure 3-3 Constantes de vitesse $k_{1_OH}$ et $k_{6_OH}$ en fonction de 1/T. Les droites d'Arrhenius obtenues entre 257 K et 376 K pour chaque ester. Les barres d'erreur des points individuels sont de 2σ. Les barres d'erreur des valeurs (Blanco et al., 2009b; Teruel et al., 2006) ont été publiées par les auteurs. Pour une meilleure vue d'ensemble, les k(T) obtenus pour la nPMA, la nBMA, l'iPMA et l'iBMA ont été multipliés par 1,5, 2, 2,5 et 3, respectivement.*

*Tableau 3-2 Réactions OH + esters insaturés ($k_1$- $k_7$) : Mesures par PLP-FIL, résumé des conditions expérimentales et résultats.*

| $T$ (K) | [MMA][a] | $k_{1_OH} \pm 2\sigma$[b] | [EMA][a] | $k_{2_OH} \pm 2\sigma$[b] | [nPMA][a] | $k_{3_OH} \pm 2\sigma$[b] | [nBMA][a] | $k_{4_OH} \pm 2\sigma$[b] | [iPMA][a] | $k_{5_OH} \pm 2\sigma$[b] | [iBMA][a] | $k_{6_OH} \pm 2\sigma$[b] | [MMA-D8][a] | $k_{7_OH} \pm 2\sigma$[b] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 257 | | | 0.59–6.44 | 7.19 ± 0.04 | | | | | | | | | | |
| 259 | | | 1.82–9.20 | 6.60 ± 0.04 | | | | | | | | | | |
| 260 | | | | | 0.87–10.1 | 6.80 ± 0.04 | | | | | 0.71–8.16 | 7.78 ± 0.04 | | |
| 260 | | | | | 1.14–12.3 | 6.62 ± 0.03 | | | 1.19–11.9 | 7.64 ± 0.04 | 0.92–10.2 | 7.73 ± 0.08 | | |
| 261 | | | | | | | | | 0.77–7.62 | 7.89 ± 0.04 | | | | |
| 262 | | | 0.97–10.8 | 6.61 ± 0.02 | | | | | | | | | | |
| 263 | | | | | | | 0.87–8.86 | 7.39 ± 0.04 | | | | | | |
| 263 | | | | | | | 0.88–8.83 | 6.94 ± 0.05 | | | | | | |
| 273 | | | 0.84–9.30 | 6.10 ± 0.02 | 1.06–12.4 | 6.18 ± 0.02 | | | 0.79–7.63 | 6.79 ± 0.04 | 0.67–7.74 | 6.81 ± 0.03 | | |
| 273 | | | 0.56–5.96 | 6.23 ± 0.04 | 0.78–9.06 | 6.14 ± 0.02 | | | 1.36–11.1 | 6.67 ± 0.03 | 0.83–9.71 | 6.52 ± 0.04 | | |
| 273 | | | 1.0–10.9 | 6.13 ± 0.03 | | | 0.81–8.43 | 6.32 ± 0.01 | | | | | | |
| 277 | | | | | | | 1.70–8.45 | 6.64 ± 0.04 | | | | | | |
| 295 | | | 0.86–9.66 | 4.69 ± 0.04 | | | | | | | | | | |
| 296 | | | 0.44–4.70 | 5.13 ± 0.03 | | | 1.54–7.62 | 5.45 ± 0.02 | | | | | 1.09–10.7 | 4.01 ± 0.02 |
| 297 | 1.37–11.8 | 4.28 ± 0.01 | 0.74–8.10 | 5.17 ± 0.04 | 0.80–8.27 | 5.00 ± 0.04 | 1.58–7.67 | 5.25 ± 0.03 | | | | | 1.05–9.86 | 3.91 ± 0.03 |
| 297 | 1.10–9.13 | 4.19 ± 0.03 | | | 0.96–10.8 | 4.69 ± 0.03 | 1.60–7.72 | 5.04 ± 0.05 | 0.71–6.98 | 5.32 ± 0.02 | 0.62–6.94 | 5.34 ± 0.04 | | |
| 297 | | | | | 0.73–8.62 | 4.90 ± 0.04 | | | 1.06–10.2 | 5.39 ± 0.03 | 0.54–6.29 | 5.39 ± 0.04 | | |
| 298 | | | | | | | | | 0.97–9.60 | 5.38 ± 0.02 | 0.80–8.83 | 5.08 ± 0.04 | | |
| 322 | | | | | 0.69–7.70 | 4.14 ± 0.03 | | | | | | | | |
| 323 | | | 0.75–7.80 | 4.08 ± 0.02 | 0.89–10.1 | 4.02 ± 0.04 | | | | | | | | |
| 323 | | | 0.39–4.22 | 4.07 ± 0.02 | | | | | | | | | | |
| 323 | | | 0.91–9.71 | 4.16 ± 0.04 | | | 0.70–7.32 | 4.41 ± 0.02 | 0.98–9.47 | 4.61 ± 0.04 | 0.57–6.71 | 4.59 ± 0.03 | | |
| 324 | | | | | | | | | 0.69–6.56 | 4.52 ± 0.04 | 0.72–8.64 | 4.54 ± 0.03 | | |
| 328 | | | | | | | 0.69–6.96 | 4.14 ± 0.02 | | | | | | |
| 347 | | | 0.35–3.92 | 3.56 ± 0.02 | 0.84–9.47 | 3.33 ± 0.04 | | | | | 0.69–8.09 | 4.05 ± 0.04 | | |
| 348 | | | 0.72–7.91 | 3.47 ± 0.02 | 0.61–6.86 | 3.56 ± 0.03 | | | 0.63–6.26 | 3.86 ± 0.04 | 0.54–6.21 | 4.06 ± 0.03 | | |
| 348 | | | 0.83–9.10 | 3.33 ± 0.03 | | | 0.65–6.85 | 3.75 ± 0.02 | 0.97–8.80 | 3.92 ± 0.05 | | | | |
| 349 | | | | | | | 0.63–6.54 | 3.58 ± 0.02 | | | | | | |
| 373 | | | | | 0.77–8.70 | 2.84 ± 0.03 | | | | | | | | |
| 374 | | | | | 0.58–6.62 | 3.14 ± 0.04 | | | | | | | | |
| 375 | | | 0.58–6.28 | 2.93 ± 0.02 | | | 0.59–6.11 | 3.36 ± 0.02 | 0.61–5.82 | 3.19 ± 0.05 | | | | |
| 375 | | | 0.80–8.51 | 2.87 ± 0.04 | | | 0.62–6.43 | 3.28 ± 0.04 | 0.87–8.20 | 3.18 ± 0.05 | | | | |
| 376 | | | 0.33–3.67 | 2.96 ± 0.03 | | | | | | | 0.48–5.75 | 3.37 ± 0.04 | | |
| 376 | | | | | | | | | | | 0.64–7.45 | 3.31 ± 0.04 | | |

[a] Unités en $\times 10^{13}$ molécule $cm^{-3}$, [b] Unités en $\times 10^{-11}$ $cm^3$ $molécule^{-1}$ $s^{-1}$

### 3.3.3 Discussions

#### 3.3.3.1 Comparaison avec la littérature

Le Tableau 3-3 montre les valeurs des constantes de vitesse obtenues dans ce travail ainsi que celles de la littérature. A notre connaissance, ce travail fournit la première mesure de constantes de vitesse à température ambiante pour la réaction du MMA-D8, du nPMA, de l'iPMA, de l'iBMA avec le radical OH et les premières études de dépendance en température pour l'EMA, le nPMA, l'iPMA, l'iBMA. La comparaison avec les données existantes ne peut donc être faite que pour les réactions du radical OH avec le MMA, l'EMA et le nBMA. De plus, les études précédentes de la réaction de OH avec l'EMA et le nBMA n'ont été réalisées qu'à température ambiante ou dans une plage de températures limitée.

La valeur de la constante de vitesse $k_{OH_MMA}$ rapportée ici est en excellent accord avec celles de Blanco et al., (2006) et Teruel et al., (2006) qui sont plus élevées que celle de Saunders et al., (1994). Il faut noter que la mesure de Saunders et al. a été effectuée à basse pression (1 Torr) et que les mesures de la constante de vitesse n'étaient pas dans le régime limite des hautes pressions. L'étude de Teruel et al. a été réalisée au sein de notre laboratoire en utilisant le même dispositif expérimental que celui utilisé dans le présent travail. C'est essentiellement la raison pour laquelle nous avons limité notre étude à la température ambiante.

La seule étude précédente sur la réaction d'OH avec EMA, limitée à la température ambiante, était celle de (Blanco et al., 2006) dans laquelle la méthode relative était utilisée. Leur constante de vitesse de réaction est en excellent accord avec celle mesurée ici.

Les valeurs de $k_{OH_nBMA}$ rapportées par Blanco et al., (2006) et Blanco et al., (2009a) sont 30-40% plus élevées ce que celles nous avons mesurées dans ce présent travail. La valeur obtenue dans leur seconde étude, $k_{OH_nBMA} = (6{,}63 \pm 1{,}42) \times 10^{-11}$ (Blanco et al., 2009a) était légèrement inférieure mais avec une plus grande incertitude la première, $k_{OH_nBMA} = (7{,}08 \pm 0{,}75) \times 10^{-11}$ $cm^3$ $molécule^{-1}$ $s^{-1}$ (Blanco et al., 2006).

*Tableau 3-3 Comparaison des constantes de vitesse de la réaction OH avec les études antérieures*

| | *T* (K) | $k\times10^{-11}$ cm$^3$ molécule$^{-1}$ s$^{-1}$ | A$\times10^{-12}$ cm$^3$ molécule$^{-1}$ s$^{-1}$ | E/R (K) | *T* range (K) | technique | ref |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| MMA | 298 | 2.6±0.5 | | | | DF-FIL | Saunders, et al. (1994). |
| | 298 | 4.15±0.32 | | | | MR_GC-FID | Blanco, et al. (2006) |
| | 298±2 | 4.2±1.1 | | | | MR_GC-FID | Teruel, et al. (2006) |
| | 298 | 4.09±0.08 | 2.5±0.8 | -(821±55) | 255-351 | PLP-FIL | Teruel, et al. (2006) |
| | 298 | 4.30±0.98 | 1.97±0.95 | -(921±52) | 287-313 | MR_FTIR | Blanco, et al. (2009) |
| | **297±1** | **4.24±0.12** | | | | PLP-FIL | This work |
| MMA-D8 | **297±1** | **3.96±0.14** | | | | PLP-FIL | This work |
| EMA | 298 | 4.58±0.59 | | | | MR_GC-FID | Blanco, et al. (2006) |
| | **297±1** | **4.99±0.54** | **4.25±0.54** | **-(726±39)** | **257-376** | PLP-FIL | This work |
| nPMA | **297±1** | **4.86±0.32** | **4.49±0.74** | **-(708±50)** | **260-374** | PLP-FIL | This work |
| nBMA | 298 | 7.08±0.75 | | | | MR_GC-FID | Blanco, et al. (2006) |
| | 298 | 6.63±1.42 | 16.5±10.5 | -( 413±34) | 287-313 | MR_FTIR | Blanco, et al. (2009) |
| | **297±1** | **5.26±0.29** | **5.07±0.79** | **-(696±48)** | **263-375** | PLP-FIL | This work |
| iPMA | **297±1** | **5.36±0.07** | **4.62±0.48** | **-(735±32)** | **260-375** | PLP-FIL | This work |
| iBMA | **297±1** | **5.27±0.33** | **5.53±0.76** | **-(680±42)** | **260-376** | PLP-FIL | This work |

Ce travail fournit la première dépendance en température pour $k_{nPMA_OH}$, $k_{iPMA_OH}$ et $k_{iBMA_OH}$ et la seconde pour $k_{EMA_OH}$. La dépendance en température de $k_{MMA_OH}$ a été étudiée dans notre laboratoire en utilisant le même système expérimental PLP-FIL (Teruel et al., 2006). Blanco et al, (2009a) ont étudié la réaction de OH avec le nBMA dans la gamme de température 287-313 K en utilisant un réacteur en verre de 1080 L équipé de IRTF. Les valeurs qu'ils ont obtenues sont systématiquement plus élevées que celles rapportées dans le présent travail. La même observation pourrait être faite pour la réaction de OH avec le MMA comme le montre la Figure 3-3.

On a constaté que les constantes de vitesse de réaction déterminées ici diminuent avec l'augmentation de la température dans la gamme 257-376 K. Les résultats montrent une dépendance négative de la température qui est cohérente avec un mécanisme d'addition comme cela est attendu pour les réactions des radicaux OH avec des composés insaturés (Atkinson and Arey, 2003).

#### 3.3.3.2 Réactivité des esters insaturés envers le radical OH

Le Tableau 3-4 présente la réactivité des radicaux OH vis-à-vis des esters insaturés et des alcènes correspondants à pression atmosphérique et 298K. Dans ce tableau, tous les méthacrylates insaturés étudiés sont moins réactifs que leurs alcènes correspondants. Cette observation peut être expliquée au moins en partie par la désactivation de la liaison C=C via l'addition de OH, par l'effet inductif attracteur du groupe C=O adjacent à la liaison C=C.

Le Tableau 3-4 présente également les constantes de vitesse des réactions des radicaux OH avec les esters estimés à l'aide du programme AOPWIN de l'US EPA (Meylan and Howard, 1993), qui est basé sur la méthode de la relation structure-activité (SAR) décrite dans Kwok and Atkinson, (1995). Dans ce tableau, les constantes de vitesse estimées par SAR pour la réaction de OH avec les esters insaturés sont 2 à 3 fois plus faibles comparées aux valeurs expérimentales rapportées par la présente étude, montrant que cette méthode SAR ne prédit pas correctement la réactivité d'une liaison C=C adjacente au groupement C=O de l'ester.

Les constantes de vitesse des réactions de OH avec les esters étudiés ont également été estimés en utilisant l'approche très récente rapportée par Jenkin et al., (2018). Comme le montre le Tableau 3-4, les résultats indiquent que cette nouvelle approche améliore le calcul du SAR mais présente encore quelques différences avec les

mesures, ce qui montre qu'il doit être ajusté en permanence avec l'acquisition de données expérimentales précises.

Les résultats obtenus indiquent que les constantes de vitesse pour tous les méthacrylates mesurés ici sont environ dans la même gamme avec néanmoins une légère augmentation avec le degré de substitution en allant du méthyle à l'éthyle et du propyle au butyle. Ceci est cohérent avec l'effet inductif donneur des groupes alcoxy - $O(CH_2)_xCH_3$, qui augmentent la densité de charge sur la liaison C=C et donc augmentent la réactivité de la liaison C=C lors de l'attaque électrophile des radicaux OH comme déjà discuté par Blanco et al., (2009a). De plus, il est intéressant de souligner que l'iPMA réagit plus rapidement que le nPMA avec le radical OH alors que l'iBMA possède une constante de vitesse proche de celle du nBMA. Cette constatation n'est pas en faveur d'une abstraction d'atome d'hydrogène dans les processus de réaction des méthacrylates.

Pour mieux comprendre le mécanisme de réaction du radical OH avec les méthacrylates, la constante de vitesse de la réaction du MMA deutéré (MMA-D8 : $CD_2 = C(CD_3)C(O)OCD_3$) avec le radical OH a également été mesurée par PLP-FIL. Comme le montre le Tableau 3-4, sa constante de vitesse à température ambiante est sensiblement égale à celle du MMA ($CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_3$), avec $k_{MMA_OH}/k_{MMA\text{-}D8_OH}$ = 1,07. Ceci renforce l'hypothèse selon laquelle l'abstraction d'atomes d'hydrogène est insignifiante dans la réaction de OH avec les méthacrylates.

*Tableau 3-4 Constantes de vitesse pour la réaction en phase gazeuse de l'ozone et OH avec des esters insaturés (méthacrylate de méthyle (MMA), méthacrylate d'éthyle (EMA), méthacrylate de n-propyle (nPMA), méthacrylate d'iso-popyle (iPMA), méthacrylate de n-butyle (nBMA) et méthacrylate d'iso-butyle (iBMA)) et leurs homologues structurels alcènes (unité en $cm^3$ $molécule^{-1}$ $s^{-1}$).*

| Ester | | | | | Alkene | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Name | Formula | $k_{O3}$[a,c] | $k_{OH}$[b,c] | $k_{OH}$[i] SAR | Name | Formula | $k_{O3}$[a,d] | $k_{OH}$[b] |
| MMA | $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_3$ | 6.71±0.42 | 4.24±0.06 | 1.83 | 2-methyl-1-propene | $CH_2=C(CH_3)CH_3$ | 11.3 | 5.14[d] |
| EMA | $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_3$ | 7.77±0.46 | 4.99±0.27 | 1.98 | 2-methyl-1-butene | $CH_2=C(CH_3)CH_2CH_3$ | 13.3[e] | 6.10[d] |
| nPMA | $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2CH_3$ | 8.46±0.38 | 4.86±0.16 | 2.13 | 2-methyl-1-pentene | $CH_2=C(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ | 16.0 | 6.30[d] |
| iPMA | $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH(CH_3)_2$ | 10.93±0.31 | 5.36±0.04 | 2.16 | 2,3-dimethyl-1-butene | $CH_2=C(CH_3)CH(CH_3)_2$ | 10.0[f] | 5.50[h] |
| nBMA | $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2CH_2CH_3$ | 9.78±0.58 | 5.26±0.14 | 2.27 | 2-methyl-1-hexene | $CH_2=C(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$ | 12.0[g] | 5.70[h] |
| iBMA | $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH(CH_3)_2$ | 9.97±0.54 | 5.27±0.17 | 2.27 | 2,4-dimethyl-1-pentene | $CH_2=C(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$ | 12.0[g] | 5.80[h] |

[a] constante de vitesse de réaction avec $O_3$, unité en $10^{-18}$ $cm^3$ $molécule^{-1}$ $s^{-1}$

[b] constante de vitesse de réaction avec le radical OH, unité en $10^{-11}$ $cm^3$ $molécule^{-1}$ $s^{-1}$

[c] cette étude

[d] Calvert et al. (2000)

[e, f] constantes de vitesse à 288 K et 285 K, respectivement, autrement à 298 K.

[g] données pour le 1-heptène car les données pour le 2-méthyl-1-hexène et le 2,4-diméthyl-1-pentène ne sont pas disponibles

[h] données calculées en utilisant la relation structure-activité (SAR, Grosjean, D. et E. L. Williams (1992))

[i] Calculé à l'aide du programme AOPWIN

## 3.4 Etude des réactions de l'ozone avec les esters en CSA

### 3.4.1 Conditions expérimentales

Une description de CSA est donnée au chapitre II.1.1. Les mesures cinétiques de la réaction de l'ozone avec les esters insaturés ont été effectuées dans la CSA à 291 ± 2 K et 760 Torr d'air pur (<2% RH). Les valeurs de température et d'humidité relative (HR) ont été enregistrées en continu par un thermocouple (PT-100) et une sonde combinée (transmetteurs Vaisala série HMT330).

Les esters insaturés ont été observés par spectrométrie FTIR (chapitre II.1.1.2). L'analyse quantitative des spectres IR a été réalisée à l'aide du logiciel OMNIC. L'ozone a été généré par la photolyse d'un flux contrôlé d'oxygène ultra pur à l'aide d'une lampe à mercure (Hg) ou d'un générateur d'ozone Trailigaz®. La concentration d'$O_3$ a été mesurée par deux moniteurs d'ozone basés sur l'absorption UV (Horiba APOA-360 et APOA-370) en raison de diverse gamme de mesure.

L'explication spécifique de la **méthode absolue** (MA) est décrite en détail dans le chapitre II.1.3.1. La disparition de l'ozone a été mesurée en présence d'un excès d'esters ($[ester]_0$ = (3,3 - 21,1) $\times 10^{12}$ molécules $cm^{-3}$). Les concentrations initiales d'ozone étaient $[O_3]_0$ = (1,7 - 15,2) $\times 10^{11}$ molécules $cm^{-3}$.

L'explication spécifique de la **méthode relative** (MR) est décrite en détail dans le chapitre II.1.3.2. Il faut souligner que la constante de vitesse du composé de référence doit être proche de celle du composé qu'on va étudier. Les expériences ont été menées en présence d'un excès de CO pour piéger les radicaux OH qui pourraient être formés pendant l'ozonolyse des COV insaturés, évitant ainsi des réactions secondaires éventuelles.

### 3.4.2 Constantes de vitesse

#### 3.4.2.1 Mesure avec la méthode absolue (MA)

D'abord $O_3$ a été introduit dans la chambre et maintenu pendant 2h pour estimer son constante de perte ($k'_{perte}$) en l'absence d'esters insaturés, qui s'est avéré être dans la gamme (2,5-3,0) $\times 10^{-5}$ $s^{-1}$. Cette valeur était au moins 2 fois inférieure à la vitesse de décroissance d'$O_3$ en présence d'esters insaturés. Les études cinétiques ont été réalisées en utilisant un grand excès d'esters par rapport à celle d'$O_3$, les consommations d'esters par le radical OH ont été rendues négligeables dans nos conditions expérimentales. En

effet, les réactions en phase gazeuse de l'$O_3$ avec les COV insaturés produisent des radicaux OH, qui peuvent ensuite réagir avec les COV pendant les mesures cinétiques (Mellouki et al., 2015; Stone et al., 2012). C'est pourquoi d'importantes concentrations de CO (3 - 9 × $10^{16}$ molécules $cm^{-3}$) ont été ajoutées au système pour piéger les radicaux OH dans certaines expériences. La Figure 3-4 montre un exemple de décroissance d'$O_3$ en fonction du temps de réaction en présence de différentes concentrations de MMA. Des exemples de décroissance d'$O_3$ pour les autres réactions sont fournis en annexe. La Figure 3-5 montre les tracés de ($k'$-$k'_{perte}$) en fonction différentes concentrations d'esters en absence et en présence d'un grand excès de CO (piégeur de OH) pour obtenir le $k_{MA_ester}$. Les constantes de vitesse $k_{MA_ester}$ ainsi que les conditions expérimentales sont résumées dans l'annexe (tableau 3-7). Les valeurs finales, exprimées en $cm^3$ $molécule^{-1}$ $s^{-1}$, correspondent à la moyenne pondérée des données obtenues à 291 ± 2 K, avec des erreurs de 2 fois la déviation standard.

$$k_{MA_MMA} = (6{,}79 \pm 0{,}28) \times 10^{-18}$$

$$k_{MA_EMA} = (7{,}80 \pm 0{,}35) \times 10^{-18}$$

$$k_{MA_nPMA} = (8{,}46 \pm 0{,}20) \times 10^{-18}$$

$$k_{MA_nBMA} = (9{,}55 \pm 0{,}60) \times 10^{-18}$$

$$k_{MA_iPMA} = (10{,}92 \pm 0{,}12) \times 10^{-18}$$

$$k_{MA_iBMA} = (9{,}76 \pm 0{,}43) \times 10^{-18}$$

$$k_{MA_MMA\text{-}D8} = (6{,}44 \pm 1{,}04) \times 10^{-18}$$

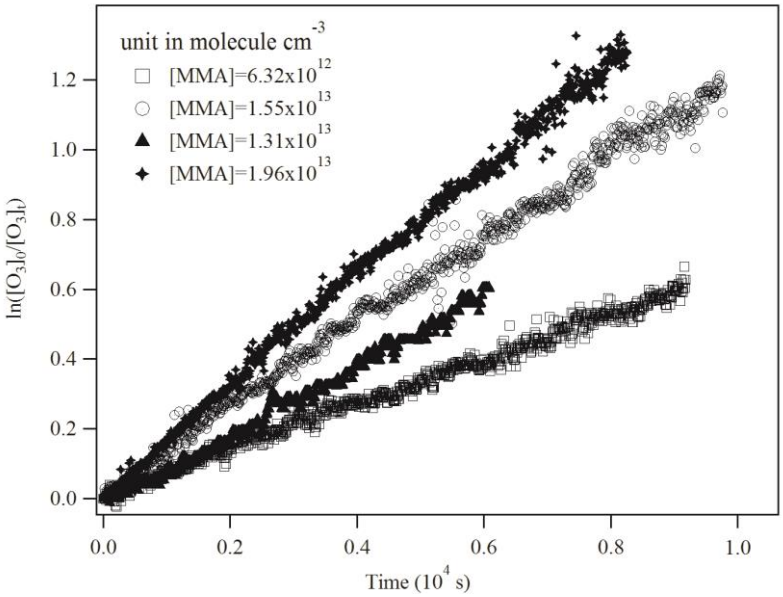


*Figure 3-4 Exemple de tracés de la consommation d'$O_3$ en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations de MMA.*

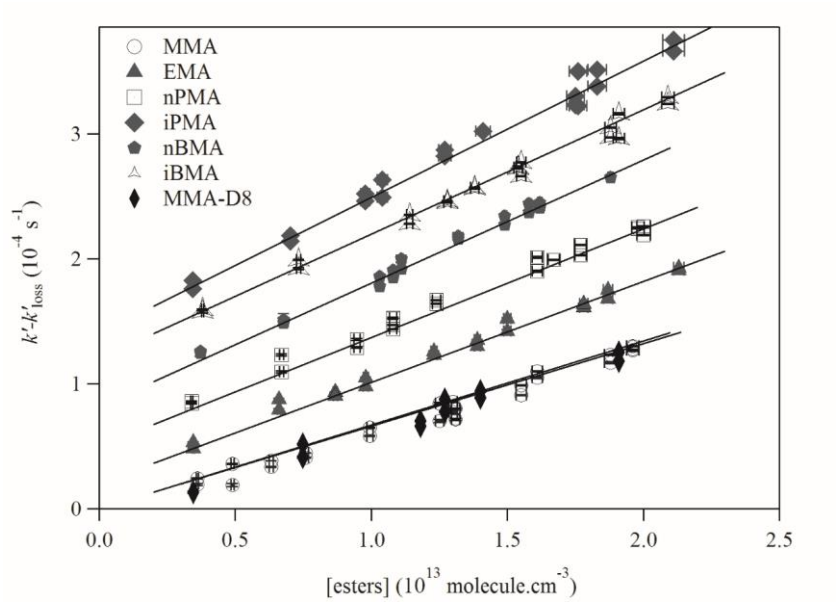


*Figure 3-5 Constantes de vitesse mesurées en méthode absolue pour la réaction de l'$O_3$ avec le méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate d'éthyle (EMA), le méthacrylate de n-propyle (nPMA), le méthacrylate d'iso-popyle (iPMA), le méthacrylate de n-butyle (nBMA), le méthacrylate d'iso-butyle (iBMA) et le MMA-D8 en présence et en l'absence de CO comme piégeur d'OH. Note：EMA, nPMA, nBMA, iBMA et iPMA sont décalées de 0,2, 0,5, 0,8, 1,2, 1,4 $\times 10^{-4}$ $s^{-1}$, respectivement pour une meilleure visibilité.*

### 3.4.2.2 Mesure avec la méthode relative (MR)

Le propène, l'isoprène et le cyclohexène ont été utilisés comme composés de référence. Les constantes de vitesse correspondant à la perte pour chaque ester et les références ont été mesurées en présence d'un excès de CO ((3-9) × $10^{16}$ molécule $cm^{-3}$). Les concentrations des esters et des références étaient comprises entre (0,4-4) × $10^{13}$ molécules $cm^{-3}$. La Figure 3-6 montre les désintégrations des esters insaturés par rapport à celles des composés de référence. Les ratios $k_{MR_ester}/k_{ref}$ ont été dérivés de l'analyse linéaire des moindres carrés qui permet d'obtenir $k_{MR_ester}$. Le Tableau 3-5 résume les conditions expérimentales et les données obtenues. Les constantes de vitesse de la réaction de l'$O_3$ avec les composés de référence étaient :

$k_{propène} = 5{,}51 \times 10^{-15} \exp[-1878/T]$ (Calvert et al., 2000)

$k_{cyclohexène} = 2{,}6 \times 10^{-15} \exp[-1063/T]$ (Sidebottom and Tracy, 1997)

$k_{isoprène} = 7{,}86 \times 10^{-15} \exp[-1913/T]$ (Calvert et al., 2000)

Les incertitudes citées de $k_{MR_ester}/k_{ref}$ ont été obtenues en utilisant la méthode recommandée par (Brauers and Finlayson-Pitts, 1997). Les constantes de taux dérivés sont une moyenne pondérée des données obtenues avec diverses références en tenant compte des incertitudes sur les valeurs des constantes de taux des références comme : $k_{av} = (w_{ref1}k_{ref1} + w_{ref2}k_{ref2} + \ldots) / (w_{ref1}+w_{ref2}+ \ldots)$, où $w_{ref1} = 1/\sigma_{ref1}^2$, etc. $\sigma_{av}=(1/\sigma_{ref1}+1/\sigma_{ref2})-0.5$ (Farrugia et al., 2015) : unité de $cm^3$ $molécule^{-1}$ $s^{-1}$

$$k_{MR_MMA} = (6{,}45 \pm 0{,}29) \times 10^{-18}$$

$$k_{MR_EMA} = (7{,}69 \pm 0{,}32) \times 10^{-18}$$

$$k_{MR_nPMA} = (8{,}46 \pm 0{,}33) \times 10^{-18}$$

$$k_{MR_nBMA} = (10{,}19 \pm 0{,}79) \times 10^{-18}$$

$$k_{MR_iPMA} = (11{,}21 \pm 0{,}38) \times 10^{-18}$$

$$k_{MR_iBMA} = (10{,}77 \pm 0{,}88) \times 10^{-18}$$

$$k_{MR_MMA\text{-}D8} = (6{,}29 \pm 0{,}32) \times 10^{-18}$$

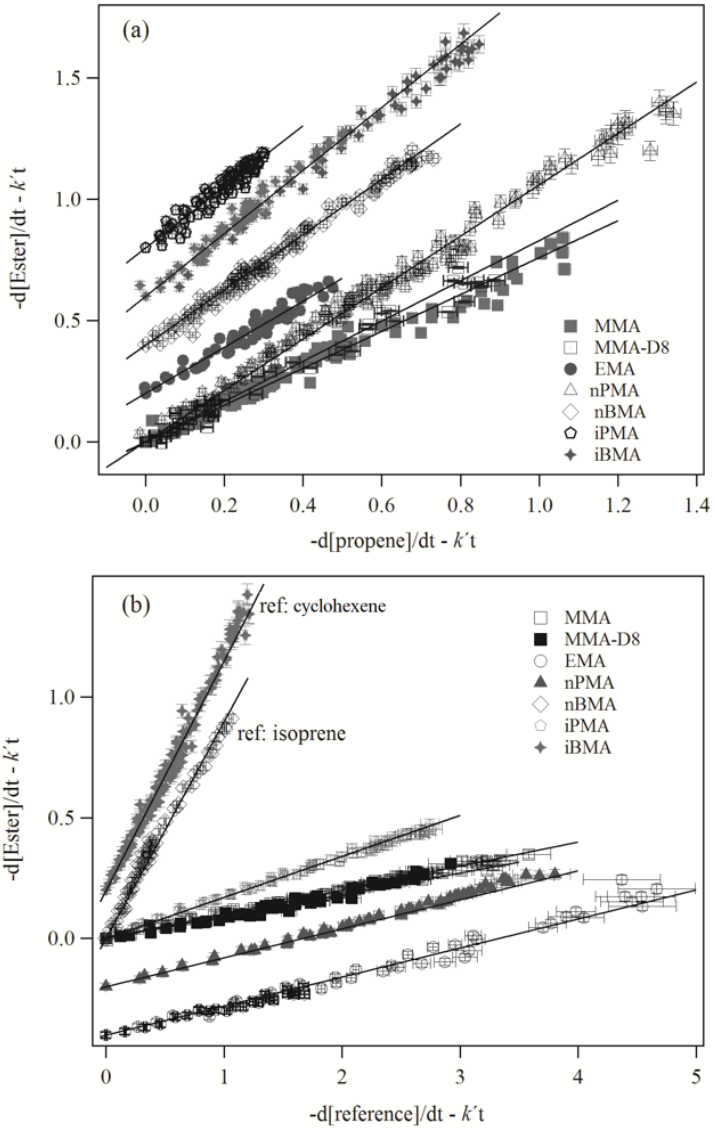


*Figure 3-6 Données cinétiques de l'ozonolyse des esters par la méthode relative en utilisant le propène, l'isoprène, le cyclohexène comme références en présence de CO comme piégeur de OH. Remarque : EMA, nBMA, iBMA et iPMA ont été décalés de 0,2, 0,4, 0,6 et 0,8 pour plus de visibilité (a) ; nPMA et iBMA ont été décalés de -0,2 et 0,2, respectivement, dans (b). Pour le nBMA et l'iBMA, l'isoprène a été utilisé comme référence et le cyclohexène pour les autres esters.*

*Tableau 3-5 Réaction d'$O_3$ avec le méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate d'éthyle (EMA), le méthacrylate de n-propyle (nPMA), le méthacrylate d'iso-propyle (iPMA), le méthacrylate de n-butyle (nBMA), le méthacrylate d'iso-butyle (iBMA) et le MMA-D8 : résumé des conditions expérimentales et résultats de l'étude par la méthode relative à 291±2 K et 760 Torr d'air.*

| Ester | référence | [référence] × $10^{13}$ molécule $cm^{-3}$ | N° of runs | ($k/k_{ref}$±1σ) | $k$ × $10^{-18}$ $cm^3$ molécule$^{-1}$ $s^{-1}$ [b] |
|---|---|---|---|---|---|
| **MMA** | propene | 1,2 – 3,4 | 4 | 0,76±0,04 | 6,54±0,82 |
| | cyclohexene | 2,1 – 2,9 | 3 | 0,10±0,01 | 6,45±0,30 |
| | | | | $\boldsymbol{k_{av}}$[a] | **6.45±0,29** |
| **EMA** | propene | 2,7 – 2,8 | 2 | 0,95±0,02 | 8,46±1,50 |
| | cyclohexene | 1,8 – 2,9 | 3 | 0,12±0,01 | 7,68±0,11 |
| | | | | $\boldsymbol{k_{av}}$[a] | **7,69±0,32** |
| **nPMA** | propene | 2,6 – 3,1 | 3 | 1,03±0,01 | 8,71±1,26 |
| | cyclohexene | 1,6 – 2,5 | 3 | 0,12±0,01 | 8,46±0,12 |
| | | | | $\boldsymbol{k_{av}}$[a] | **8,46±0,33** |
| **nBMA** | propene | 1,9 – 2,2 | 3 | 1,14±0,04 | 9,92±1,43 |
| | isoprene | 1,9 – 2,2 | 2 | 0,95±0,10 | 10,36±1,10 |
| | | | | $\boldsymbol{k_{av}}$[a] | **10,19±0,79** |
| **iPMA** | propene | 1,9 – 3,5 | 3 | 1,26±0,04 | 11,43±1,65 |
| | cyclohexene | 0,4 – 1,6 | 3 | 0,17±0,01 | 11,21±0,16 |
| | | | | $k_{av}$[a] | **11,21±0,38** |
| **iBMA** | propene | 2,4 – 3,1 | 3 | 1,30±0,02 | 11,05±1,60 |
| | isoprene | 1,2 – 1,6 | 3 | 0,95±0,07 | 10,52±1,52 |
| | | | | $\boldsymbol{k_{av}}$[a] | **10,77±0,88** |
| MMA-D8 | propene | 1,5 – 2,3 | 2 | 0,83±0,05 | 7,21±1,28 |
| | cyclohexene | 2,2 – 2,3 | 2 | 0,09±0,01 | 6,28±0,11 |
| | | | | $\boldsymbol{k_{av}}$[a] | **6,29±0,32** |

[a] La moyenne pondérée $k_{av}=(w_{ref1}k_{ref1}+w_{ref2}k_{ref2} + \ldots)/( w_{ref1}+w_{ref2}+\ldots)$, où $w_{ref1}=1/\sigma_{ref1}^2$, etc. L'erreur, $\sigma_{av}$, est donnée par: $\sigma_{av}=(1/\sigma_{ref1}+1/\sigma_{ref2}+ \ldots)^{-0.5}$

[b] Les incertitudes correspondent à une fois l'écart-type résultant de la méthode des moindres carrés.

### 3.4.3 Discussions

#### 3.4.3.1 Comparaison avec la littérature

Les valeurs des constantes de vitesse obtenues par les méthodes d'absolue et relative sont en excellent accord. Par conséquent, les valeurs moyennes pondérées (unité en $cm^3$ $molécule^{-1}$ $s^{-1}$) obtenues par la méthode :

$(w_1k1 + w_2k_2)/(w_1+w_2)$, où $w_1 = 1/\sigma_1^2$, avec erreur = $(1/\sigma_1+1/\sigma_2)^{-0,5}$, sont :

$$k_{O3_MMA} = (6,63 \pm 0,38) \times 10^{-18}$$

$$k_{O3_EMA} = (7,74 \pm 0,41) \times 10^{-18}$$

$$k_{O3_nPMA} = (8,46 \pm 0,36) \times 10^{-18}$$

$$k_{O3_nBMA} = (9,78 \pm 0,58) \times 10^{-18}$$

$$k_{O3_iPMA} = (10,94 \pm 0,30) \times 10^{-18}$$

$$k_{O3_iBMA} = (9,96 \pm 0,54) \times 10^{-18}$$

$$k_{O3_MMA\text{-}D8} = (6,30 \pm 0,49) \times 10^{-18}$$

Les autres mesures rapportées dans la littérature jusqu'à présent sur ces réactions sont celles de Grosjean et al., (1993), Bernard et al., (2010), Gai et al., (2009) et Gaona Colmán et al., (2013). Comme le montre le tableau 3-6, les valeurs obtenues pour le MMA par Grosjean et al., (1993) et Bernard et al., (2010) sont $k_{O3_MMA} = (7,5 \pm 0,9) \times 10^{-18}$ et $(6,7 \pm 0,9) \times 10^{-18}$ $cm^{-3}$ $molécule^{-1}$ $s^{-1}$, respectivement. Les valeurs de Bernard et al. et de ce travail, sont en excellent accord. La valeur obtenue par Grosjean et al. est 13% supérieure mais reste en bon accord si on considère les erreurs mentionnées pour chaque valeur.

Pour la réaction de $O_3$ avec EMA, notre valeur mesurée est en excellent accord avec celle de (Gai et al., 2009) qui ont rapporté une constante de vitesse de $(7,68 \pm 0,88) \times 10^{-18}$ $cm^{-3}$ $molécule^{-1}$ $s^{-1}$. De même, $k_{O3_nBMA}$ obtenue dans cette étude est en très bon accord avec la valeur rapportée par (Gaona Colmán et al., 2013) ($k_{O3_nBMA} = (10 \pm 3) \times 10^{-18}$ $cm^{-3}$ $molécule^{-1}$ $s^{-1}$). A notre connaissance, il n'existe pas de valeurs rapportées précédemment pour les constantes de vitesse des réactions de l'$O_3$ avec le nPMA, l'iPMA, l'iBMA et le MMA-D8. Ce travail représente donc la première détermination cinétique de ces.

*Tableau 3-6 Comparaison des constantes de vitesse à température ambiante obtenues dans cette étude avec les valeurs de la littérature pour la réaction d'$O_3$ avec des esters insaturés (méthacrylate de méthyle (MMA), méthacrylate d'éthyle (EMA), méthacrylate de n-propyle (nPMA), méthacrylate d'iso-popyle (iPMA), méthacrylate de n-butyle (nBMA) et méthacrylate d'iso-butyle (iBMA)).*

| Ester | $k^a \times 10^{-18}$ cm$^3$ molécule$^{-1}$ s$^{-1}$ | $T$ (K) | technique | ref |
|---|---|---|---|---|
| MMA | 7,5±0,9 | 291±1 | MA, cHx scavenger | Grosjean, D., et al. (1993) |
| | 6,8±0,4 | 294±2 | MA, cHx scavenger | Bernard, F., et al. (2010) |
| | 6,5±0,7 | 294±2 | MR-FTIR, cHx scavenger, | Bernard, F., et al. (2010) |
| | **6,63±0,38** | **291±2** | MA and MR, CO scavenger | This work |
| EMA | 7,68±0.88 | 293 ± 1 | MA, CO scavenger | Gai, Y., et al. (2009) |
| | **7,74±0,41** | **291±2** | MA and MR, CO scavenger | This work |
| nPMA | **8,46±0,36** | **291±2** | MA and MR, CO scavenger | This work |
| nBMA | 10±3 | 298 ± 1 | MR-FTIR,CO scavenger | Gaona Colmán, E., et al. (2013) |
| | **9,78±0,58** | **291±2** | MA and MR, CO scavenger | This work |
| iPMA | **10,94±0,30** | **291±2** | MA and MR, CO scavenger | This work |
| iBMA | **9,96±0,54** | **291±2** | MA and MR, CO scavenger | This work |
| MMA-D8 | **6,30±0,49** | **291±2** | MA and MR, CO scavenger | This work |

[a] La moyenne pondérée des valeurs de la méthode MA et de la méthode MR dans cette étude : $k=(w_1k_1+w_2k_2 + \ldots)/( w_1+w_2+\ldots)$, where $w_1=1/\sigma_1^2$, etc.

### 3.4.3.2 Réaction de $O_3$ avec les esters insaturés

La réaction en phase gazeuse de l'ozone avec les COV insaturés implique une addition électrophile de l'$O_3$ sur la double liaison > C=C< suivie d'une décomposition unimoléculaire de l'adduit 1,2,3-trioxolane (Alam et al., 2013). Par conséquent, la réactivité des esters insaturés vis-à-vis de $O_3$ devrait refléter la densité électronique liée à cette double liaison.

Le Tableau 3-4 résume les constantes de vitesse disponibles pour les esters insaturés et les alcènes correspondants (suppression du groupe -C(O)O- entre le C=C et le groupe R). Comme le montre ce tableau, les méthacrylates, $CH_2=C(CH_3)C(O)OR$, sont moins réactifs que leurs alcènes équivalents. Cette réactivité plus faible reflète vraisemblablement la délocalisation de la densité électronique associée à la double liaison C=C par le groupe C=O voisin qui tire des électrons, et réduit la réactivité vis-à-vis de l'ozone électrophile.

La méthode SAR pour la prédiction des constantes de vitesse d'ozonolyse en phase gazeuse développé par McGillen et al., (2011), basée sur les effets inductifs et stériques de la substitution hétéroatomique agissant sur les liaisons oléfiniques, a également été utilisée dans ce travail. Cette méthode ne fait pas la différence entre les différents groupes alkyle attachés au groupe éther -O- et aboutit à des constantes de

vitesse plus faibles que les valeurs expérimentales, $2{,}93 \times 10^{-18}$ $cm^3$ $molécule^{-1}$ $s^{-1}$, pour toutes les réactions des esters étudiés avec $O_3$.

Le Tableau 3-4 montre aussi que les constantes de vitesse des réactions des esters insaturés avec $O_3$ augmentent avec le degré de substitution, passant du méthyle à l'éthyle, au propyle et au butyle :

$$k_{O3_MMA} < k_{O3_EMA} < k_{O3_nPMA} < k_{O3_nBMA},$$

ce qui semble indiquer que plus long du groupe R est long, plus on favorise l'addition électrophile de $O_3$ sur la liaison C=C des esters. Cette tendance a également été trouvée pour la réaction de $O_3$ avec l'acrylate par Bernard et al., (2010). Afin d'estimer plus précisément le mécanisme de réaction de $O_3$ avec des esters insaturés, la réaction du MMA-D8 avec $O_3$ a également été étudiée dans ce travail. Comme le montre le Tableau 3-6, les constantes de vitesse pour les MMA deutéré et non deutéré sont quasiment identiques, avec $k_{O3_MMA} / k_{O3_MMA\text{-}D8} = 1{,}05$, ce qui conforte l'idée d'un mécanisme de réaction de $O_3$ avec les COV insaturés par addition électrophile de $O_3$ sur la double liaison C=C.

## 3.5 Conclusion et implication atmosphérique

Dans la troposphère, les esters insaturés sont principalement éliminés par leur réaction avec les principaux oxydants atmosphériques que sont $O_3$, les radicaux OH et $NO_3$ et les atomes de Cl. Leur durée de vie dans la troposphère peut être calculée à l'aide de l'expression : $\tau_x = (k_x[X])^{-1}$ où [X] est la concentration moyenne de OH, Cl, $NO_3$ et $O_3$, et $k_x$ les constantes de vitesse des réactions avec l'oxydant X.

Les valeurs suivantes ont été déterminées à partir des constantes de vitesse à température ambiante obtenues dans ce travail et dans la littérature (unité en $cm^3$ $molécule^{-1}$ $s^{-1}$) :
$k_{OH_MMA} = 4{,}24 \times 10^{-11}$, $k_{OH_EMA} = 4{,}99 \times 10^{-11}$, $k_{OH_nPMA} = 4{,}86 \times 10^{-11}$, $k_{OH_nBMA} = 5{,}26 \times 10^{-11}$, $k_{OH_iPMA} = 5{,}36 \times 10^{-11}$, $k_{OH_iBMA} = 5{,}27 \times 10^{-11}$, $k_{O3_MMA} = 6.63 \times 10^{-18}$, $k_{O3_EMA} = 7{,}74 \times 10^{-18}$, $k_{O3_nPMA} = 8{,}46 \times 10^{-18}$, $k_{O3_nBMA} = 9{,}78 \times 10^{-18}$, $k_{O3_iPMA} = 10{,}94 \times 10^{-18}$, $k_{O3_iBMA} = 9{,}96 \times 10^{-18}$, $k_{Cl_MMA} = 2{,}82 \times 10^{-10}$ (Blanco et al., 2009b), $k_{Cl_EMA} = 2{,}71 \times 10^{-10}$ (Martín Porrero et al., 2010), $k_{Cl_nBMA} = 3{,}72 \times 10^{-10}$ (Blanco et al., 2009b; Martín Porrero et al., 2010). $k_{NO3_MMA} = 2{,}98 \times 10^{-15}$, $k_{NO3_EMA} = 4{,}67 \times 10^{-15}$, $k_{NO3_nPMA} = 5{,}23 \times 10^{-15}$, $k_{NO3_nBMA} = 7{,}91 \times 10^{-15}$, $k_{NO3_iPMA} = 5{,}91 \times 10^{-15}$, $k_{NO3_iBMA} = 6{,}24 \times 10^{-15}$ extrait de l'étude de Zhou et al., (2017).

Comme le montre le Tableau 3-6, les durées de vie troposphériques des esters insaturés étudiés dues à la réaction OH, calculées à l'aide de la concentration rapportée de OH (moyenne diurne sur 12 heures) de $2 \times 10^6$ molécule $cm^{-3}$ (Stone et al., 2012) sont d'environ 3 h. En supposant une concentration moyenne d'ozone de $7 \times 10^{11}$ molécules $cm^3$ sur 24 heures (Logan, 1985), on obtient une durée de vie dans l'atmosphère des esters insaturés par rapport à l'ozone comprise entre 36 et 59 heures. Mais dans les zones où les concentrations d'ozone peuvent être plus élevées et pouvant atteindre $7 \times 10^{12}$ molécules $cm^{-3}$ (Guo et al., 2017), les durées de vie atmosphérique de ces esters insaturés pourraient être d'environ 4 à 6 h. Il faut souligner que $O_3$ pourrait également avoir une contribution importante à la perte de l'ester insaturé pendant la nuit. Zhou et al., (2017) ont rapporté les durées de vie troposphériques des espèces étudiées en ce qui concerne les réactions avec le radical nitrate $NO_3$ (qui se produisent principalement la nuit) en utilisant les constantes de vitesse qu'ils ont mesurés et une concentration de $[NO_3] = 5 \times 10^8$ molécule $cm^{-3}$ (Shu and Atkinson, 1995). Les durées de vie ainsi calculées sont de 70 à 186 h. Pour les réactions avec l'atome de Cl, seuls les constantes de vitesse du MMA, de l'EMA et du nBMA ont été mesurées (Blanco et al., 2009b; Martín Porrero et al., 2010). En utilisant les données disponibles, les durées de vie de ces esters insaturés ont été estimées entre 75 et 99 h sur la base d'une concentration globale d'atomes de Cl de $1 \times 10^4$ atomes $cm^{-3}$ (Wingenter et

al., 1996). Néanmoins, la réaction de Cl avec les esters insaturés peut constituer un processus de perte significatif dans les zones côtières et dans la couche limite marine, où les concentrations maximales d'atomes de Cl peuvent atteindre $1 \times 10^5$ atomes $cm^{-3}$ (Spicer et al., 1998). D'autre part, on s'attend à ce que la photolyse des esters étudiés soit un processus négligeable d'élimination dans l'atmosphère (Teruel et al., 2006). L'utilisation des constantes de la loi de Henry existantes (pour le MMA, le PMA et le BMA dans la gamme de (1,8 - 4,4) $\times 10^{-2}$ mol / ($m^3$*Pa), (Sander, 2015)) indique que les esters insaturés devraient être légèrement solubles dans l'eau, donc leur dépôt humide n'est pas un processus atmosphérique important. Les calculs ci-dessus indiquent donc que les processus d'élimination des esters insaturés dans l'atmosphère sont leurs réactions en phase gazeuse avec les principaux oxydants atmosphériques OH, $O_3$, $NO_3$ et Cl. Ces quatre voies sont toutes importantes mais peuvent avoir des contributions variables selon les conditions et l'endroit où ces esters insaturés sont émis ou formés.

## 3.6 Annexe

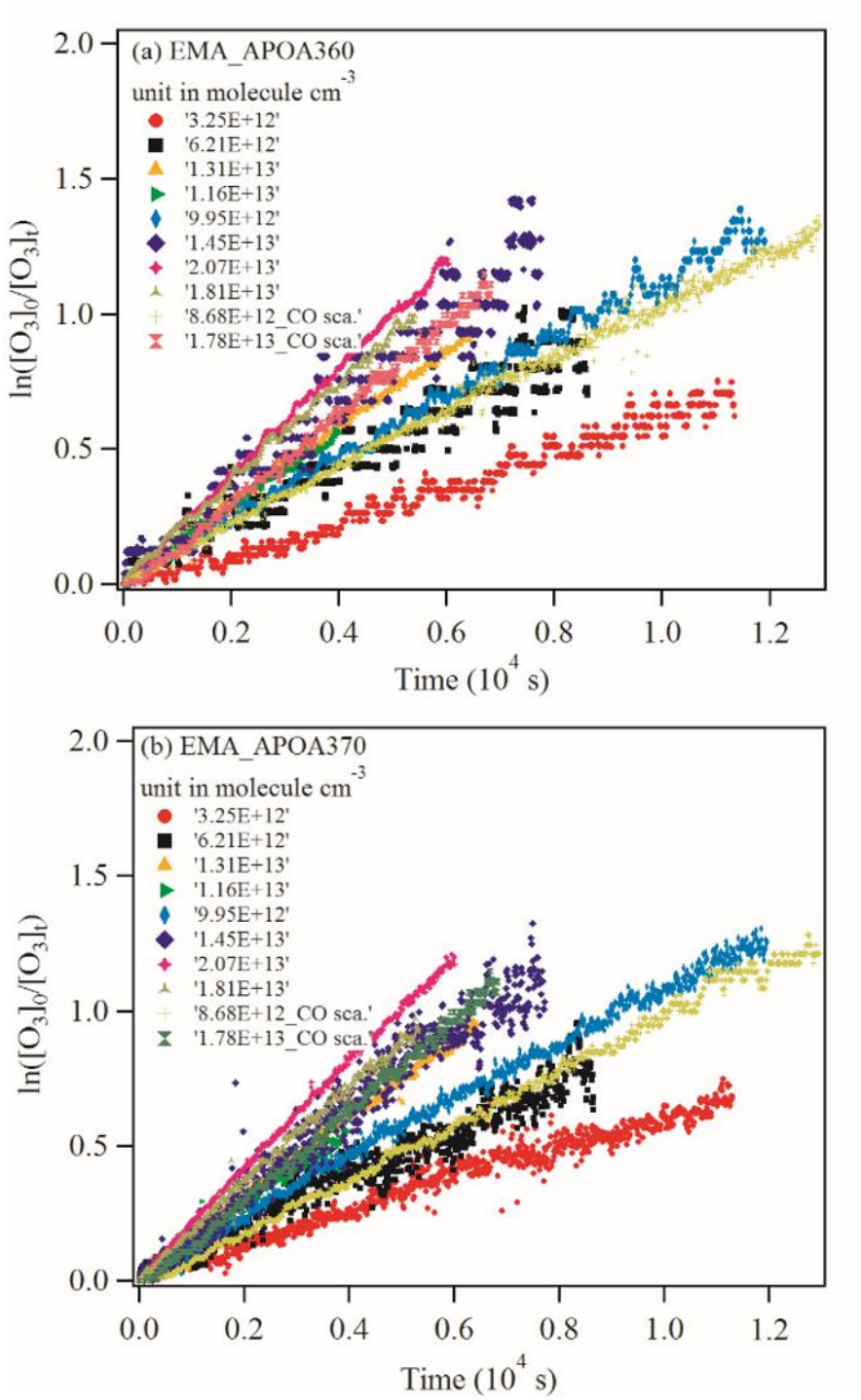


*Figure 3-7 Exemple de consommation d'$O_3$ en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations d'EMA en utilisant deux types de moniteur d'ozone (APOA360 et APOA370, HORIBA). Note : CO sca. = expériences en présence de CO comme piégeur d'OH.*

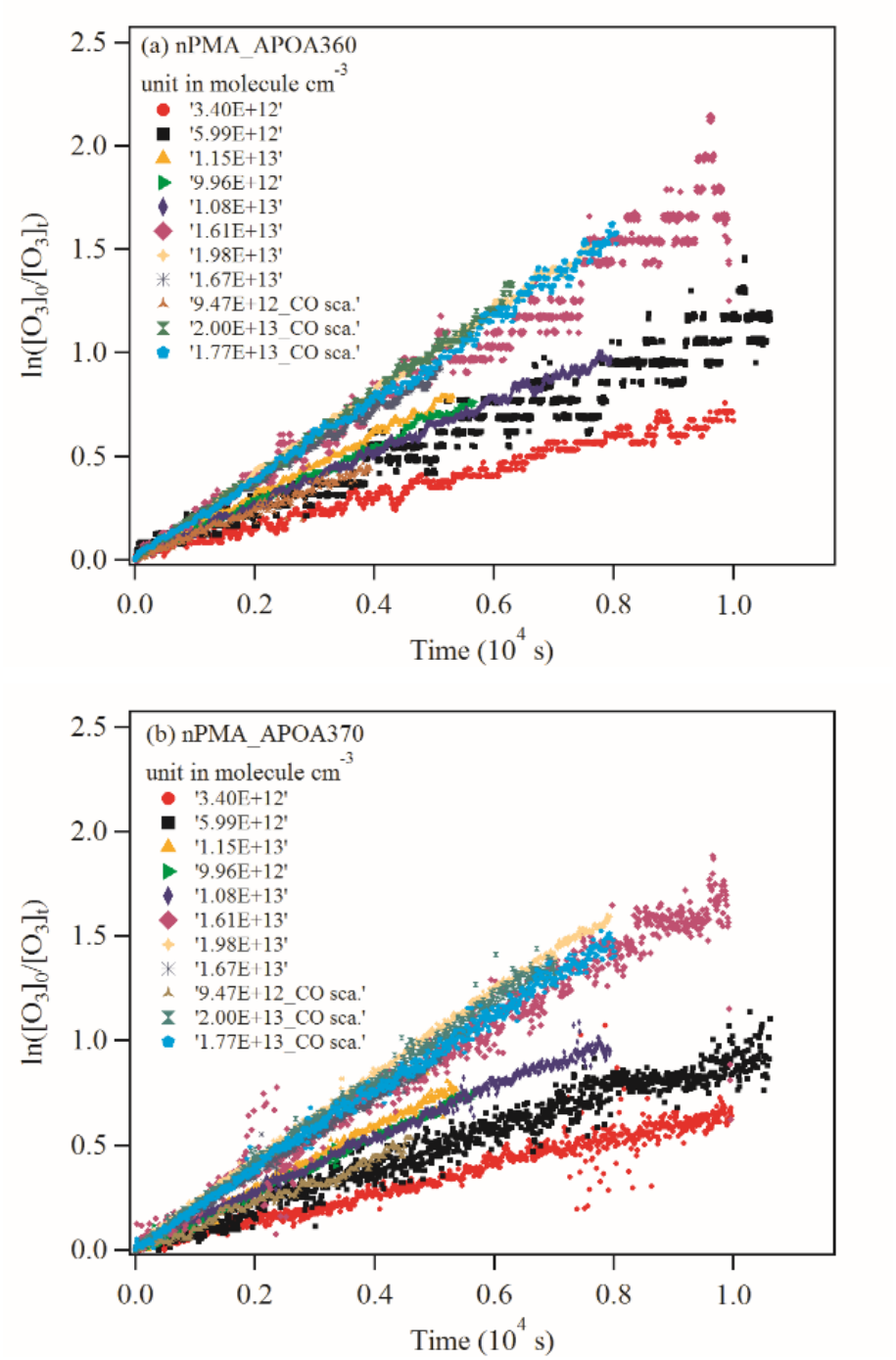


*Figure 3-8 Exemple de consommation d'$O_3$ en fonction du temps de réaction en présence de différentes concentrations de nPMA en utilisant deux types de moniteur de $O_3$ (APOA360 et APOA370). Note : CO sca. = expériences en présence de CO comme piégeur d'OH.*

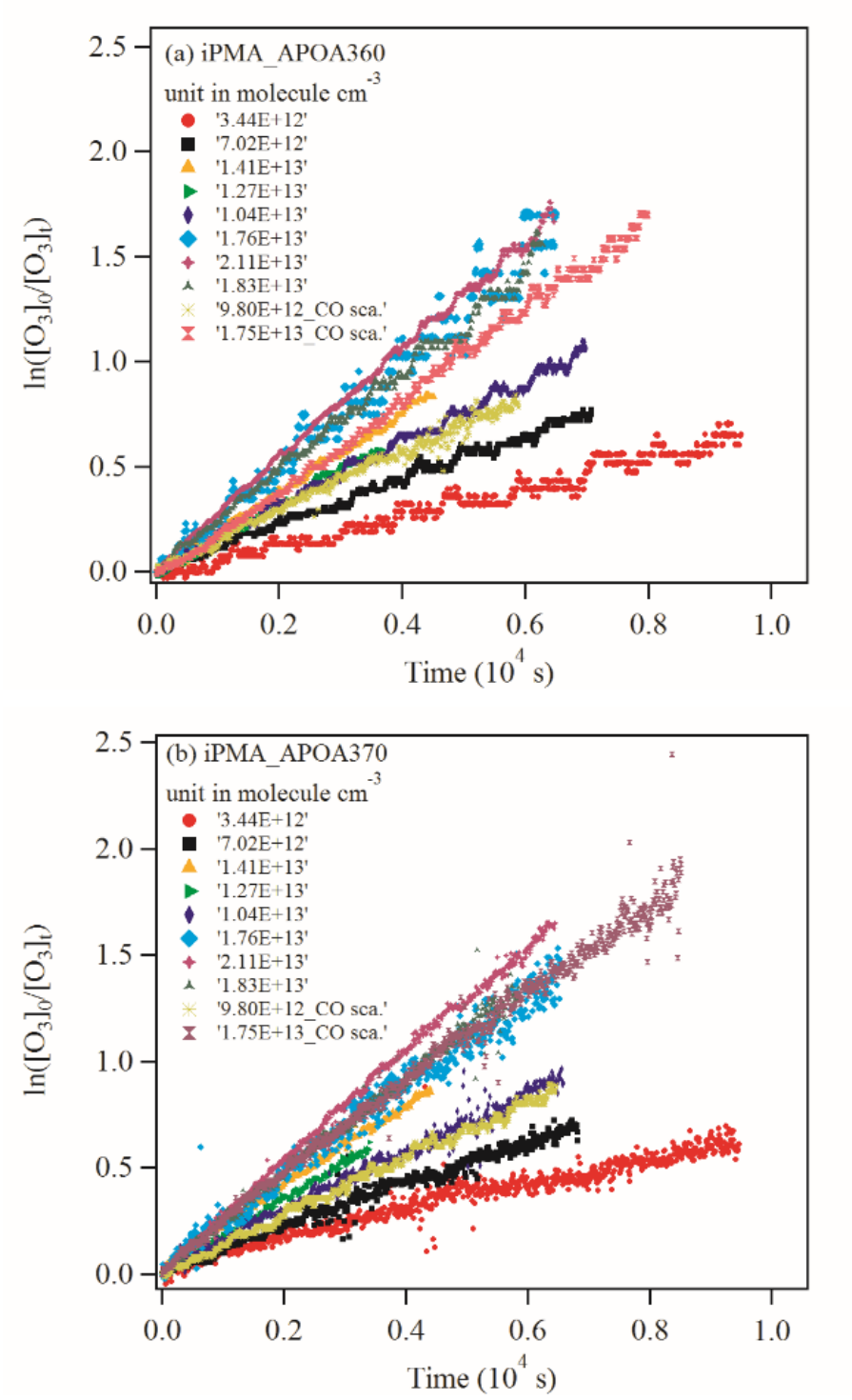


*Figure 3-9 Exemple de graphiques de la consommation d'$O_3$ en fonction du temps de réaction en présence de différentes concentrations d'iPMA en utilisant deux types de moniteur de $O_3$ (APOA360 et APOA370). Note : CO sca. = expériences en présence de CO comme piégeur.*

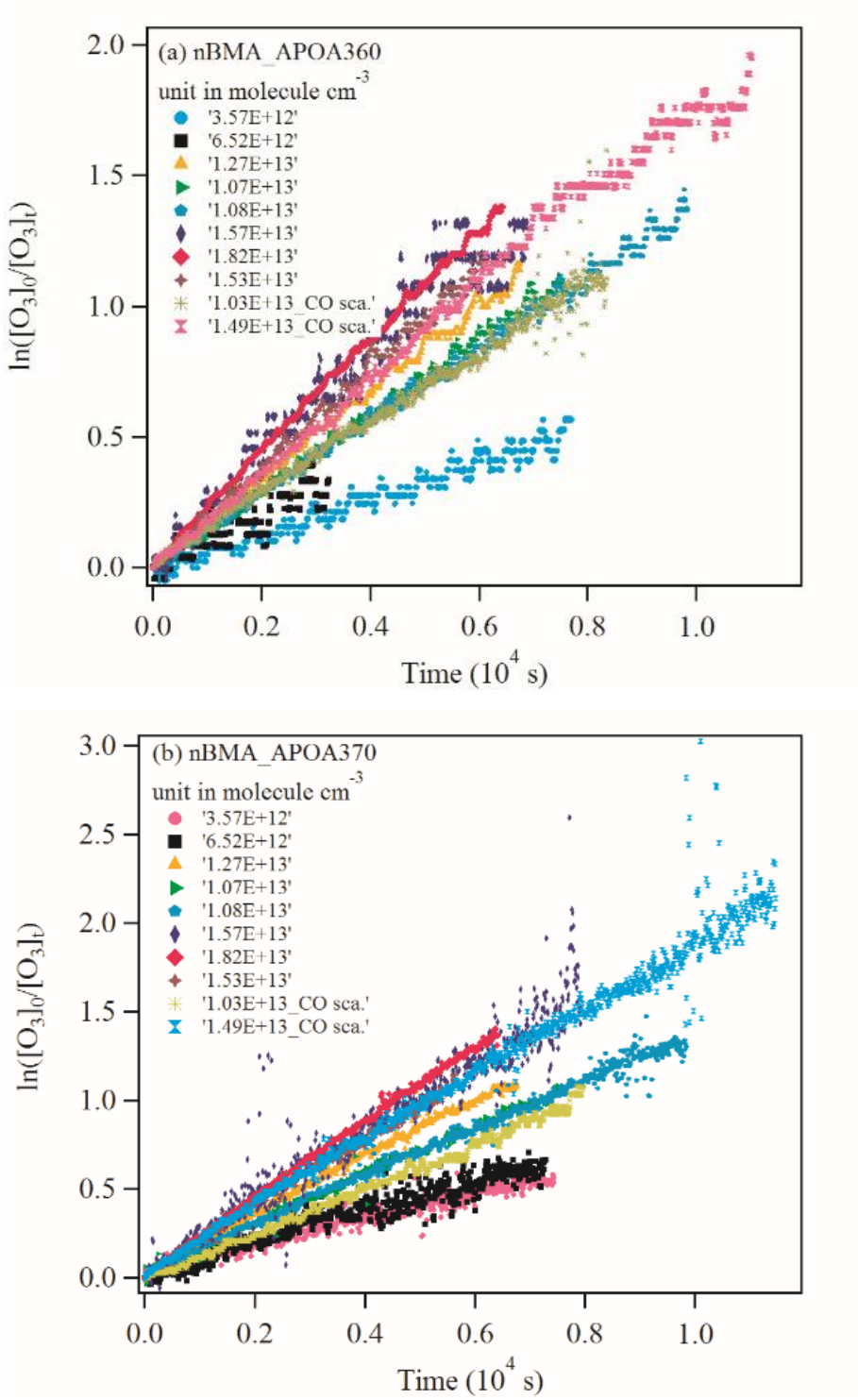


*Figure 3-10 Exemple de graphiques de la consommation d'$O_3$ en fonction du temps de réaction en présence de différentes concentrations de nBMA en utilisant deux types de moniteur de $O_3$ (APOA360 et APOA370). Note : CO sca. = expériences en présence de CO comme piégeur.*

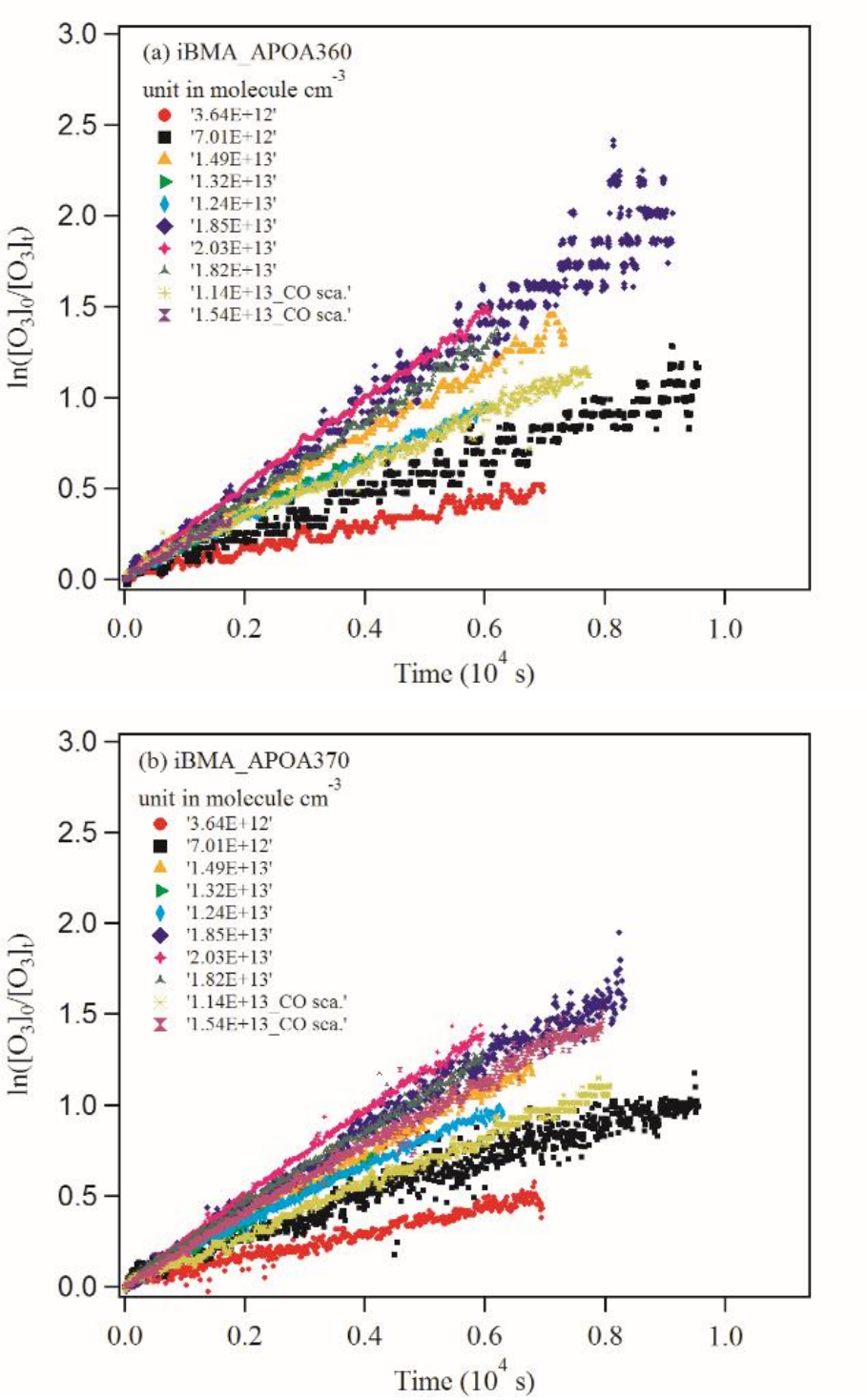


*Figure 3-11 Exemple de graphiques de la consommation d'$O_3$ en fonction du temps de réaction en présence de différentes concentrations d'iBMA en utilisant deux types de moniteur de $O_3$ (APOA360 et APOA370). Note : CO sca. = expériences en présence de CO comme piégeur.*

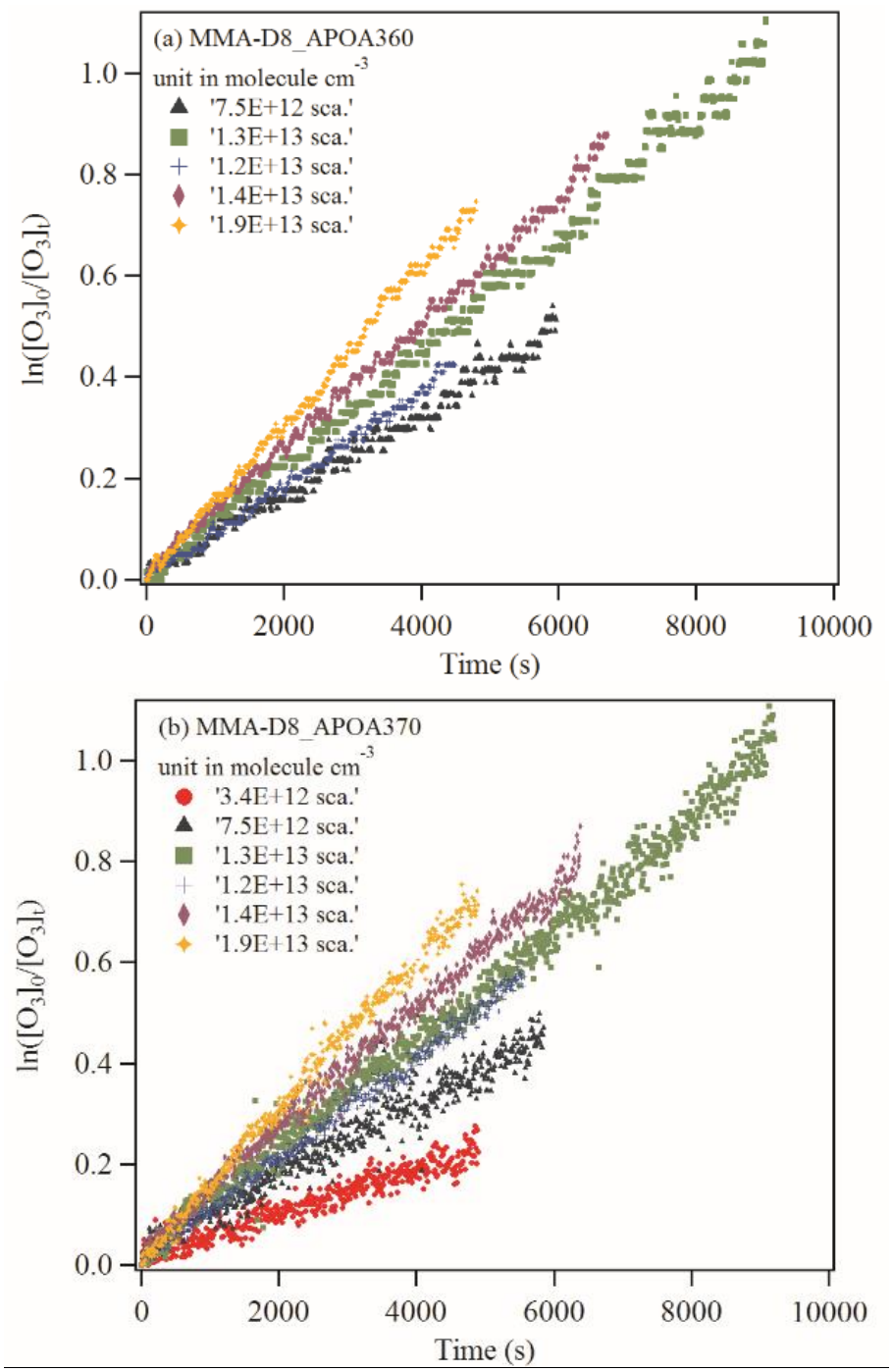


*Figure 3-12 Exemple de graphiques de la consommation d'$O_3$ en fonction du temps de réaction en présence de différentes concentrations de MMA-D8 en utilisant deux types de moniteur de $O_3$ (APOA360 et APOA370). Note : CO sca. = expériences en présence de CO comme piégeur.*

*Tableau 3-7 Réaction de $O_3$ avec le méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate d'éthyle (EMA), le méthacrylate de n-propyle (nPMA), le méthacrylate d'iso-popyle (iPMA), le méthacrylate de n-butyle (nBMA), le méthacrylate d'iso-butyle (iBMA) et le MMA-D8 : résumé des conditions expérimentales et des résultats de l'étude absolue à 291±2 K et 760 Torr d'air.*

| | [Ester] × $10^{12}$ molécule $cm^{-3}$ | $[O_3]$ ×$10^{11}$ molécule $cm^{-3}$ | $(k'-k'_{perte})\pm1\sigma(10^{-5}\ s^{-1})$ APOA360[a] | APOA370[a] | $k_{average}$ [c] $cm^3$ molécule$^{-1}$ $s^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| MMA | 7,59±0,09 | 7,59 | 4,45±0,01 | 4,09±0,03 | |
| | 6,32±0,08 | 5,56 | 3,86±0,02 | 3,36±0,03 | |
| | 3,60±0,04 | 3,04 | 2,44±0,03 | 1,93±0,06 | |
| | 4,90±0,06 | 1,47 | 3,58±0,05 | 1,91±0,13 | |
| | 18,8±0,23 | 12,6 | 12,3±0,03 | 11,7±0,07 | |
| | 16,1±0,19 | 9,82 | 11,0±0,03 | 10,5±0,07 | |
| | 9,94±0,12 | 5,56 | 6,49±0,02 | 5,84±0,05 | |
| | 12,5±0,15 | 2,60 | 8,42±0,09 | 7,01±0,14 | |
| | 15,5±0,19 | 5,74 | 9,88±0,02 | 9,08±0,04 | |
| | 13,0±0,16 | 4,33 | 8,56±0,04 | 7,73±0,11 | |
| | 13,1±0,16[d] | 5,56 | 8,03±0,06 | 7,15±0,06 | |
| | 19,6±0,23[d] | 7,31 | 13,0±0,02 | 12,7±0,07 | |
| | ***k* ($cm^3$ molécule$^{-1}$ $s^{-1}$) ±2σ[b]** | | **(6,83±0,03)×$10^{-18}$** | **(6,64±0,06) ×$10^{-18}$** | **(6,79±0,28) ×$10^{-18}$** |
| EMA | 3,45±0,03 | 3,27 | 3,32±0,03 | 2,83±0,05 | |
| | 6,60±0,06 | 1,73 | 6,74±0,07 | 5,93±0,08 | |
| | 13,9±0,12 | 10,3 | 11,0±0,03 | 11,5±0,05 | |
| | 12,3±0,11 | 8,21 | 10,6±0,04 | 10,3±0,09 | |
| | 9,79±0,09 | 6,52 | 8,51±0,02 | 7,77±0,03 | |
| | 15,0±0,13 | 1,81 | 13,2±0,10 | 12,2±0,11 | |
| | 21,3±0,19 | 13,2 | 17,3±0,02 | 17,1±0,04 | |
| | 18,7±0,17 | 7,98 | 15,5±0,03 | 14,8±0,06 | |
| | 8,68±0,08[d] | 7,14 | 7,32±0,02 | 7,04±0,03 | |
| | 17,8±0,16[d] | 6,36 | 14,1±0,03 | 14,4±0,05 | |
| | ***k* ($cm^3$ molécule$^{-1}$ $s^{-1}$) ±2σ** | | **(7,73±0,04) ×$10^{-18}$** | **(7,98±0,05) ×$10^{-18}$** | **(7,80±0,35)×$10^{-18}$** |
| nPMA | 3,40±0,04 | 3,51 | 3,58±0,05 | 3,43±0,06 | |
| | 6,71±0,08 | 1,82 | 7,29±0,07 | 5,95±0,06 | |
| | 12,4±0,15 | 8,25 | 11,4±0,05 | 11,7±0,05 | |
| | 10,8±0,13 | 7,91 | 10,2±0,05 | 10,3±0,04 | |
| | 10,8±0,13 | 7,76 | 9,69±0,03 | 9,37±0,04 | |
| | 16,1±0,19 | 2,89 | 15,1±0,07 | 14,0±0,10 | |
| | 19,8±0,23 | 15,2 | 17,4±0,02 | 17,5±0,03 | |
| | 16,7±0,20 | 8,64 | 14,9±0,04 | 14,9±0,05 | |
| | 9,47±0,11[d] | 5,18 | 8,53±0,08 | 7,88±0,05 | |
| | 20,0±0,24[d] | 6,73 | 17,6±0,04 | 16,9±0,05 | |
| | 17,7±0,21[d] | 7,24 | 16,1±0,03 | 15,3±0,05 | |
| | ***k* ($cm^3$ molécule$^{-1}$ $s^{-1}$) ±2σ** | | **(8,41±0,04) ×$10^{-18}$** | **(8,55±0,06) ×$10^{-18}$** | **(8,46±0,20) ×$10^{-18}$** |
| nBMA | 3,57±0,02 | 2,98 | 4,47±0,29 | 4,60±0,07 | |
| | 6,78±0,03 | 1,74 | 7,11±0,48 | 6,88±0,15 | |
| | 13,2±0,07 | 8,82 | 13,8±0,29 | 13,6±0,07 | |
| | 11,1±0,06 | 6,90 | 12,0±0,29 | 11,2±0,06 | |
| | 10,8±0,05 | 7,13 | 11,1±0,02 | 10,5±0,05 | |
| | 16,2±0,08 | 1,94 | 16,5±0,12 | 16,1±0,19 | |
| | 18,8±0,09 | 15,1 | 18,5±0,02 | 18,5±0,04 | |
| | 15,8±0,08 | 6,60 | 16,4±0,04 | 15,7±0,06 | |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 10,3±0,05 [d] | 5,48 | 10,6±0,05 | 9,79±0,04 | |
| | 14,9±0,07 [d] | 7,14 | 14,7±0,04 | 15,4±0,05 | |
| | ***k* (cm$^3$ molécule$^{-1}$ s$^{-1}$) ±2σ** | | **(9,35±0,08) ×10$^{-18}$** | **(9,77±0,08) ×10$^{-18}$** | **(9,55±0,60) ×10$^{-18}$** |
| iPMA | 3,44±0,06 | 2,81 | 4,25±0,03 | 3,59±0,05 | |
| | 7,02±0,13 | 5,59 | 7,84±0,03 | 7,38±0,05 | |
| | 14,1±0,26 | 10,9 | 16,2±0,03 | 16,2±0,05 | |
| | 12,7±0,23 | 8,19 | 14,2±0,04 | 14,7±0,06 | |
| | 10,4±0,19 | 7,32 | 12,3±0,03 | 10,9±0,06 | |
| | 17,6±0,32 | 2,40 | 21,2±0,12 | 18,2±0,12 | |
| | 21,1±0,39 | 12,3 | 23,5±0,03 | 22,6±0,05 | |
| | 18,3±0,34 | 6,59 | 21,1±0,05 | 19,8±0,08 | |
| | 9,77±0,18 [d] | 5,43 | 11,2±0,06 | 10,6±0,04 | |
| | 17,5±0,32 [d] | 6,50 | 19,0±0,03 | 18,3±0,07 | |
| | ***k* (cm$^3$ molécule$^{-1}$ s$^{-1}$) ±2σ** | | **(10,94±0,04) ×10$^{-18}$** | **(10,86±0,07) ×10$^{-18}$** | **(10,92±0,12) ×10$^{-18}$** |
| iBMA | 3,80±0,04 | 3,53 | 3,94±0,04 | 3,75±0,07 | |
| | 7,32±0,08 | 2,24 | 7,90±0,05 | 7,21±0,07 | |
| | 15,5±0,17 | 6,28 | 15,7±0,04 | 14,6±0,06 | |
| | 13,8±0,15 | 6,99 | 13,6±0,05 | 13,7±0,06 | |
| | 12,8±0,14 | 8,17 | 12,5±0,03 | 12,6±0,04 | |
| | 19,1±0,20 | 3,13 | 19,6±0,08 | 17,6±0,08 | |
| | 20,9±0,22 | 11,2 | 20,9±0,03 | 20,4±0,06 | |
| | 18,8±0,20 | 7,58 | 18,5±0,04 | 17,7±0,06 | |
| | 11,4±0,12 [d] | 4,96 | 11,5±0,05 | 10,8±0,03 | |
| | 15,4±0,16 [d] | 7,02 | 15,3±0,11 | 15,2±0,06 | |
| | ***k* (cm$^3$ molécule$^{-1}$ s$^{-1}$) ±2σ** | | **(9,85±0,04) ×10$^{-18}$** | **(9,54±0,07) ×10$^{-18}$** | **(9,76±0,43) ×10$^{-18}$** |
| MMA-D8 | 3,45±0,01 [d] | 4,28 | | 1,34±0,06 | |
| | 7,47±0,01 [d] | 4,29 | 5,18±0,03 | 4,12±0,07 | |
| | 12,7±0,02 [d] | 5,18 | 8,75±0,03 | 7,77±0,04 | |
| | 11,8±0,02 [d] | 7,51 | 6,62±0,03 | 7,02±0,04 | |
| | 14,0±0,02 [d] | 7,17 | 9,43±0,02 | 8,88±0,04 | |
| | 19,1±0,03 [d] | 7,48 | 12,5±0,03 | 11,8±0,07 | |
| | ***k* (cm$^3$ molécule$^{-1}$ s$^{-1}$) ±2σ** | | **(6,21±0,03) ×10$^{-18}$** | **(6,95±0,05) ×10$^{-18}$** | **(6,44±1,04) ×10$^{-18}$** |

[a] avec le moniteur d'$O_3$ HORIBA,

[b] 2σ de droite du pseudo-premier ordre ($k'$-$k'_{perte}$) en fonction de la concentration en ester,

[c] Moyenne pondérée $k_{average}$= ($w_1k_1$ + $w_2k_2$ + …)/ (w1+$w_2$+…), où $w_1=1/\sigma_1^2$, etc. l'incertitude est de 2σ des valeurs fournies par les deux moniteurs d'$O_3$,

[d] expériences en présence d'une grande concentration de CO comme piégeur de OH: (3 - 9) ×10$^{16}$ molécule cm$^{-3}$

# 4 Campagne de mesures sur la station de recherche atmosphérique d'Orléans (Supersite Voltaire-HELIOS)

## 4.1 Introduction

La pandémie de Covid-19 a entraîné globalement une réduction des émissions de polluants dans l'atmosphère dans le monde du fait des réductions, voire de l'arrêt de certaines activités polluantes comme par exemple la fermeture d'usines et d'entreprises, la réduction/arrêt des transports, etc. Ces mesures ont provoqué une diminution substantielle des émissions d'importants polluants atmosphériques tels que les oxydes d'azote ($NO_x$), les particules (PM) et les composés organiques volatils (COV), comme l'indiquent un certain nombre d'études réalisées dans le monde. Par exemple, Barré et al. (2020) et Guevara et al. (2021) ont signalé des réductions d'émissions allant jusqu'à 60 % pour les NOx, et jusqu'à 15 % pour les composés organiques volatils non méthaniques (COVNM) pendant le confinement de mars/avril 2020 en Europe, tandis que Shi and Brasseur (2020) ont montré que les concentrations en $PM_{2,5}$ et en $NO_2$ en Chine avaient baissée de 35 % et 60 %, respectivement. Finalement, de nombreuses régions de différents pays ont de la même manière enregistré des réductions significatives de la pollution atmosphérique (Briz-Redón et al., 2021; Le et al., 2020; Singh et al., 2020).

En effet, on s'attendait à ce que les niveaux de $NO_x$ diminuent dans les zones urbaines pendant le confinement, car il s'agit de sous-produits de combustion importants provenant des émissions des véhicules. Cependant, même si cette période a effectivement entraîné une diminution des émissions anthropiques, elle n'a pas eu d'impact direct sur les émissions biogéniques. Si les niveaux de $NO_x$ ont diminué, les concentrations d'autres espèces n'ont pas suivi les mêmes tendances, en particulier celles émises dans l'atmosphère par les plantes, l'agriculture et les activités à l'intérieur des maisons. En outre, la pollution atmosphérique ne relève pas d'une "chimie linéaire" (Kroll et al., 2020; Menut et al., 2020). La réduction des $NO_x$ ne signifie pas à elle seule une amélioration directe de la qualité de l'air. La réduction des émissions de $NO_x$ peut entraîner une augmentation des niveaux d'ozone en fonction d'un certain nombre de facteurs tels que le type de COV émis et leurs niveaux de concentration, ainsi que le rayonnement solaire. En effet, un certain nombre d'études ont signalé une augmentation des concentrations d'ozone dans diverses zones pendant le confinement, malgré la réduction des niveaux de NOx (Collivignarelli et al., 2020; Tobías et al., 2020).

La chimie atmosphérique est complexe ; une compréhension complète des processus qui se produisent et des impacts qui en résultent sur la qualité de l'air et la santé nécessitent la connaissance de nombreux paramètres, et pas seulement les concentrations de $NO_x$ et de PM. Plus spécifiquement, elle nécessite la spéciation de nombreux autres polluants tels que les COV, qui peuvent jouer un rôle important dans la formation de l'ozone troposphérique par exemple. Parmi les COV émis dans l'atmosphère, les hydrocarbures mono-aromatiques tels que les isomères du benzène, du toluène, de l'éthylbenzène et du xylène (BTEX) sont particulièrement intéressants en raison de leur rôle dans la chimie de la troposphère et de leurs effets néfastes sur la santé tels que l'asthme, les vertiges, la fatigue et l'irritation des yeux, du nez et de la gorge (Lee, et al., 2002.; Liu et al., 2009; Mehlman, 1990). Les BTEX sont émis dans l'atmosphère par les automobiles fonctionnant à l'essence et au diesel, le chauffage résidentiel, les émissions industrielles mais aussi par des sources biogéniques (Demir et al., 2012; Guo et al., 2007; Kansal, 2009; Lanz et al., 2008). Une fois dans l'atmosphère, les BTEX pourraient réagir près de la source d'émission ou être transportés loin de cette source en fonction de la composition de l'atmosphère et des conditions météorologiques (Finlayson-Pitts and Pitts, 1993). On s'attend à ce que le principal processus de dégradation en phase gazeuse pendant la journée soit la réaction avec les radicaux hydroxyle (OH), ce qui peut contribuer de façon très importante à la formation de photooxydants et d'aérosols organiques secondaires dans l'atmosphère (Calvert et al., 2011). Les rapports toluène/benzène (T/B) et m,p-xylène/éthylbenzène (MP/E) sont des indicateurs de l'activité photochimique atmosphérique et peuvent donner des renseignements, notamment sur l'origine des sources (Nelson and Quigley, 1983). Ainsi, le suivi des niveaux atmosphériques de BTEX peut permettre une bonne évaluation de l'impact du confinement sur la qualité de l'air pendant la période pandémique.

Nous rapportons dans ce travail des mesures des concentrations de BTEX dans une zone périurbaine française typique à Orléans. Les principaux objectifs sont : (1) de déterminer les concentrations de BTEX en temps réel avant, pendant et après la période de confinement liée au COVID-19 ; (2) de rationaliser les résultats obtenus sur la base des concentrations de polluants secondaires tels que les $NO_x$ et $O_3$, les particules et le carbone suie et (3) d'étudier l'effet des paramètres météorologiques tels que la vitesse, la direction du vent et la température sur les variations diurnes des BTEX pendant la période étudiée.

## 4.2 Méthode expérimentale

### 4.2.1 Description du site de mesure

Comme le montre la Figure 4-1, le site de mesure est positionné au sein du campus du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) à environ 10 km au sud du centre-ville d'Orléans (47°50′16.80″N, 1°56′39.34″E). Orléans est la capitale de la région Centre-Val de Loire, située dans le centre de la France à environ 120 kilomètres au sud-ouest de Paris, avec une population de 300 000 habitants. Le site est proche d'une ceinture forestière et d'exploitations agricoles sans aucun bâtiment qui pourrait parasiter les mesures à moins de 50 m. Les mesures rapportées dans cette étude ont été effectuées pendant la période du 26 février au 31 mai 2020.

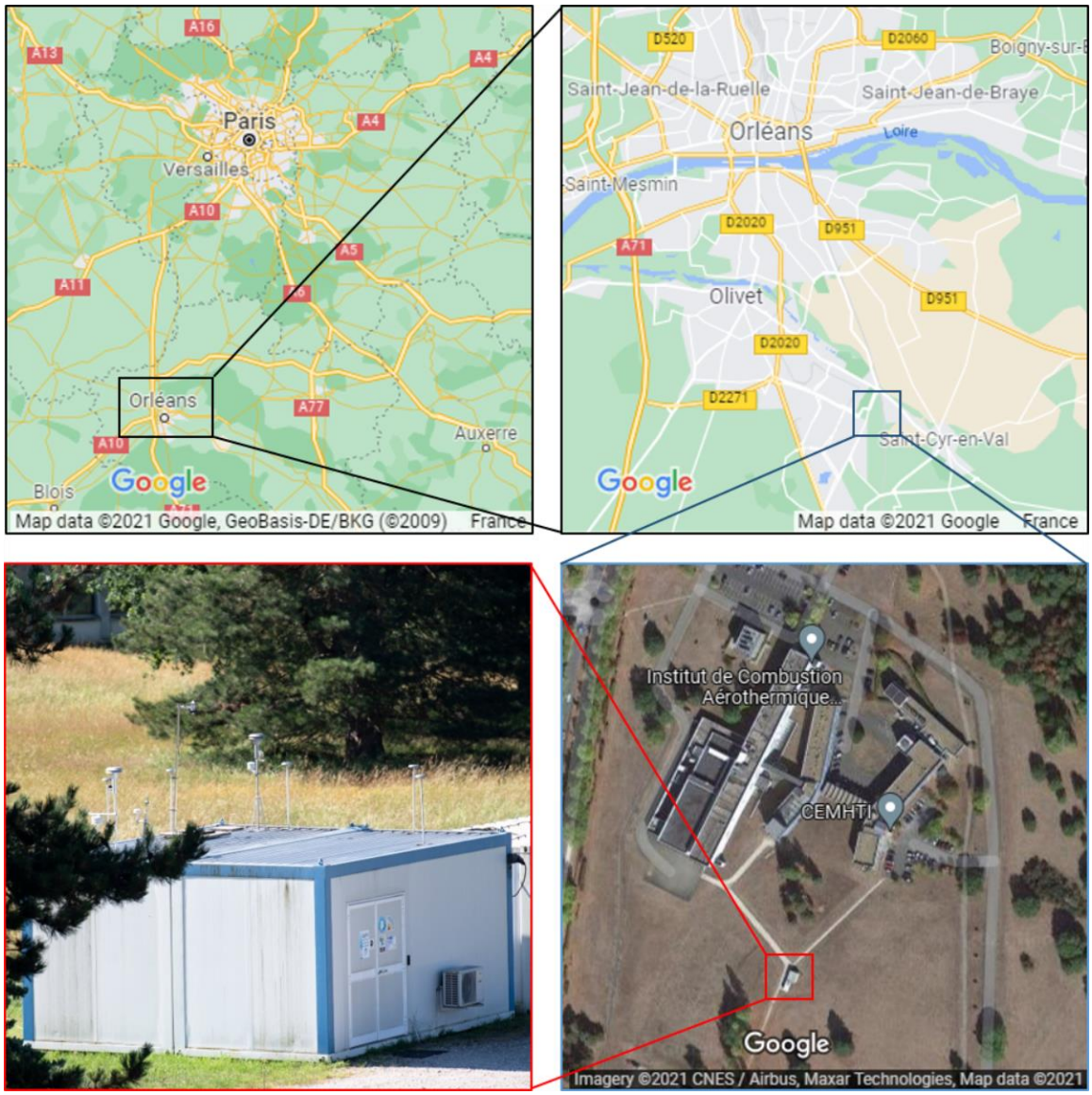


*Figure 4-1 Emplacement du site de mesure sur le campus du CNRS d'Orléans.*

### 4.2.2 Instrumentation

#### 4.2.2.1 Mesures des BTEX

Un système automatisé de chromatographie en phase gazeuse en ligne (GC-FID, AirmoVOC C6-C16 Chromatotec®) a été utilisé pour les mesures in situ des BTEX avec une résolution temporelle de 40 min. Une description détaillée de cet instrument a été donnée au Chapitre II.2.1. L'air ambiant était aspiré en continu depuis une entrée située à une hauteur de 4 m au-dessus du sol à travers un tube en Téflon (longueur ~ 2,5 m, diamètre 1/4 pouce) à un débit de dérivation de 16 L $min^{-1}$, puis entrait dans un piège à un débit de 45 mL $min^{-1}$ à travers un tube en acier inoxydable chauffé (longueur ~ 1,5 m, diamètre 1/8 pouce). Cette configuration pouvait garantir un temps de résidence court dans la ligne de prélèvement et améliorer l'efficacité de l'échantillonnage des COV de grande taille. Le volume des échantillons d'air était d'environ 1300 ml pour une période d'échantillonnage de 30 minutes. Le piège était chauffé à 380°C en 4 minutes puis les COV étaient désorbés thermiquement et injectés dans une colonne capillaire (colonne analytique : MXT 30 CE, épaisseur du film : 1 µm, id : 0.28 mm, longueur : 30 m) avec $H_2$ autour de 3 à 4 mL $min^{-1}$ pour la séparation avant détection. La rampe de température de la colonne capillaire (un tracé de la température en fonction du temps est fourni dans la Figure 2-10) a été réglée comme suit : augmentation de 38 °C à 50 °C en 2 °C $min^{-1}$; augmentation à 80 °C en 3 min ; augmentation à 220 °C en 15 °C $min^{-1}$, puis augmentation à 230 °C en 2 °C $min^{-1}$; enfin, augmentation à 269 °C en 9 °C $min^{-1}$ et maintien pendant 3 min. Un détecteur à ionisation de flamme (FID) réglé à 200 °C a été utilisé pour la quantification.
La précision du système (quantification et identification) était contrôlée toutes les 12h à l'aide d'un système d'étalonnage automatique équipé un tube à perméation interne contenant quatre étalons internes (benzène, n-butane, n-décane et n-hexane). Les limites de détection pour le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le m, p-xylène et l'o-xylène étaient respectivement de ~5,3, ~4,7, ~4,3, ~4,3 et ~4,3 pptv.

#### 4.2.2.2 Mesures des NOx, $O_3$, particules et carbone suie

Les concentrations en $O_3$, $NO_x$ (NO et $NO_2$), carbone suie (BC) et $PM_{10}$ ont été mesurées sur le même site que les BTEX, par Lig'Air, l'association de surveillance de la qualité de l'air de la région Centre-Val de Loire (http://www.ligair.fr/). L'air ambiant a été prélevé en continu dans des tubes distincts en Téflon (diamètre 1/4 de pouce) à une hauteur de 1 m au-dessus du toit du conteneur et à environ 4 m du sol. Le carbone suie (BC) a été mesuré en continu à intervalles de 1 minute à l'aide d'un Aethalometer (modèle AE33, Magee Scientific). Les

concentrations de NO-$NO_x$ et de $O_3$ ont été suivies en continu par absorption UV (Thermo Scientific™ modèle 42i) et par analyseur à chimiluminescence (Thermo Scientific™ modèle 49i), respectivement. Un échantillonneur d'aérosols à grand volume DIGITEL DHA-80 a également été utilisé pour la mesure des $PM_{10}$.

La plupart des traitements de données a été réalisé à l'aide du software R (R Core Team, 2018) et notamment du volet Openair, conçu par Carslaw et al (2012).

#### 4.2.2.3 Données météorologiques

Les données météorologiques proviennent de la station aérienne d'Orléans-Bricy, située à environ 22 km au nord-ouest du site d'échantillonnage (https://www.infoclimat.fr).

## 4.3 Résultats et discussions

### 4.3.1 Présentation des données

La période de mesure (du 26 février au 31 mai 2020) a été divisée en trois parties : (a) avant le confinement (26 février - 16 mars), (b) pendant le confinement (17 mars - 10 mai) et (c) après le confinement (11 mai - 31 mai). Les rapports de mélange moyens des BTEX ainsi que leur moyenne arithmétique et leur écart interquartile (IQR) pour chaque période sont indiqués dans le Tableau 4-1. Le benzène et l'éthylbenzène étaient les composés BTEX les plus abondants tout au long de la période d'étude. En moyenne, les concentrations les plus élevées de BTEX ont été observées pendant et après le confinement.

*Tableau 4-1 Rapports de mélange moyens (pptv) des BTEX pour chaque période (avant, pendant et après le confinement). SD = déviation standard.*

| | Avant confinement 26 fév – 16 mars | | Pendant le confinement 17 mars – 10 mai | | Après confinement 11 mai – 31 mai | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Moy. ± SD | IQR | Moy. ± SD | IQR | Moy. ± SD | IQR |
| Nombre d'échantillons | n = 620 | | n = 1860 | | n = 595 | |
| Benzène | 83 ± 48 | 30 | 271 ± 143 | 233 | 280 ± 163 | 191 |
| Toluène | 56 ± 36 | 32 | 121 ± 80 | 112 | 118 ± 63 | 79 |
| Ethylbenzène | 99 ± 37 | 47 | 172 ± 80 | 125 | 205 ± 113 | 121 |
| m,p-xylène | 86 ± 29 | 37 | 124 ± 59 | 92 | 122 ± 58 | 76 |
| o-xylène | 79 ± 20 | 27 | 113 ± 49 | 65 | 128 ± 64 | 59 |
| Total BTEX | 407 | | 800 | | 851 | |

Les variations temporelles des BTEX, NO, $NO_2$, ozone ($O_3$), $PM_{10}$, BC, de la température à Orléans et des paramètres météorologiques (vitesse du vent en m $s^{-1}$ et direction du vent selon un code couleur) pendant la période de mesure sont illustrées sur la Figure 4-2.

Afin d'interpréter ces résultats, les changements relatifs de mobilité régionale quotidienne provenant des rapports sur la mobilité de la communauté de Google (https://www.google.com/covid19/mobility/) ont été utilisés. Ces rapports présentent sous forme de graphiques les tendances de déplacement au fil du temps par zone géographique, mais aussi par catégorie de lieux, par exemple les commerces et espaces de loisirs, les magasins d'alimentation et pharmacies, les parcs, les transports en commun, les lieux de travail et les lieux de résidence. Les renseignements figurant dans ces rapports sont issus d'ensembles de données agrégés et anonymisés provenant d'utilisateurs qui ont activé le paramètre « Historique des positions », lequel est désactivé par défaut. Ils donnent une tendance de la ventilation par catégorie (épiceries, parcs, résidences, lieux de travail, stations de transit et commerces de détail) des modifications apportées aux déplacements quotidiens à un niveau régional. Les données "pourcentage de charge dans les épiceries et les pharmacies" ont été utilisées pour effectuer les comparaisons sur la période étudiée.

Comme le montre dans le Figure 4-2, la direction prédominante du vent avant le confinement était le sud-ouest, ce qui change du nord et le nord-est pendant et après le confinement. Il y a eu plusieurs pics de BTEX pendant le confinement par rapport à avant, ce qui nous a amené à nous intéresser à son origine. Les valeurs de $NO_x$ étaient plus élevées avant le confinement, ce qui indique une pollution due au trafic plus fréquente avant le confinement. Aucun cas particulier n'a été observé pour l'ozone. Les tendances pour les $PM_{10}$ et le BC étaient similaires, avec un pic autour du 28 mars, ce qui peut être lié au transport à longue distance depuis l'étranger (https://labs.itk.fr/2020/03/29/pic-de-pollution-en-plein-confinement-le-28-mars-a-paris-lagriculture-doit-elle-etre-pointee-du-doigt/)..

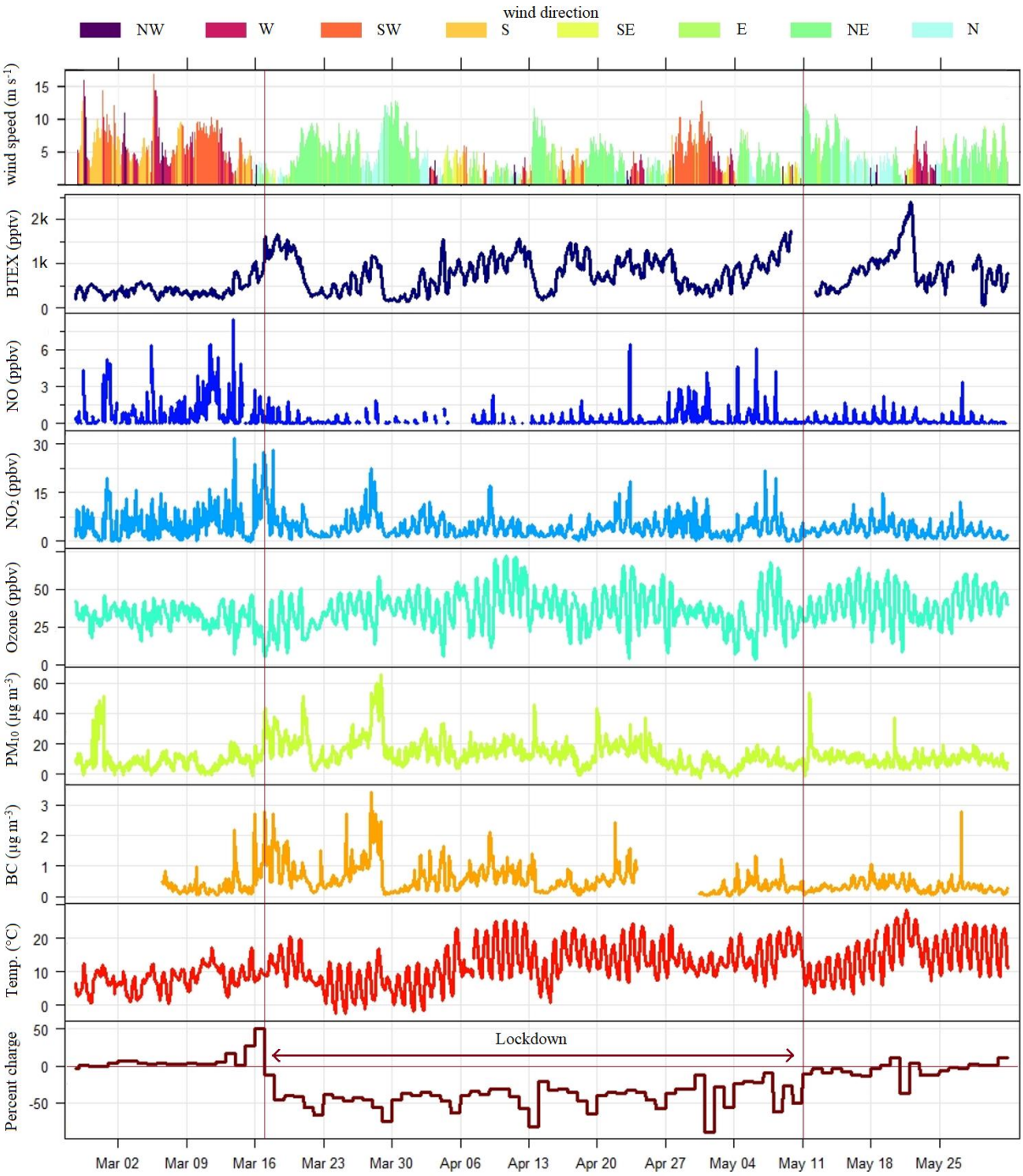


*Figure 4-2 Série temporelle des valeurs de BTEX (pptv), NO (ppbv), $NO_2$ (ppbv), ozone (ppbv), $PM_{10}$ (µg $m^{-3}$), Black Carbon (µg $m^{-3}$) et température (°C) à Orléans pendant la période étudiée, avec le "pourcentage de variation dans les déplacements quotidiens vers les épiceries et les pharmacies", et la paramètres météorologiques (vitesse du vent en m $s^{-1}$, direction du vent avec un code couleur).*

### 4.3.2 Comparaison avec les données précédentes obtenues sur le même site de mesure

Les concentrations de BTEX obtenues ont été comparées à celles rapportées sur le même site durant la période du 19 au 29 avril 2011 (Jiang et al., 2017). Ces auteurs ont collecté des échantillons d'air en utilisant des tubes adsorbants multicouches suivis d'une technique de désorption thermique - chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse. La Figure 4-3 présente les résultats obtenus dans ce travail et ceux de Jiang et al. de 2011. Les données des deux périodes montrent que la concentration moyenne de BTEX en 2020 a augmenté de 10 % par rapport à 2011. On peut observer que les concentrations de benzène pendant le confinement sont significativement plus faibles que celles obtenues par Jiang et al. en 2011 (diminution de 39 %). La même évolution, bien que dans une proportion moindre, est observée pour le toluène, diminué de 21%. Cependant, pour les xylènes isomères et l'éthylbenzène, la tendance est opposée, et des concentrations plus élevées ont été trouvées en 2020 par rapport à la même période en 2011. Ces différences pourraient être dues à un certain nombre de raisons telles que les conditions climatiques et/ou les changements dans les émissions. En outre, les méthodes d'échantillonnage et d'analyse sont très différentes dans les deux études. La méthode d'échantillonnage et d'analyse off-line de Jiang et al. pourrait avoir été affectée lors du stockage des tubes avant analyse. Dans ce travail, nous avons effectué des mesures directes, donc exemptes de ce type d'artefact.

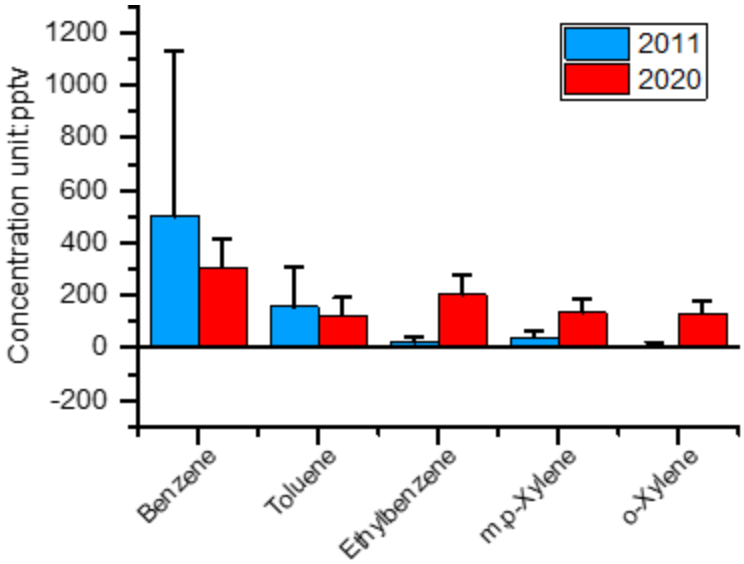


*Figure 4-3 Comparaison avec la même période (19 - 29 avril) des mesures de BTEX.*

### 4.3.3 Variations diurnes et corrélations

Les variations diurnes des concentrations de BTEX, BC, $PM_{10}$, $NO_x$ et $O_3$ au cours de la présente étude sont illustrées à la Figure 4-4 (une série de variations diurnes des rapports de mélange du benzène, du toluène, de l'éthylbenzène, du m,p-xylène et de l'o-xylène avant, pendant et après le confinement est fournie dans l'annexe à la fin de ce chapitre, Figure 4-10). Leur analyse est susceptible de fournir des informations sur les sources, le transport et la formation/destruction chimique de ces polluants.

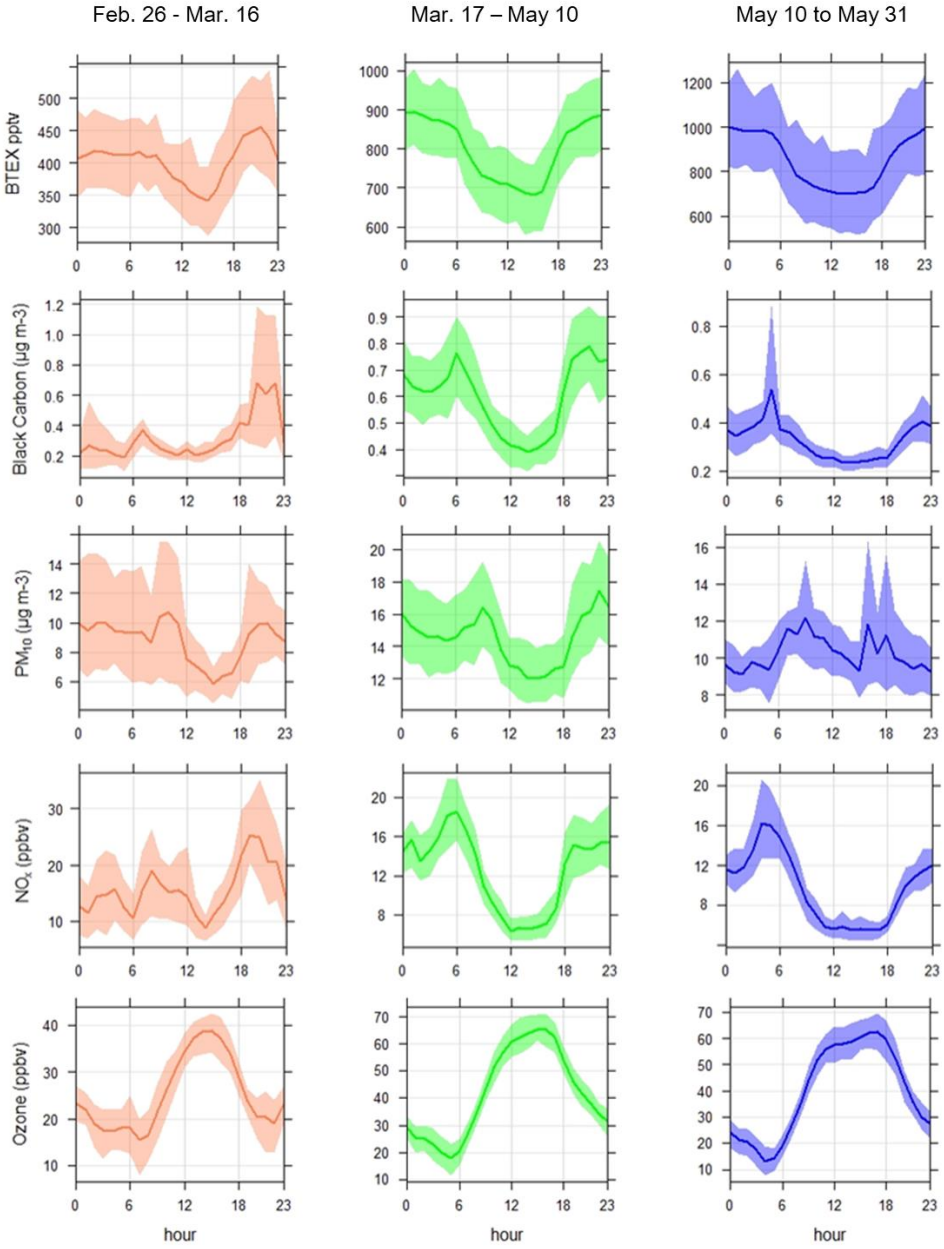


*Figure 4-4 Variations diurnes des BTEX, BC, $PM_{10}$, $NO_x$ et $O_3$ avant (26 février - 16 mars), pendant (17 mars - 10 mai) et après (10 mai au 31 mai) le confinement. Les zones d'ombre représentent les écarts types.*

Les concentrations de BTEX sont généralement plus élevées de nuit que de jour. Les profils de concentration en fonction du temps montrent une diminution des BTEX totaux entre 6h et 16h sur les trois périodes. Cela est probablement dû à une combinaison d'effets tels que des réactions photochimiques, une augmentation de la profondeur de mélange atmosphérique et/ou une réduction des taux d'émission (Jiang et al., 2017). Au cours de l'après-midi, une augmentation de la concentration est observée vers 15h. Cette augmentation est observée de manière marquée pendant la période précédant le confinement, ce qui pourrait être attribué aux émissions liées au trafic et aux émissions de chauffage domestique consommés en hiver en fin d'après-midi. Des valeurs élevées ont également été enregistrées pendant les heures de trafic automobile intense du matin et de la fin d'après-midi avant et après le confinement. Ces valeurs étaient moins marquées pendant le confinement, confortant la contribution des émissions du trafic routier.

Hajizadeh et al. en analysant les coefficients de corrélation des isomères xylènes / éthylbenzène suggèrent que lorsque le ratio est élevé, les deux composés proviennent probablement d'émissions de carburant des véhicules et des stations-service (Hajizadeh et al., 2018). C'est le cas dans notre étude, avec un coefficient de 0.83 avant le confinement (Figure 4-5 a).

Pendant et après le confinement (Figure 4-5 b), les corrélations sont encore plus élevées entre tous les BTEX, en particulier pour le toluène et benzène. Cela suggère que des sources d'émission ont disparu. On peut observer que les corrélations sont mêmes plus élevées après la période de confinement (Figure 4-5 c). L'arrêt du chauffage lié à l'augmentation des températures, ainsi que le changement de direction du vent pourraient en être la cause.

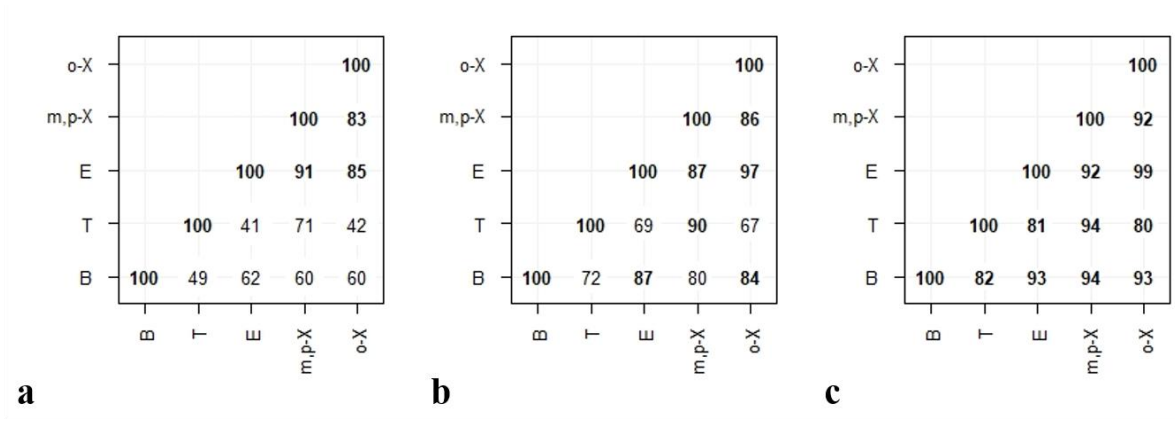


*Figure 4-5 Coefficients de corrélation en pourcentage entre le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le m,p-Xylène et le o-Xylène (a) avant, (b) pendant et (c) après le confinement.*

### 4.3.4 Évaluation des ratios de BTEX

Le ratio de concentration Toluène-Benzène (T/B) est souvent utilisé dans les études de répartition des sources de BTEX (e.g. Gelencsér et al. (1997). Le toluène et le benzène sont généralement bien corrélés pour les émissions des véhicules, l'évaporation de l'essence, les émissions liées à l'utilisation de solvants et de peintures, les fuites de gaz naturel et de gaz de pétrole liquéfié, etc. (Liu et al., 2009; Zhang et al., 2016).

Les rapports T/B inférieurs à 1 indiqueraient des sources de combustion de la biomasse, des biocarburants ou du charbon, ceux entre 1 et 10 des sources provenant des émissions des véhicules, et ceux supérieurs à 1 suggèreraient des sources industrielles, en particulier celles produisant des solvants (Zhang et al., 2016).

On peut observer sur la Figure 4-6 que le ratio T/B varie, avec des valeurs supérieures à 1 à plusieurs reprises avant et pendant les premières semaines de confinement. Ce phénomène est une indication de la nature complexe des BTEX dans l'air ambiant de la zone étudiée, mais néanmoins avec une contribution apparente des sources liées au transport. La situation est différente pendant la majeure partie du confinement, où le ratio T/B reste généralement inférieur à 1, en accord avec la diminution de la circulation routière liée à la période pandémique.

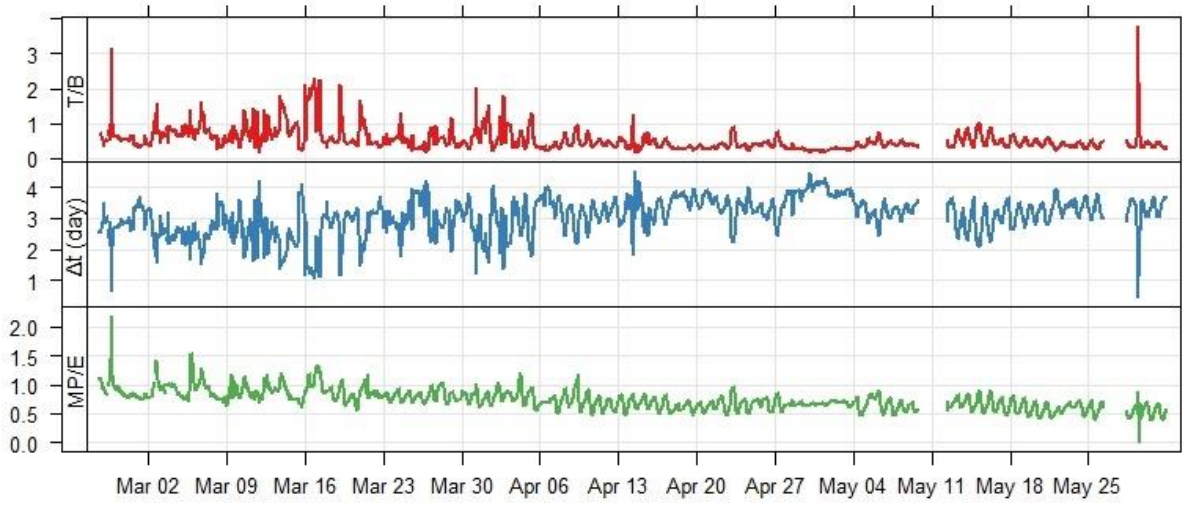


*Figure 4-6 Variation des ratios de concentration toluène / benzène (T/B), de l'âge photochimique de l'air (Δt), et du ratio m, p-xylène / éthylbenzène (MP/E) sur le site de mesure pendant toute la période considérée.*

Dans cette étude, l'âge photochimique a été utilisé pour estimer l'origine des masses d'air. Sa définition prend en compte le fait que les produits chimiques les plus réactifs sont consommés plus rapidement que les moins réactifs, de façon à ce que le vieillissement d'une masse d'air entraîne des changements systématiques dans les ratios de concentrations (Kleinman et al., 2003). L'âge photochimique a été estimé en utilisant le rapport de

concentration toluène/benzène mesuré dans l'air échantillonné, comme décrit par (Roberts et al., 1984) :

$$\Delta t = \frac{1}{[OH](k_{toluene} - k_{benzene})} \times \left[\ln\left(\frac{[toluene]}{[benzene]_{t=0}}\right) - \ln\left(\frac{[toluene]}{[benzene]}\right)\right]$$

où $k_{toluène}$ et $k_{benzène}$ sont respectivement les constants de vitesse de la réaction du toluène et du benzène avec OH ($k_{toluène} = 5.63\times10^{-12}$ cm$^3$ molecule$^{-1}$ s$^{-1}$ et $k_{benzène} = 1.22\times10^{-12}$ cm$^3$ molecule$^{-1}$ s$^{-1}$ à 298 K (Atkinson et al., 2006). [OH] est la concentration moyenne du radical OH ($2.1\times10^6$ molecule cm$^{-3}$, (Holland et al., 2003; Warneke et al., 2007)). Le ratio d'émission initial de T/B de 1,69 (ppbv ppbv$^{-1}$) provient de la station d'Airparif. La mesure est prise sur le toit du bâtiment principal d'Airparif, à proximité de routes très fréquentées, dans le centre de Paris. (Languille et al., 2020).

La figure 4-6 montre que lorsque le ratio T/B augmente, l'âge photochimique diminue. Par exemple, dans la soirée du 13 mars et tôt le matin du 16 mars, l'âge photochimique est peu élevé avec des valeurs de 1,37 et 1,14 jour, respectivement. Cela suggère que les polluants sont plus « frais » ou que la source de la pollution est relativement proche du site (100~300 km). Pendant la majeure partie de la période d'observation, l'âge photochimique est supérieur à 3 jours, ce qui indique que le transport des masses d'air sur de longues distances pourrait contribuer à la pollution atmosphérique dans cette région (>500 km).

Le ratio m,p-xylène/éthylbenzène (MP/E) pourrait également être utilisé pour évaluer l'âge des parcelles d'air et comme indicateur de l'âge photochimique des COV dans l'atmosphère. Les durées de vie atmosphériques typiques des BTEX en ce qui concerne la réaction avec le radical OH sont de l'ordre de 9 jours (benzène), 2 jours (toluène), 2 jours (éthylbenzène), 20 h (o-xylène), 12 h (m-xylène) et 19 h (p-xylène) (Monod et al., 2001). Les xylènes sont plus réactifs vis-à-vis du radical OH que l'éthylbenzène, de sorte que le faible ratio MP/E pourrait être utilisé comme une indication d'une parcelle d'air âgée. Des ratios MP/E relativement constants allant de 2,8 à 4,6 avec une valeur moyenne de 3,5 due aux émissions d'échappement à proximité d'un trafic routier ont été précédemment rapportés (Monod et al., 2001). Le ratio MP/E au cours de la période étudiée sont présentés sur la Figure 4-6 et leur moyenne montre une différence assez faible mais notable avant (0,87), pendant (0,72) et après (0,59) le confinement. Les valeurs des trois périodes suggèrent une parcelle d'air plutôt âgée, et la tendance à la baisse est un effet attendu dû à l'augmentation du rayonnement solaire à l'approche du printemps. Pendant et après le confinement, la variation du ratio MP/E atteint sa valeur maximale avant le lever du soleil et son minimum au milieu de l'après-midi (Figure 4-7), en

accord avec ce qui est attendu pour une parcelle d'air vieillie photochimiquement (Rad et al., 2014). En revanche, avant le confinement, cette variation cyclique du ratio MP/E entre le jour et la nuit n'est pas clairement observée, peut-être en raison de différentes sources d'émission durant l'hiver (Figure 4-7). La Figure 4-2 montre que la direction du vent dominant a changé de manière significative après la première période, ce qui est aussi susceptible d'avoir un effet important.

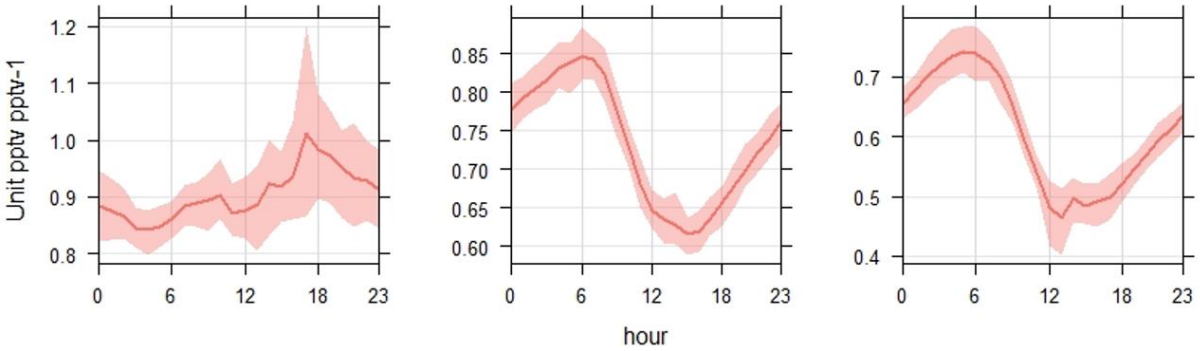


*Figure 4-7 Variations diurnes du ratio MP/E avant (26 février - 16 mars), pendant (17 mars - 10 mai) et après (10 mai au 31 mai) le confinement. Les zones d'ombre représentent les écarts types.*

### 4.3.5 Effets des comportements humains et de la météo

Afin d'évaluer les facteurs qui ont pu influencer la pollution atmosphérique dans la zone étudiée et en se basant sur les concentrations des espèces mesurées (BTEX, $O_3$, NO, $NO_2$, $PM_{10}$, BC), nous avons tenté de les corréler aux activités humaines et à la météo. Pour cela, un épisode supplémentaire a été ajouté par rapport à ceux définis précédemment avec 4 épisodes distincts sur l'ensemble de la période d'investigation définis comme suit :

- avant le confinement (du 26 février au 12 mars)
- à la déclaration du confinement (du 13 mars au 16 mars)
- pendant le confinement (du 17 mars au 10 mai)
- après le confinement (du 11 mai au 31 mai).

La Figure 4-8 montre les coefficients de corrélation entre les BTEX, NO, $NO_2$, $O_3$, $PM_{10}$, BC et la température (T) pour chaque période.

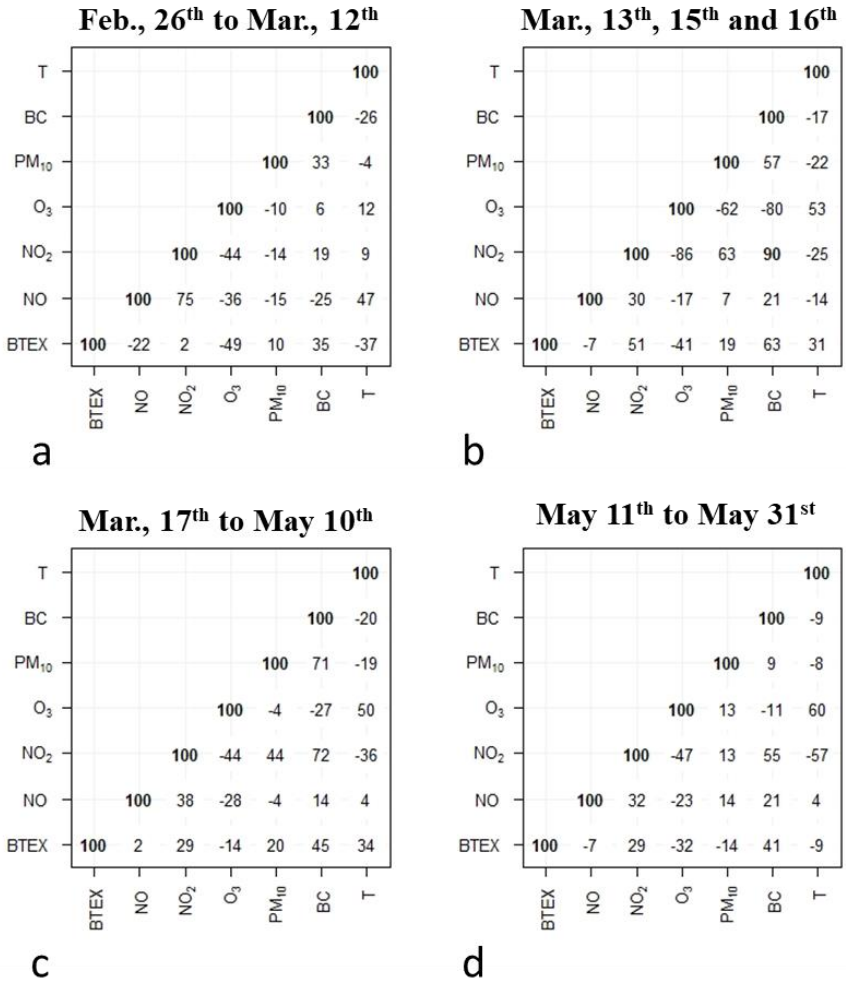


*Figure 4-8 Coefficients de corrélation en pourcentage entre les concentrations de BTEX, NO, $NO_2$, $O_3$, $PM_{10}$, carbone suie (BC) et température (T) pour chaque période (avant, à la déclaration, pendant et après le confinement)*

Les concentrations moyennes de BTEX étaient relativement faibles avant le confinement (Tableau 4-1), avec un rapport de mélange moyen autour de 402 ± 143 pptv. Néanmoins, le 13 mars et du 15 au 16 mars, deux pics de concentration élevés de BTEX ont été détectés, avec environ des valeurs de 820 pptv et 1040 pptv, respectivement. Afin de mieux comprendre les causes possibles et d'identifier les principales sources liées à ces événements particuliers, des coefficients de corrélation ont été calculés en utilisant les données correspondantes, comme le montre la Figure 4-8 b. On peut voir une corrélation positive élevée (r = 0,90) entre le BC et le $NO_2$, mais les BTEX ne sont pas aussi bien corrélés avec l'un ou l'autre (r = 0,51 avec le $NO_2$ et r = 0,63 avec le BC), ce qui suggère qu'il pourrait s'agir d'une autre source que les combustibles et/ou la combustion biomasse (Kirchstetter et al., 2004; Logan, 1983).

Pour approfondir ce propos, le "Fire Information for Resource Management System" (FIRMS) (https://firms.modaps.eosdis.nasa.gov/) a été utilisé. Mais aucun incendie n'a été détecté dans la région centrale du 10 au 16 mars. De même, des températures élevées durant cette période éliminent la probabilité que la combustion du bois pour le chauffage domestique ait représenté une source significative. Donc l'augmentation de la concentration de BTEX au cours de ces épisodes est supposée être davantage liée aux émissions du transport. Cette hypothèse est confortée avec l'annonce faite le 12 mars des mesures officielles à mettre en œuvre pour lutter contre la propagation du COVID-19. Il en est de même pour l'augmentation de la concentration de BTEX des 15 et 16 mars, qui correspondent aux dates de fermeture de tous les lieux publics, entreprises et commerces dits « non essentiels », comme les restaurants, cafés, magasins et lieux de loisirs. Pour vérifier cette hypothèse, les données de Google Community Mobility Reports pour le vendredi 13, le dimanche 15 et le lundi 16 mars ont également été utilisées. À partir de ces données, présentées dans la Figure 4-2, il est possible d'observer une augmentation substantielle de la mobilité des personnes (changement en pourcentage) aux mêmes dates où les concentrations maximales de BTEX ont été observées. On peut donc supposer que la plupart des émissions détectées les 13, 15 et 16 mars étaient fortement liées à l'utilisation locale massive de véhicules de transport public et individuel pour se rendre dans les pharmacies et les épiceries (destinations prises en exemple dans ce travail), ce qui a déclenché cette augmentation inattendue de la concentration de BTEX dans cet environnement périurbain.

Pendant le confinement, la mobilité a diminué de manière drastique, comme le montrent les changements relatifs dans les rapports de mobilité (figure 4-2). Dans le même temps, les

concentrations de NO ont également montré une diminution progressive, qui peut être principalement associée à la réduction des émissions du trafic local. Cependant, les concentrations de BTEX ont montré de multiples épisodes d'augmentation pendant la période de confinement. D'après les coefficients de corrélation présentés dans la Figure 4-8 c, il est possible d'observer que cette augmentation n'est pas corrélée avec la concentration de NO (r = 0,02), qu'elle est faiblement corrélée avec le $NO_2$ (r = 0,29) et qu'elle ne présente qu'une corrélation modérée avec le carbone suie (r = 0,45). En outre, à partir de la Figure 4-2, il est possible d'observer que la direction du vent a changé de façon marquée dans la région, passant du sud-ouest avant le confinement au nord-est pendant le confinement.

Pour envisager un effet possible de ces variables, des graphiques polaires de chaque polluant et de la température en fonction de la direction du vent ont été construits dans la Figure 4-9, où chaque facteur est tracé en fonction de la vitesse et de la direction du vent. La direction dominante du vent venait du nord-est 43,1 % du temps, ce qui était le plus fréquent pendant le confinement. Les autres directions du vent étaient : nord 15%, est 8,7%, sud-est 5,2%, sud 8,1%, sud-ouest 12%, ouest 5,8% et nord-ouest 2%.

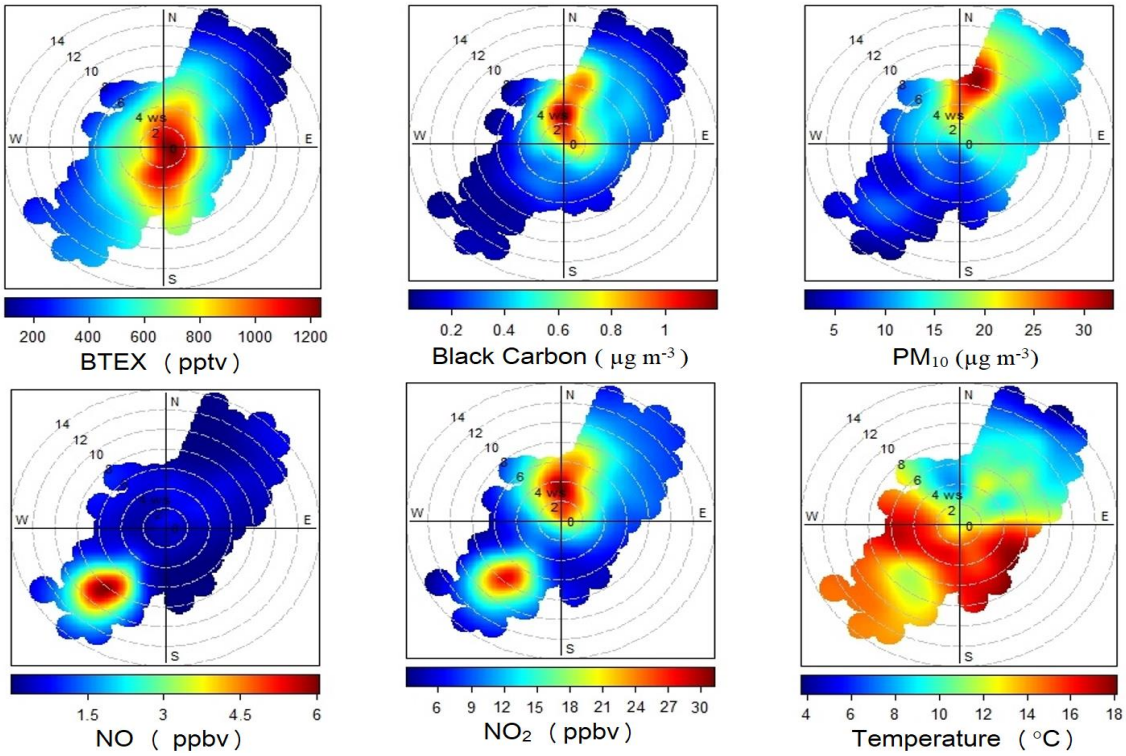


*Figure 4-9 Graphiques polaires des BTEX, NO, $NO_2$, $O_3$, $PM_{10}$, carbone suie (BC) et température (T) pendant le confinement (du 17 mars au 10 mai) ; ws = vitesse du vent (m $s^{-1}$).*

Pour le NO et le $NO_2$, les représentations graphiques polaires montrent clairement que les concentrations maximales ont été observées pour des vents soufflant du sud-ouest. Le sud-

ouest du site est situé près d'un carrefour, d'une station-service et d'une route locale, ce qui indiquerait des sources très locales.

Une autre zone avec une concentration élevée de $NO_2$ a été trouvée dans le nord, ce qui est équivalent pour le BC et les $PM_{10}$. Cela pourrait s'expliquer par le fait que le site est situé au sud d'Orléans (distance de 6 km du centre-ville) et au sud-ouest de Paris (distance de 120 km), et que la principale source de composés organiques volatils en hiver dans la région parisienne est le chauffage au bois (Languille et al., 2020). Par conséquent, l'impact des émissions de la biomasse ou du charbon, en particulier pendant la fermeture, a été clairement mis en évidence sur les concentrations atmosphériques de $NO_2$, de carbone suie et de $PM_{10}$.
En ce qui concerne les BTEX, la probabilité d'observer des concentrations élevées diminue avec la vitesse du vent. Des concentrations plus élevées ont été associées à une vitesse comprise entre 0 et 4 $m.s^{-1}$, des concentrations plus faibles de tous les polluants ont été observées lorsque la vitesse du vent est supérieure à 12 $m.s^{-1}$, intuitivement, ce résultat indique que la vitesse élevée du vent joue un rôle dans le " nettoyage " de l'air au-dessus de la zone du site de mesure.

## 4.4 Conclusion

Les niveaux ambiants et les sources possibles de BTEX atmosphériques pendant la période de confinement (du 17 mars au 10 mai, 2020) à Orléans sont rapportés dans cette étude. La variation de la concentration moyenne de BTEX suggère qu'en plus de leur source, de leurs variations saisonnières et diurnes dans les zones urbaines, elles dépendent aussi fortement des conditions météorologiques et de l'activité photochimique. Les corrélations entre les BTEX suggèrent que les sources étaient plus diverses avant, que pendant et après le confinement. Une des explications pourrait être liée à la météo avec une augmentation des températures, donc à l'arrêt du chauffage, ainsi qu'à un changement de direction du vent. De plus, la présence de faibles valeurs du ratio T/B pendant et après le confinement indique que les BTEX peuvent provenir du transport à longue distance. L'âge photochimique confirme également que les BTEX proviennent de sources éloignées. Les variations du rapport MP/E montrent une contribution des réactions photochimiques. L'analyse de la direction et de la vitesse du vent suggère qu'en plus des sources locales, la transmission à longue distance des BTEX depuis le nord/nord-est a eu une influence significative pendant le confinement. En conclusion, la direction du vent, l'âge des masse d''air, les niveaux de BTEX, les niveaux de NO, et l'activité humaine, suggèrent que la source locale n'est pas la plus importante. Ce qui était prépondérant sur ce site de mesure a donc été l'influence des masses d'air en provenance de Paris et plus généralement du nord d'Orléans.

## 4.5 Annexes

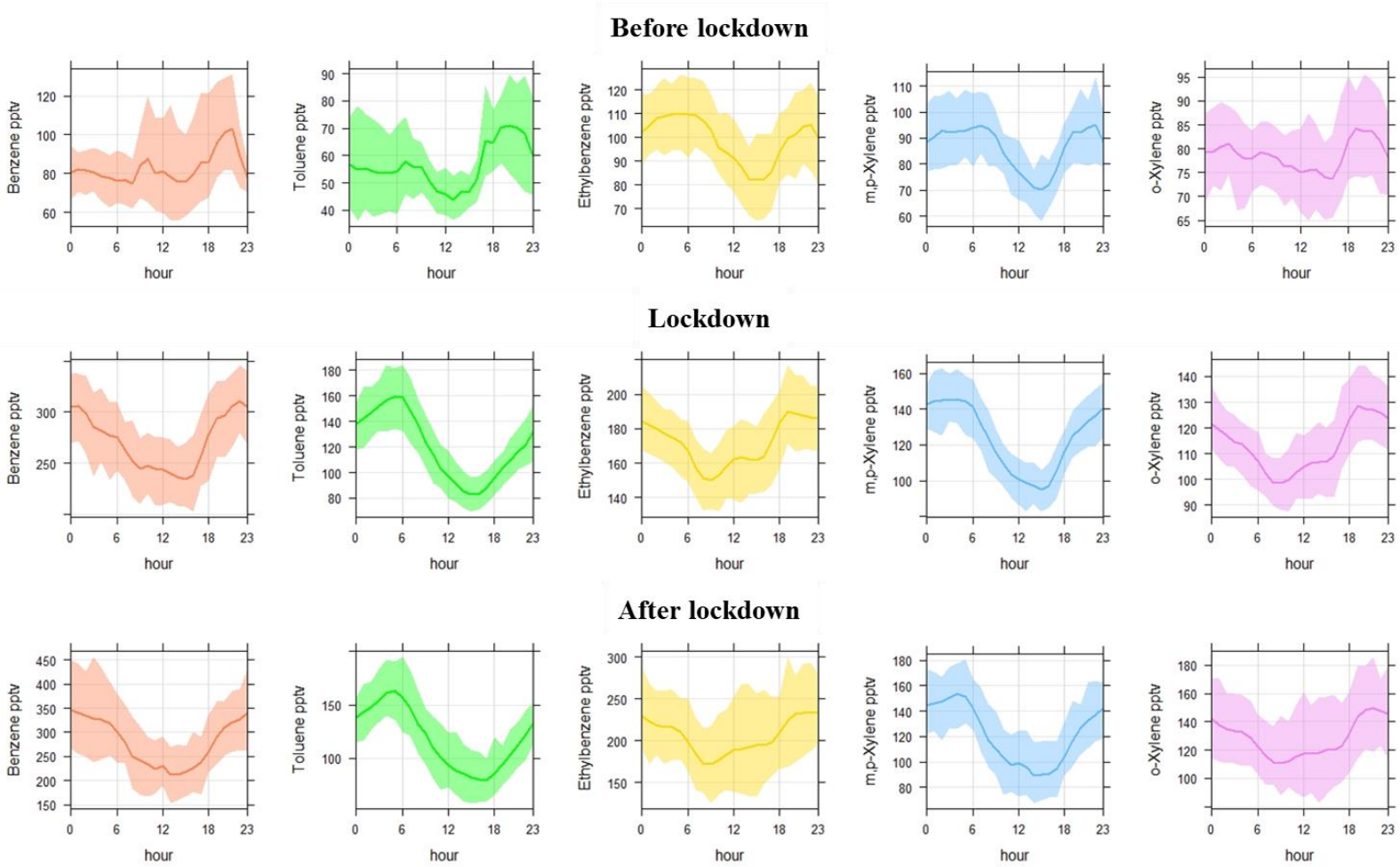


*Figure 4-10 Séries de variations diurnes des rapports de mélange du benzène, du toluène, de l'éthylbenzène, du m,p-xylène et de l'o-xylène avant, pendant et après le confinement. Les zones d'ombre représentent les écarts type*

# 5 Campagne de mesures sur la station de recherche atmosphérique de Michlifen (Maroc)

## 5.1 Introduction

Compte tenu de sa croissance économique (European Parliament. Directorate General for Parliamentary Research Services., 2016), de son déficit infrastructurel dans certains endroits (Güneralp et al., 2017; Lall, 2017) et de l'expansion de sa population ("World Population Prospects," 2017), l'Afrique doit jouer un rôle actif dans la prévention des problèmes environnementaux. Certains polluants, comme les composés organiques volatils (COV), sont nombreux du fait de différents facteurs : combustibles issus de la biomasse pour la cuisine, parc automobile ancien, etc. (Assamoi and Liousse, 2010; Yan et al., 2011). Ils influencent considérablement la chimie de la troposphère, car ils peuvent jouer un rôle important dans la formation de l'ozone troposphérique, la production de nitrate de peroxyacétyle, d'aldéhydes et d'aérosols organiques secondaires par le biais de cycles photochimiques complexes (Sillman, 1999). La plupart des COV ont également un impact direct sur la qualité de l'air et la santé humaine, comme les isomères du benzène, du toluène, de l'éthylbenzène et du xylène (BTEX), qui ont des effets néfastes avérés sur l'organisme, comme l'irritation du nez et de la gorge, l'asthme et la leucémie, jusqu'à causer la mort (Lee, et al., 2002.; Liu et al., 2009; Mehlman, 1990). Par conséquent, anticiper le changement climatique et la détérioration de la qualité de l'air par une politique de prévention et d'adaptation est essentiel, mais les choix doivent être faits sur la base de connaissances scientifiques solides. Les modèles de prévision du climat et de la qualité de l'air doivent être validés à partir d'observations. Le Maroc, à l'instar de la plupart des pays africains, dispose actuellement de très peu de sites d'observations de la composition chimique de l'atmosphère et de son évolution.

C'est dans cette optique qu'a été réalisée la station de recherche atmosphérique ATLAS-MOHAMMED V (https ://atlasm5.org/). Elle est située à Michlifen à environ 19 km (33.406152° N, -5.103319° W) au sud du centre-ville d'Ifrane dans la région de Fès-Meknès (Figure 5-1). Son altitude est d'environ 2000 mètres au-dessus du niveau de la mer, dans une zone éloignée de l'activité humaine, ce qui en fait un lieu idéal pour suivre les tendances à long terme des changements de composition de l'atmosphère, de la pollution atmosphérique et des variables climatiques. Cette station d'observation est gérée conjointement par l'Université Mohammed V (UM5) de Rabat, le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS-ICARE, Orléans) et l'Université d'Orléans et a été portée initialement par le projet européen

« MARSU » (https ://marsu-h2020.org/). Les espèces et paramètres mesurés en continu sont les suivants : $NO_x$, $O_3$, les gaz à effet de serre, $CO_2$, $CH_4$, et $H_2O$, les conditions météorologiques et l'irradiation UV. Dans le cadre de ce même projet, une importante campagne de mesure multi-sites a eu lieu pendant la période du 24 septembre au 14 octobre 2019 avec un site à Michlifen, un autre dans le « Parc de L'Amérique Latine » du centre-ville de Fès et le troisième situé à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, au sud-est de la ville de Fès. En plus d'ICARE, les laboratoires impliqués étaient le LPC2E (CNRS-Université d'Orléans), IRCELYON (CNRS-Université de Lyon), le Max Plank Institute (Mainz, Allemagne), TROPOS (Leipzig, Allemagne) ainsi que les universités marocaines Mohammed V de Rabat et Fès Sidi-Mohamed Ben Abdellah.

Le travail présenté ici a consisté dans la mesure de COV atmosphériques (dont les hydrocarbures non méthaniques, les composés organiques volatils oxygénés et les composés organiques volatils biogènes) sur le site d'observation de Michlifen. Les objectifs de cette étude étaient (1) d'évaluer les niveaux de pollution, la réactivité et les caractéristiques des variations des COV atmosphériques ; (2) d'identifier les principales sources de COV mesurés ; (3) d'explorer les contributions des différentes sources de COV à la formation de l'ozone photochimique.

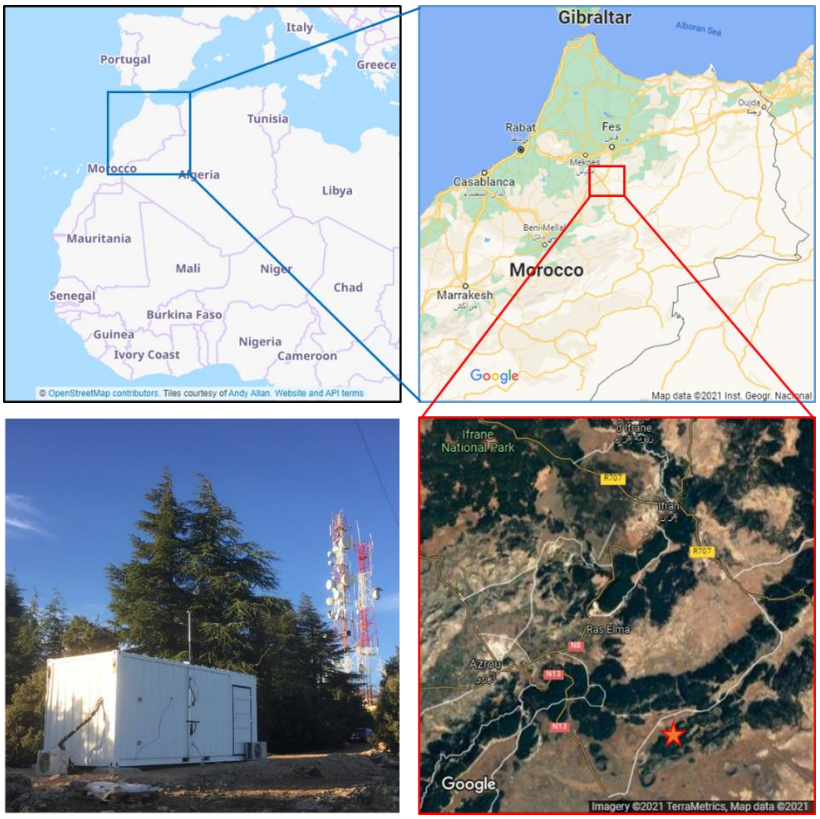


*Figure 5-1 Localisation et photo du site d'observation de Michlifen au Maroc.*

## 5.2 Partie expérimentale

### 5.2.1 Mesures des COV

Un système automatisé de chromatographie en phase gazeuse sur site (airmoSCAN XPERT, Chromatotec®) a été utilisé pour les mesures in situ des COV (Figure 5-2 a). Une description détaillée de cet instrument a été donnée au Chapitre II.2.1. Le système utilise deux colonnes de séparation différentes et trois détecteurs (deux détecteurs à ionisation de flamme et un spectromètre de masse quadripolaire) pour mesurer les COV avec une résolution temporelle de 40 minutes. L'air ambiant a été échantillonné avec un débit de 40-45 ml/min en 30 minutes. Le volume de l'échantillon d'air est d'environ 1200 ml. Ensuite, le piège froid a été chauffé à 380°C en 240 secondes avec un gaz porteur à 3 à 4 ml/min. Les COV ont été désorbés thermiquement et injectés dans des colonnes capillaires (colonne analytique C2-C6 : Plot $Al_2O_3/Na_2SO_4$, épaisseur du film : 10 µm, id : 0,53 mm, longueur : 25 m et C6-C16 : Colonne analytique : MXT 30 CE, épaisseur du film : 1 µm, id : 0,28 mm, longueur : 30 m) pour la séparation avant détection. Le programme de température de la colonne capillaire utilisée est indiqué dans la Figure 2-10.

La réponse de l'instrument GC-FID a été corrigée avec un système d'étalonnage régulier qui utilise un tube de perméation interne avec quatre composés standards (benzène, n-butane, n-décane et n-hexane). L'étalonnage automatique avait lieu toutes les 12 h. Les limites de détection des différentes espèces de COV sont indiquées dans le Tableau 5-1, présenté dans la partie « Résultats et discussion »

### 5.2.2 Mesures des COVO

L'échantillonnage et l'analyse des COVO étaient principalement basés sur la méthode TO-11A de l'U.S. Environmental Protection Agency (https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-11/documents/to-11ar.pdf). Les COVO ont été recueillis dans des cartouches de gel de silice recouvertes de 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) (Sep-Pak, Waters) par un dispositif d'échantillonnage automatique (Figure 5-2 b). Pendant la mesure, le débit et la durée d'échantillonnage étaient respectivement de 1,0 L/min et de 4 heures. En outre, une cartouche par jour a été testée pour le bruit de fond dans les mêmes conditions d'échantillonnage. Ainsi, 189 cartouches ont été collectées au cours de la campagne complète. Toutes les cartouches ont été bouchées, placées dans des sacs à l'abri de la lumière et fermés hermétiquement puis conservées dans un réfrigérateur à moins de 4 °C avant l'analyse. Ceci afin d'éviter toute contamination ou désorption possible. Les échantillons ont été transportés dans une glacière

isotherme réfrigérée puis analysés dans notre laboratoire (ICARE-CNRS, Orléans), Les cartouches ont été éluées par 5 ml d'acétonitrile (ACN) et 1 ml de cette solution a été utilisé pour l'analyse. Un système de chromatographie liquide à ultra-haute performance (UHPLC) (SHIMADZU LCMS-2020 SQ) avec une colonne Shim-pack XR-ODSII (2.0mmi.d.x50mm) à 40°C a été utilisé pour analyser les COVO. Le programme du gradient d'élution était le suivant : changements de 40-50% d'ACN (acétonitrile) et 60-50% d'eau ultrapure pendant 160 secondes, puis changements de 50-80% d'ACN et 50-20% d'eau ultrapure entre 161-288 secondes. La teneur en ACN est maintenue à 80% jusqu'à 312 secondes et ensuite restaurée à 40% à 324 secondes. Enfin, 40% d'ACN et 60% d'eau ultrapure ont été maintenus entre 325-360 secondes. Le débit était de 1.0 ml/min et les volumes d'injection étaient de 1 µL. Ce système a tout d'abord été calibré à l'aide de 6 solutions standards (Carbonyl-DNPH Mix 1, SIGMA-ALDRICH) aux concentrations de : 0,8 µg/L, 8 µg/L, 200 µg/L, 400 µg/L, 600 µg/L et 800 µg/L pour chacun des composés suivants : acétaldéhyde, acétone, acroléine, propionaldéhyde, crotonaldéhyde, méthacrylaldéhyde, butanone, butyraldéhyde, benzaldéhyde, pentanal, m-tolualdéhyde, hexanal, ainsi qu'avec du formaldéhyde dont la concentration était doublée (1,6 µg/L, 16 µg/L, 400 µg/L, 800 µg/L, 1200 µg/L et 1600 µg/L). Les coefficients de corrélation étaient supérieurs à 0,997 pour tous les étalons. Les spectres de pics de l'UHPLC-MS ont été vérifiés et intégrés. Les concentrations atmosphériques finales de COVO obtenues ont été calculées à partir des résultats de l'UHPLC-MS et du volume d'air cumulé (calculé à partir de la durée et du débit d'échantillonnage).

### 5.2.3 Mesures des NOx, $O_3$, CO et de la carbone suie

Les concentrations d'$O_3$, de $NO_x$ (NO et $NO_2$), de CO et de carbone suie (BC) ont aussi été mesurées sur le même site. Un aethalomètre (modèle AE33, Magee Scientific) a été utilisé pour mesurer le carbone suie en continu à intervalles d'une minute. Le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote ($NO_2$) ont été suivis par un moniteur TOPAZE 32M et l'ozone ($O_3$) par l'analyseur d'ozone ENVEA E-SERIES O342e.

En outre, un spectromètre d'absorption infrarouge appelé SPIRIT (SPectromètre Infra-Rouge In situ Toute altitude) développé par le CNRS-LPC2E à Orléans a été utilisé pour les mesures de CO, $CH_4$ et $NO_2$. Une description détaillée de cet instrument représenté sur la figure 5-2c a été donnée par (Catoire et al., 2017). Brièvement, il s'agit d'un spectromètre d'absorption infrarouge compact avec trois lasers à cascade quantique fonctionnant automatiquement pour mesurer au moins trois gaz à l'état de traces.

La plupart des traitements de données et des figures ont été réalisés à l'aide du langage R (R Core Team, 2018) et notamment du module Openair, conçu par (Carslaw, 2012).

*Figure 5-2 a), airmoSCAN XPERT, Chromatotec® ; b), dispositif d'échantillonnage des COVO ; c), spectromètre Infra-Rouge In situ Toute altitude (SPIRIT)*

## 5.3 Résultats et discussion

### 5.3.1 Présentation des données

L'instrumentation a été installée sur le site de Michlifen dès le 16 septembre. Néanmoins jusqu'au 23 septembre, les données n'étaient pas exploitables du fait d'incidents techniques comme des coupures de courant nécessitant la réinitialisation des différents instruments. La période de mesure effective est donc datée du 24 septembre au 14 octobre. Durant cette période, 634 échantillons du système AirmoVOC et 142 cartouches de prélèvement des COVO ont été analysés.

Les résultats statistiques des concentrations des 59 COV détectés dans cette étude sont résumés dans le Tableau 5-1. Ces COV ont été classés en trois catégories principales : les COV biogéniques (COVB), anthropiques et oxygénés (COVO) (6, 40 et 13 espèces ciblées, respectivement). L'isoprène et cinq monoterpènes (α-pinène, camphène, β-pinène, 3-carène et limonène) ont été classés dans les COV biologiques, tandis que les autres hydrocarbures (alcanes, alcènes, alcynes et composés aromatiques) ont été inclus dans les COV anthropiques, car leurs émissions sont surtout liées aux activités humaines. Les COV oxygénés ont été présentés séparément, car ces composés proviennent à la fois de sources biogéniques et anthropiques (primaires et secondaires). Les COV oxygénés sont les plus abondants, représentant 49,3 % de la concentration totale des COV de cette étude. Le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'hexanal et l'acétone étaient les quatre COVO les plus importants, représentant 91,5 % des concentrations totales de COVO. Les COV anthropiques ont également contribué de manière significative (44,3 %) à la concentration totale de COV et étaient principalement constitués de toluène et de benzène (qui représentaient respectivement 14 % et 6,5 % de la concentration cumulée des COV anthropiques) ainsi que de n-butane (8,2 %). Les COV biogéniques ont peu contribué à la concentration totale de COV (6,4 %). Ils étaient principalement composés d'isoprène, d'α-pinène et de limonène (contributions de 52 %, 22 % et 13 % à la concentration en COVB, respectivement). Mais il est possible que certains d'entre eux n'aient pas été identifiés lors de la campagne.

La figure 5-4 illustre les variations temporelles des COV anthropiques (NMHC), des COVO, des COVB, du CO, de l'$O_3$ et des $NO_x$ pendant la période de mesure. La concentration totale de NMHC en journée est inférieure à celle de la nuit, ce qui est principalement dû à l'effet de la couche limite atmosphérique et à la consommation de NMHC par des réactions photochimiques. La concentration de COVB contribue beaucoup pendant le jour et très peu pendant la nuit. Cela peut s'expliquer par le fait que les émissions d'origine végétale sont

fortement influencées par le rayonnement solaire. Plus le rayonnement est fort, plus les émissions végétales sont grandes, et il n'y a donc presque pas d'émissions pendant la nuit. Les concentrations de NO et de $NO_2$ étaient toujours inférieures à 2 ppbv et à 1 ppbv, respectivement, sauf dans un nombre limité de cas où la concentration de $NO_2$ était supérieure à 3 ppbv (pour une durée généralement très courte d'environ 3 minutes) ; ce qui a été attribué à l'émission locale de la voiture que nous utilisions pour nous rendre à la station.

On peut observer que certains COV varient de manière régulière. Comme le montre la Figure 5-3, l'isoprène présente une augmentation de sa concentration pendant la journée, ce qui montre sa forte association avec l'intensité lumineuse. Le n-butane présente un pic entre le soir et vers minuit, très probablement dû à l'utilisation de gaz liquide pour la préparation des repas. En effet, le site qui abrite aussi une antenne télévision est un site surveillé avec un gardien qui y vit avec sa femme et un enfant. Le benzène, le toluène et l'hexanal présentent des variations régulières, qui sont liées très probablement aux variations diurnes de la couche limite atmosphérique et aux réactions photochimiques. Cependant, certains COV ne présentent pas de variations régulières significatives, ce qui indique que les facteurs d'influence sont plus variés et qu'il est nécessaire de les analyser plus précisément, par exemple à l'aide de modèles.

*Figure 5-3 Séries temporelles des concentrations horaires moyennes de n-butane, d'isoprène, de benzène, de toluène, d'acétone et d'hexanal.*

*Tableau 5-1 Concentrations des 59 COV détectés dans cette étude.*

| VOCs (n=634) | Mean (ppbV) | Mean (µg m$^{-3}$) | S.D. | Median | Max | MDL | | Mean (ppbV) | Mean (µg m$^{-3}$) | S.D. | Median | Max | MDL |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| NMHC Alcane | | | | | | | NMHC sauf Alcane | | | | | | |
| n-butane | 0.918 | 1.761 | 0.723 | 0.710 | 4.310 | 0.0245 | ethene | 0.345 | 0.320 | 0.048 | 0.330 | 0.530 | 0.0559 |
| cyclopentane | 0.204 | 0.472 | 0.051 | 0.200 | 0.400 | 0.0203 | cis-2-pentene | 0.165 | 0.381 | 0.075 | 0.150 | 0.590 | 0.0199 |
| ethane | 0.626 | 0.622 | 0.224 | 0.610 | 1.630 | 0.0498 | propene | 0.566 | 0.787 | 0.177 | 0.510 | 1.290 | 0.0373 |
| isobutane | 0.322 | 0.618 | 0.208 | 0.260 | 1.190 | 0.0245 | acetylene | 0.438 | 0.377 | 0.111 | 0.420 | 0.930 | 0.0443 |
| n-pentane | 0.137 | 0.327 | 0.031 | 0.130 | 0.240 | 0.0198 | benzene | 0.723 | 1.863 | 0.670 | 0.590 | 7.900 | 0.0053 |
| propane | 0.193 | 0.281 | 0.160 | 0.145 | 1.240 | 0.0339 | m-diethyl benzene | 0.030 | 0.134 | 0.009 | 0.030 | 0.050 | 0.0037 |
| n-hexane | 0.151 | 0.429 | 0.100 | 0.120 | 0.580 | 0.0165 | p-diethyl benzene | 0.026 | 0.114 | 0.013 | 0.020 | 0.140 | 0.0039 |
| cyclohexane | 0.613 | 1.703 | 0.277 | 0.610 | 1.690 | 0.0542 | ethyl benzene | 0.034 | 0.118 | 0.016 | 0.030 | 0.100 | 0.0043 |
| 2.2-dimethylbutane | 0.030 | 0.084 | 0.017 | 0.030 | 0.130 | 0.0119 | m-ethyl toluene | 0.025 | 0.101 | 0.015 | 0.020 | 0.110 | 0.0038 |
| n-decane | 0.293 | 1.376 | 0.128 | 0.290 | 0.650 | 0.0073 | o-ethyl toluene | 0.057 | 0.224 | 0.026 | 0.050 | 0.150 | 0.0038 |
| 2.3-dimethylpentane | 0.241 | 0.796 | 0.120 | 0.240 | 0.630 | 0.0045 | p-ethyl toluene | 0.065 | 0.257 | 0.169 | 0.030 | 1.530 | 0.0038 |
| n-dodecane | 0.117 | 0.660 | 0.036 | 0.120 | 0.200 | 0.0075 | styrene | 0.269 | 0.924 | 0.110 | 0.290 | 0.470 | 0.0044 |
| n-heptane | 0.098 | 0.324 | 0.045 | 0.090 | 0.260 | 0.0046 | toluene | 1.573 | 4.784 | 0.710 | 1.530 | 3.170 | 0.0047 |
| methylcyclohexane | 0.147 | 0.477 | 0.069 | 0.129 | 0.350 | 0.0046 | 1.2.3-trimethyl benzene | 0.478 | 1.897 | 0.135 | 0.470 | 0.880 | 0.004 |
| 2-methylhexane | 0.172 | 0.570 | 0.051 | 0.165 | 0.359 | 0.0046 | 1.2.4-trimethyl benzene | 0.615 | 2.440 | 0.154 | 0.590 | 1.230 | 0.004 |
| 3-methylhexane | 0.497 | 1.643 | 0.192 | 0.490 | 0.910 | 0.0046 | 1.3.5-trimethyl benzene | 0.269 | 1.067 | 0.167 | 0.220 | 1.180 | 0.0039 |
| n-octane | 0.067 | 0.251 | 0.039 | 0.060 | 0.580 | 0.0041 | o-xylene | 0.329 | 1.153 | 0.117 | 0.350 | 0.500 | 0.0043 |
| n-undecane | 0.023 | 0.116 | 0.010 | 0.021 | 0.051 | 0.0028 | m.p-xylene | 0.134 | 0.468 | 0.139 | 0.130 | 2.500 | 0.0043 |
| n-tridecane | 0.117 | 0.710 | 0.033 | 0.110 | 0.220 | 0.0032 | Oxygenated VOCs | | | | | | |
| n-tetradecane | 0.037 | 0.240 | 0.010 | 0.030 | 0.100 | 0.0021 | formaldehyde | 5.719 | 5.670 | 1.420 | 5.548 | 10.050 | 0.0092 |
| n-pentadecane | 0.023 | 0.163 | 0.008 | 0.020 | 0.050 | 0.0019 | acetaldehyde | 1.173 | 1.706 | 0.294 | 1.125 | 2.096 | 0.0098 |
| n-hexadecane | 0.020 | 0.152 | 0.010 | 0.020 | 0.170 | 0.0018 | propionaldehyde | 0.188 | 0.360 | 0.092 | 0.195 | 0.417 | 0.0216 |
| Biogenic VOCs | | | | | | | methyl ethyl ketone | 0.144 | 0.342 | 0.147 | 0.087 | 0.754 | 0.0106 |
| isoprene | 0.836 | 1.880 | 0.971 | 0.545 | 8.420 | 0.0209 | butanal | 0.126 | 0.299 | 0.051 | 0.115 | 0.350 | 0.0313 |
| α-pinene | 0.356 | 1.602 | 0.096 | 0.350 | 0.980 | 0.003 | benzaldehyde | 0.119 | 0.415 | 0.022 | 0.116 | 0.194 | 0.0107 |
| Camphene | 0.121 | 0.543 | 0.106 | 0.070 | 0.430 | 0.0044 | valeraldehyde | 0.053 | 0.150 | 0.043 | 0.042 | 0.303 | 0.0114 |
| β-pinene | 0.063 | 0.283 | 0.089 | 0.040 | 0.830 | 0.003 | tolualdehyde | 0.114 | 0.452 | 0.030 | 0.112 | 0.205 | 0.0115 |
| 3-carene | 0.019 | 0.084 | 0.003 | 0.019 | 0.028 | 0.003 | ethanol | 0.201 | 0.306 | 0.268 | 0.150 | 2.840 | 0.0219 |
| limonene | 0.221 | 0.994 | 0.179 | 0.200 | 3.330 | 0.003 | acetone | 2.868 | 5.499 | 1.009 | 2.762 | 5.964 | 0.0163 |
| | | | | | | | methylvinyl ketone | 0.350 | 0.811 | 0.169 | 0.330 | 0.960 | 0.0536 |
| unit for S.D. / Median / Max / MDL : ppbV | | | | | | | 2-pentanone | 0.047 | 0.135 | 0.013 | 0.045 | 0.088 | 0.015 |
| | | | | | | | hexanal | 1.346 | 4.450 | 0.387 | 1.290 | 2.180 | 0.0054 |

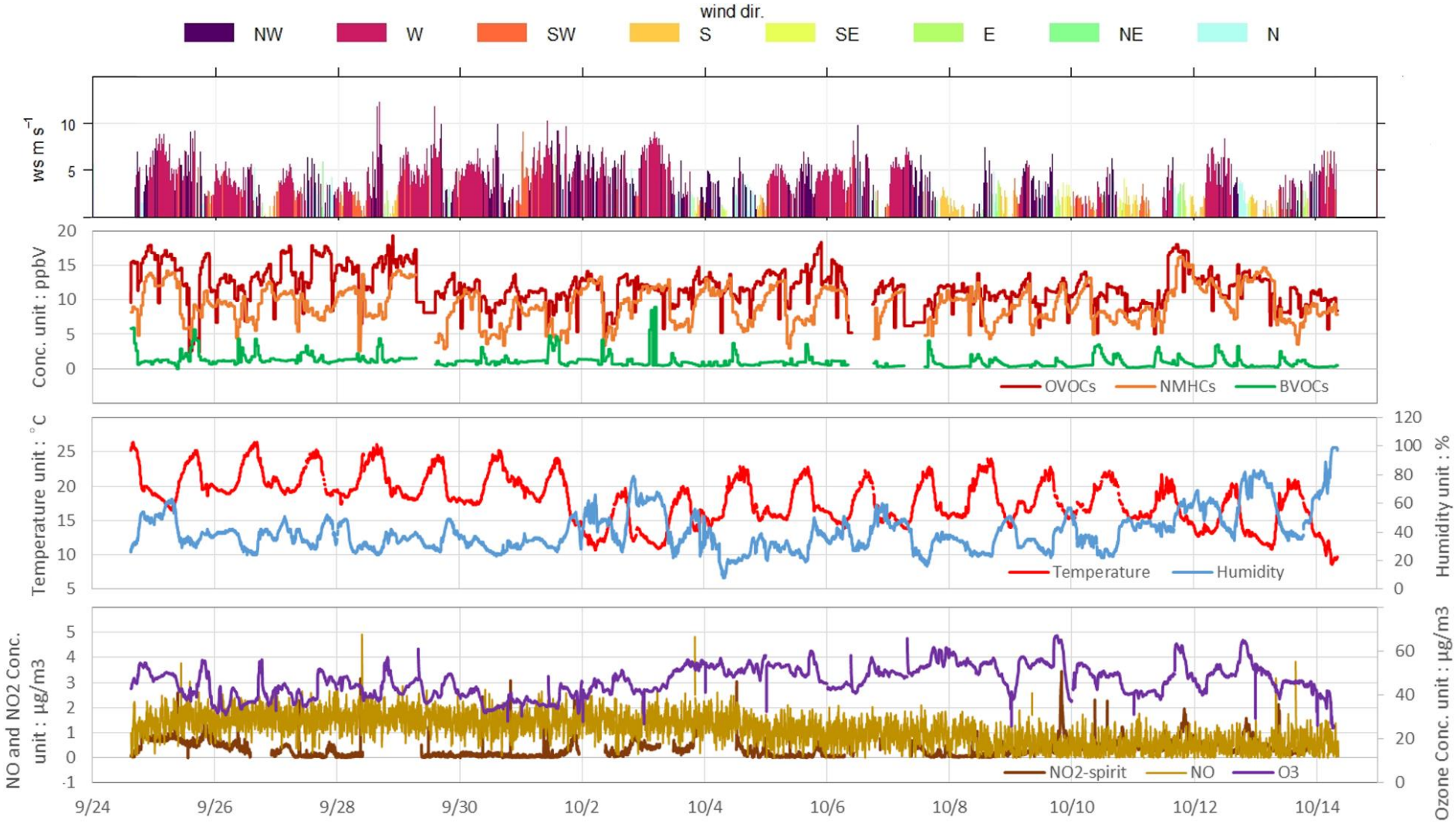


*Figure 5-4 Séries temporelles des concentrations moyennes de COV (ppbv), de NO (µg/m³), de $NO_2$ (µg/m³), d'ozone (µg/m³), d'humidité relative (%) et de la température (°C) pendant la période étudiée, avec les paramètres météorologiques (vitesse du vent en m/s, direction du vent selon un code couleur).*

### 5.3.2 Comparaison avec d'autres villes d'Afrique

Parmi les articles connus sur les COV ambiants africains, les BTEX sont les plus étudiés (Jaars et al., 2018; Kerbachi et al., 2006). Les concentrations atmosphériques de BTEX dans plusieurs villes africaines sont comparées à celles mesurées lors de cette étude à Michlifen (Tableau 5-2). La concentration reportée de n-butane (1,76 µg/m³) est relativement élevée (l'espèce de NMHC la plus élevée à l'exception du toluène), cette situation est similaire à celles rencontrées dans d'autres régions d'Afrique. À l'exception de l'hexanal, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone sont les trois espèces les plus contributives parmi les COVO dans notre étude. Cette situation est similaire à des données de fond observées dans des stations dans d'autres parties du monde, comme la Chine (Ma et al., 2019; Wang et al., 2020). Concernant plus spécifiquement la concentration d'acétone (5,5 µg/m³), elle est, comme on peut s'y attendre, inférieure à la concentration moyenne actuellement connue en Afrique (7 µg/m³).

En Afrique, les concentrations ambiantes de CO dans les zones urbaines (gamme : 0,1-57 mg/m³, médiane : 23 mg/m³) sont logiquement plus élevées que celles présentes dans les zones rurales (gamme : 0,1-33 mg/m³, médiane : 0,2 mg/m³) (Agbo et al., 2020). Certains articles décrivent l'impact de la circulation automobile sur la concentration ambiante de CO dans les villes (Lawin et al., 2016; Ukpebor et al., 2010). La cuisson et d'autres formes de combustion dans les résidences sont une source importante de concentration domestique de CO (de la Sota et al., 2018; Klasen et al., 2015; Oguntoke et al., 2013). Par ailleurs, un seul article mentionne des concentrations de CO sur une station de fond en Afrique du Sud, comprises entre 108 et 165 µg/m³ (Aurela et al., 2016). Les résultats de cette mesure sont un peu plus faibles que ceux de l'Afrique du Sud (Tableau 5-3).

L'ozone troposphérique est un polluant secondaire formé par des réactions photochimiques complexes suite aux émissions de gaz précurseurs tels que les $NO_x$ et les COVNM (Guerreiro et al., 2014). En Afrique du Sud, la fourchette de concentration moyenne annuelle d'$O_3$ se situe entre 57 et 71 µg/m³ reportée sur le site de fond de Botsalano (Aurela et al., 2016).

*Tableau 5-2 Comparaison des concentrations de BTEX avec des valeurs de la littérature.*

| Country | Town/City | Site Category | Sampling date/year | Benzene (µg/m³) | | Toluene (µg/m³) | | Ethyl benzene (µg/m³) | | M+P-Xylene (µg/m³) | | O-Xylene (µg/m³) | | Author(s) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | mean | S.D. | mean | S.D. | mean | S.D. | mean | S.D. | mean | S.D. | |
| Morocco | Michlifen | Mountain | Sep,24 to Oct, 14. 2019 | 1.86 | 1.73 | 4.78 | 2.16 | 0.12 | 0.06 | 0.47 | 0.49 | 1.15 | 0.41 | present study |
| Algeria | Bachdjerrah | Urban background | March 15 to May 15, 2009 | 1.10 | na | 10.30 | na | 2.00 | na | 4.90 | na | 4.00 | na | (Kerchich & Kerbachi, 2012) |
| | El-Harrach | | | 4.20 | na | 9.10 | na | 3.00 | na | 7.20 | na | 2.20 | na | |
| | Cherarba | | | 2.20 | na | 3.50 | na | na | na | na | na | na | na | |
| Algeria | Reghaia | Suburb | August, 1998 | 6.50 | 0.90 | 13.70 | 2.60 | 0.80 | 0.50 | 4.40 | 2.80 | nd | nd | (Kerbachi et al., 2006) |
| Burkina Faso | Ouagadougou | Suburban backgroung | April 08 to May 12, 2010 | 2.90 | na | 8.40 | na | na | na | na | na | na | na | Lindén et al., 2012) |
| | | Rural background | April 08 to May 12, 2010 | 1.50 | na | 5.00 | na | na | na | na | na | na | na | |
| Egypt | Kaha, Cairo | Background | Feb 22 to Mar 4 1999 | 25.54 | 3.19 | 71.55 | 11.30 | 8.68 | 0.00 | 34.72 | 8.68 | 13.02 | 4.34 | (Abu-Allaban et al., 2009) |
| | | Background | Oct 27 to Nov 26 1999 | 38.31 | 19.16 | 60.26 | 41.43 | 13.02 | 8.68 | 39.06 | 26.04 | 13.02 | 8.68 | |
| Egypt | Kafr El-Akram, Menofiya | Background | August, 2004 | 5.81 | 2.61 | 7.48 | 4.13 | 2.51 | 1.38 | 4.11 | 2.39 | 2.40 | 1.45 | (Khoder, 2007) |
| Mauritania | Oualata | Combined | Nov 8 to 17, 1999 | 0.33 | na | 0.11 | na | na | na | na | na | na | na | (Yassaa et al., 2011) |
| Morocco | Tangier | Moghogha area | Oct, 2007 | 31.10 | na | 45.10 | na | 15.90 | na | 35.60 | na | 13.90 | na | (Zouir et al., 2009) |
| | | Urban area | Oct, 2007 | 17.40 | na | 29.10 | na | 14.60 | na | 24.20 | na | 10.70 | na | |
| | | Aouama urban area | Oct, 2007 | <2 | na | 23.40 | na | 11.10 | na | 21.80 | na | 14.00 | na | |
| South Africa | Welgegund | Background | Feb. 2011 to Feb. 2012 | 0.93 | na | 3.35 | na | 1.48 | na | 3.34 | na | 1.30 | na | (Jaars et al., 2018) |
| | | | Dec. 2013 to Feb. 2015 | 0.35 | na | 32.35 | na | 8.85 | na | 25.17 | na | 7.90 | na | |
| South africa | Amersfort | Bakcground | August, 2007 to July 2008 | 1.92 | 2.23 | 2.26 | 3.01 | 0.43 | 0.17 | 0.43 | 0.22 | 0.43 | 0.04 | (Lourens et al., 2011) |
| | Balfour | Combined | | 1.60 | 0.64 | 2.26 | 4.90 | 0.43 | 0.17 | 0.43 | 0.17 | 0.43 | 0.04 | |
| | Carolina | Bacground | | 0.96 | 0.64 | 1.88 | 3.01 | 0.43 | 0.30 | 0.43 | 0.30 | 0.43 | 0.39 | |
| | Delmas | Combined | | 3.83 | 1.28 | 7.53 | 3.39 | 1.30 | 0.43 | 2.17 | 1.30 | 0.87 | 0.43 | |
| | Ermelo | Combined | | 1.60 | 0.64 | 3.01 | 1.88 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.22 | |
| | Standerton | Combined | | 3.51 | 0.32 | 3.01 | 1.88 | 0.87 | 0.43 | 1.30 | 0.43 | 0.43 | 0.35 | |

*Tableau 5-3 Comparaison des concentrations de fond de CO, $NO_2$ et $O_3$ dans des stations de mesures équivalentes à celle de Michlifen (Maroc).*

| Country | Town/City | Activity | Sampling Date/Year | CO (µg/m³) | | $NO_2$ (µg/m³) | | $O_3$ (µg/m³) | | Reference |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Mean | S.D. | Mean | S.D. | Mean | S.D. | |
| Morocco | Michlifen | Background | Sep, 24 to Oct, 14. 2019 | 94.71 | 16.39 | 0.53 | 0.47 | 73.72 | 11.02 | present study |
| Benin | Djougou | Wet savanna | 1998 to 2007 | na | na | 2.26 | 0.19 | 27.47 | 5.49 | (Adon et al., 2010) |
| Cameroon | Zoetele | Forest | | na | na | 1.69 | 0.38 | 9.42 | 1.96 | |
| Congo | Bomassa | Forest | | na | na | 2.63 | 0.75 | 7.85 | 0.78 | |
| Côte d'Ivoire | Lamto | Wet savanna | | na | na | 1.88 | 0.56 | 21.38 | 3.53 | |
| Mali | Katibougou | Dry savanna | | na | na | 3.57 | 0.56 | 24.72 | 4.32 | |
| Mali | Agoufou | Dry savanna | | na | na | 3.38 | 0.75 | 23.94 | 5.10 | |
| South Africa | Amersfoort | Farm | | na | na | 4.70 | 1.88 | 52.97 | 16.28 | |
| | Louis Trichardt | Farm | | na | na | 1.32 | 0.75 | 68.67 | 16.87 | |
| | Cape Point | Coastal | | na | na | 2.26 | 1.13 | 52.97 | 14.32 | |
| Niger | Banizoumbou | Dry savanna | | na | na | 4.51 | 0.75 | 23.35 | 4.51 | |
| Namibia | Okaukuejo | Savanna | 1995 to 2005 | na | na | 0.64 | na | 45.12 | na | (Martins et al., 2007) |
| South Africa | Botsalano | Background | 9 - 15 Oct. 2007 (spring) | 164.86 | na | 5.08 | na | 70.63 | na | (Aurela et al., 2016) |
| | | | 30 Jan.- 5 Feb. 2008 (summer) | 107.62 | na | 3.65 | na | 70.63 | na | |
| Tanzania | Dar es Salaam | Coastal | Dry season, 2005 - 2007 | na | na | 10.80 | 2.00 | 27.00 | 5.00 | (Mmari et al., 2013) |
| | | | Wet season, 2005 - 2007 | na | na | 9.20 | 4.90 | 35.00 | 4.00 | |
| | | Semi urban | Dry season, 2005 - 2007 | na | na | 13.40 | 5.90 | 27.00 | 4.00 | |
| | | | Wet season, 2005 - 2007 | na | na | 10.50 | 3.00 | 20.00 | 7.00 | |
| | | rural | Dry season, 2005 - 2007 | na | na | 5.00 | 1.50 | 34.00 | 15.00 | |
| | | | Wet season, 2005 - 2007 | na | na | 5.10 | 1.00 | 25.00 | 12.00 | |

### 5.3.3 Identification des sources des COV mesurés à l'aide du modèle Positive Matrix Factorisation (PMF)

Le modèle PMF 5.0 de l'agence de protection environnementale américaine (U.S.-EPA) a été utilisé pour effectuer l'analyse des échantillons en vue de la répartition des sources. Le modèle PMF est un outil d'analyse factorielle multivariée qui décompose une matrice de données d'échantillons spécifiées en deux matrices : les contributions des facteurs (G) et les profils des facteurs (F). Ces profils de facteurs doivent être interprétés par l'utilisateur pour identifier les types de sources qui peuvent contribuer à l'échantillon à l'aide des informations mesurées sur le profil des sources et des inventaires d'émissions ou de rejets (Paatero and Tapper, 1994). Une description plus détaillée a été donnée dans le manuel d'utilisation de (Paatero et al., 2014). Cette méthode peut aider à déterminer l'origine de certaines des sources, mais il faut rester vigilent dans l'interprétation des résultats.

Avant d'être analysées par PMF, les données d'observation chromatographiques doivent être mises en forme. En particulier, lorsqu'il y a des manques de mesures ou lorsque le rapport signal/bruit (S/N) est trop faible. Les incertitudes pour chaque échantillon ou espèce sont calculées à partir de la fraction d'erreur et des limites minimales de détection (LMD) en suivant le manuel d'utilisation. La fraction d'erreur a été choisie comme étant de 10% dans cette étude. Toutes les espèces identifiées n'ont pas été introduites dans le modèle PMF. Les espèces non présentes dans plus de 25 % des échantillons ou en dessous de la LMD ont été exclues ainsi que les espèces dont le rapport signal/bruit est inférieur à 1,5.

Chaque donnée manquante est remplacée par la concentration médiane de l'espèce et les valeurs de concentration inférieure à la LMD sont remplacées par une valeur égale à la moitié de la LMD. Pour calculer la valeur LMD, on utilise la surface du pic de chaque espèce. La surface minimale dans le programme est de 100 a.u, donc en dessous de cette valeur, les pics ne sont pas reconnus. Par exemple, pour une surface de pic du benzène qui est de 2986,8 a.u, ce qui correspond à 158pptv, on calcule la LDM ainsi :

$$\frac{100 \times 158}{2986.8} \approx 5.30\ pptv$$

La LDM pour chaque COV ainsi calculée est reportée dans le tableau 5-1.

Le rapport S/N reflète la qualité des données. Les espèces présentes dont le S/N est supérieur à 1,2 sont des données qualifiées qui peuvent utilisées directement dans le modèle ; les espèces dont le S/N est compris entre 0,5 et 1,2 peuvent réduire le facteur de pondération

du calcul en augmentant leur incertitude ; les espèces dont le S/N est inférieur à 0,5 ne sont pas retenues pour le modèle.

Pour l'exécution du modèle PMF, le nombre optimal de facteurs est un compromis entre l'obtention du meilleur ajustement pour toutes les espèces sélectionnées et l'identification des facteurs offrant la meilleure explication. Trop de facteurs combinent différentes sources ensemble de sorte que les sources individuelles ne peuvent pas être identifiées clairement ; trop de facteurs diviseront une source en plusieurs fractions, ce qui conduit à une solution complexe. Le ratio $Q_{true}/Q_{expected}$ est un indicateur permettant de comprendre les résiduels de la solution PMF, les valeurs les plus faibles représentant un meilleur ajustement pour toutes les espèces. $Q_{true}$ est le paramètre de qualité de l'ajustement calculé en incluant tous les points fournis par PMF après le lancement d'une exécution du modèle de base. $Q_{expected}$ est calculé comme suit : pour 5 facteurs, 642 échantillons et 19 espèces principales, il est égal à (642*19) - ((5*642) + (5*19)), soit 8893 (Norris et al., 2014).

Dans cette étude, 3 à 10 facteurs ont été testés avec les valeurs $Q_{true}/Q_{expected}$ indiquées dans le Tableau 5-4. Une valeur minimale de $Q_{true}/Q_{expected}$ de 1,15 obtenue sur un schéma à 10 facteurs a fourni le meilleur ajustement, mais trop de facteurs ont conduit à une solution trop complexe. Et par rapport au schéma à 5 facteurs, le coefficient de détermination ($R^2$) n'était pas amélioré de façon notable. En revanche, la solution à 5 facteurs a fourni une valeur $Q_{true}/Q_{expected}$ relativement faible de 1,70 et donc la solution la plus adaptée.

*Tableau 5-4 Paramètres statistiques exploratoires pour l'identification du nombre optimal de facteurs pour la solution PMF.*

| Facteurs | $Q_{expected}$ | $Q_{true}$ | $Q_{true}/Q_{expected}$ | $R^2$ (n-butane) | $R^2$ (isobutane) | $R^2$ (acétylène) | $R^2$ (toluène) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 29741 | 60904 | 2.05 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.85 |
| 4 | 29088 | 54477 | 1.87 | 0.12 | 0.13 | 0.19 | 0.87 |
| 5 | 28435 | 48260 | 1.70 | 0.85 | 0.89 | 0.66 | 0.87 |
| 6 | 27782 | 43168 | 1.55 | 0.88 | 0.92 | 0.68 | 0.88 |
| 7 | 27129 | 38599 | 1.42 | 0.86 | 0.93 | 0.69 | 0.92 |
| 8 | 26476 | 34429 | 1.30 | 0.88 | 0.92 | 0.71 | 0.93 |
| 9 | 25823 | 31838 | 1.23 | 0.88 | 0.92 | 0.70 | 0.93 |
| 10 | 25170 | 29028 | 1.15 | 0.88 | 0.93 | 0.75 | 0.93 |

Les profils de source résolus à partir du modèle PMF pour la solution à 5 facteurs sont illustrés dans la Figure 5-6.

Le facteur 1 présentait la principale proportion des COV suivants : n-pentane (79 %), méthyl cyclohexane (85 %), 2-méthylhexane (86 %) et m-diéthylbenzène (54 %). On sait que le n-pentane est émis par les produits pétroliers (Dumanoglu et al, 2014) ; le méthylcyclohexane est un constituant important des carburants de transport actuels à base de pétrole et est utilisé comme solvant organique (Yang et Boehman, 2009) ; le 2-méthylhexane peut avoir de nombreuses origines, comme l'évaporation de l'essence, les gaz d'échappement des véhicules et l'utilisation de solvants. Ce facteur est susceptible d'être dû à la fois à l'utilisation de solvants et aux émissions dues au transport. Comme le facteur suivant (2) est plus susceptible d'être lié à des émissions provenant du transport, le facteur 1 est provisoirement identifié comme étant celui lié à l'utilisation de solvants.

Le facteur 2 a une définition similaire à celle du facteur 1. Les concentrations des facteurs 1 et 2 sont aux mêmes niveaux. Ils contiennent tous les deux du toluène, du benzène et quelques alcanes. Cependant, le facteur 2 était composé de propane, de cyclopentane, de n-pentadécane et de n-hexadécane. Le propane et le cyclopentane sont des constituants des gaz d'échappement des véhicules (Dumanoglu et al., 2014). La principale mesure de la qualité du carburant diesel est son indice de cétane (hexadécane). Par conséquent, le facteur 2 a été attribué à l'évaporation de l'essence et aux gaz d'échappement des véhicules.

Le facteur 3 se distingue par des pourcentages élevés de cyclohexane, de propène et d'aromatiques. Le cyclohexane est généralement associé aux émissions industrielles et aux produits d'étanchéité (Wang et al., 2016). Le propène est un monomère pour la synthèse de diverses matières plastiques, comme le polyéthylène, le polypropylène et le polystyrène (Whiteley et al., 2000). Il est bien connu que les gaz d'échappement des véhicules, la combustion et l'utilisation de solvants sont les principales sources d'aromatiques atmosphériques (Ma et al., 2019; Wang et al., 2016). En outre, les triméthylbenzènes sont généralement associés aux peintures et aux vernis, tandis que les xylènes sont généralement associés aux adhésifs et aux produits d'étanchéité (Ling et al., 2011). Enfin, le ratio Toluène/Benzène (T/B) qui est d'environ 4,63, indique que ce facteur est associé aux émissions de l'industrie.

Le facteur 4 est caractérisé par le n-butane et l'isobutène. Tout d'abord, le n-butane et l'isobutane sont les principaux composants du gaz de pétrole liquéfié (GPL). Ensuite, la variation temporelle du facteur 4 (voir la Figure 5-5) est fortement corrélée au CO (coefficient

de corrélation de 87 %) et au carbone suie (coefficient de corrélation de 86 %) ; le CO indiquant que ce facteur est fortement associé à la combustion. Enfin, le ratio T/B d'environ 2,09 de ce facteur était en bon accord avec le rapport couramment reporté lors de la combustion de la biomasse et du charbon (Languille et al., 2020).

Le facteur 5 était presque dominé par l'isoprène, ainsi qu'une certaine quantité de COVO. L'isoprène atmosphérique provient principalement des émissions de la végétation pendant la journée (Kesselmeier and Staudt, 1999) lorsque la dégradation photochimique des NMHCs contribue également à la formation secondaire de carbonyles (Atkinson and Arey, 2003).

L'ensemble de ces informations est résumé dans le tableau 5-5.

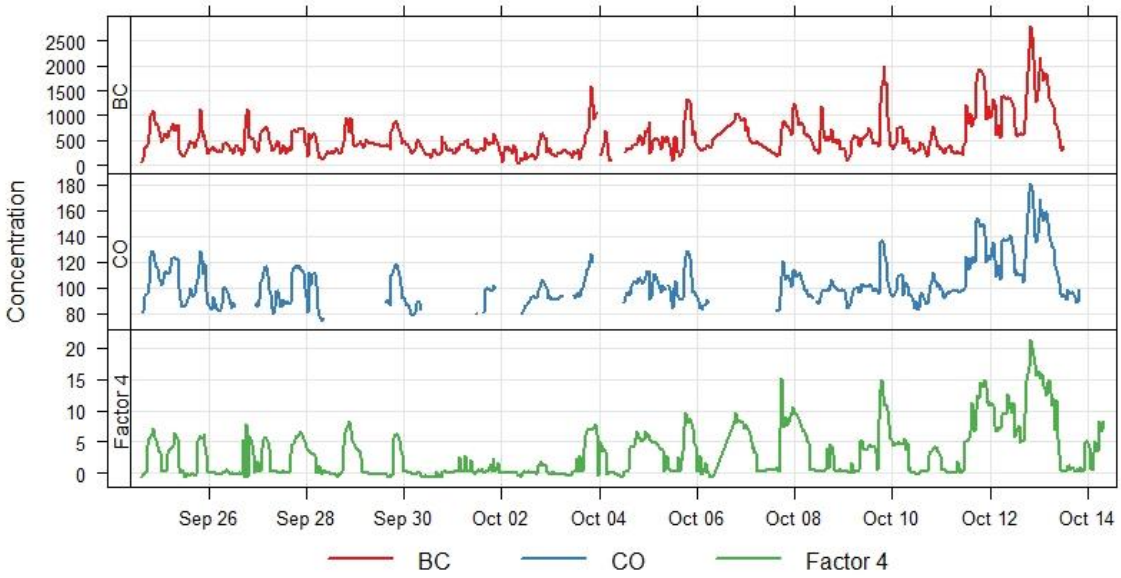


*Figure 5-5 Variation de la concentration du carbone suie (BC, µg/m³), de CO (ppbv) et du facteur 4 pendant toute la période de mesures.*

*Tableau 5-5 Principaux COV contribuant aux 5 facteurs et source principale associée.*

| | Principaux COV contributeurs | Source principale associée |
|---|---|---|
| Facteur 1 | n-pentane, méthyl-cyclohexane, 2-méthylhexane et m-diéthylbenzène | Solvant |
| Facteur 2 | propane, cyclopentane, n-pentadécane et n-hexadécane. | Transport |
| Facteur 3 | cyclohexane, propène et aromatiques | Industrie |
| Facteur 4 | n-butane et l'isobutène | Combustion |
| Facteur 5 | Isoprène | Végétation |

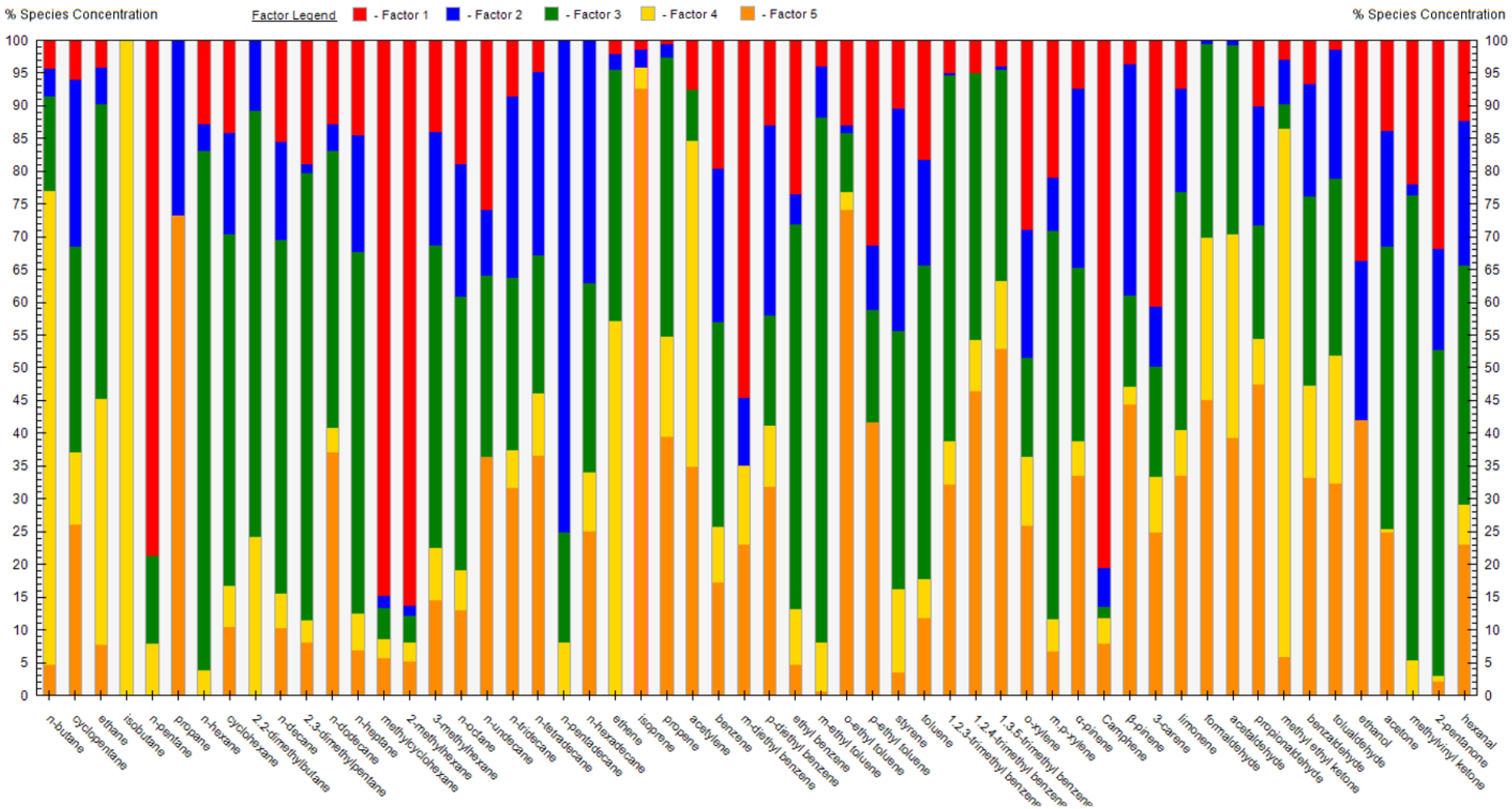


*Figure 5-6 Profils de sources résolus à partir du modèle de factorisation matricielle positive (PMF).*

### 5.3.4 Variation temporelle et distribution spatiale des sources de COV

Les concentrations de COV dans l'air ambiant dépendent principalement de l'intensité de leurs sources, de la diffusion et des processus photochimiques (Ho et al., 2004). Les variations diurnes des différents facteurs sont illustrées dans la figure 5-7. A l'exception des facteurs 2 et 5, les autres facteurs ont montré des décroissances pendant la journée (10:00 ~ 16:00), ce qui implique que la vitesse de diffusion due à l'élévation de la couche limite et celle des processus photochimiques dus au rayonnement solaire intensif l'emportent sur la vitesse des émissions de COV correspondantes.

Le facteur 2 diminue en début de matinée (7h00 ~ 9h00) de 2 ppbv à 1 ppbv, puis augmente vers 9h00, pour atteindre une valeur maximale vers 16h00, puis diminue progressivement jusqu'à une valeur minimale en fin d'après-midi (18h00) et maintient cette valeur (2 ppbv) pendant la nuit. La diminution des COV en début de matinée peut être due à la production de radicaux OH. Ensuite, l'augmentation des COV à partir de 9h00 et l'apparition du pic dans l'après-midi (16h00) indiquent la période de trafic.

La source de combustion identifiée par PMF (facteur 4) pourrait être principalement liée à la combustion de la biomasse et du GPL, qui était principalement utilisé par les résidents pour préparer le dîner.

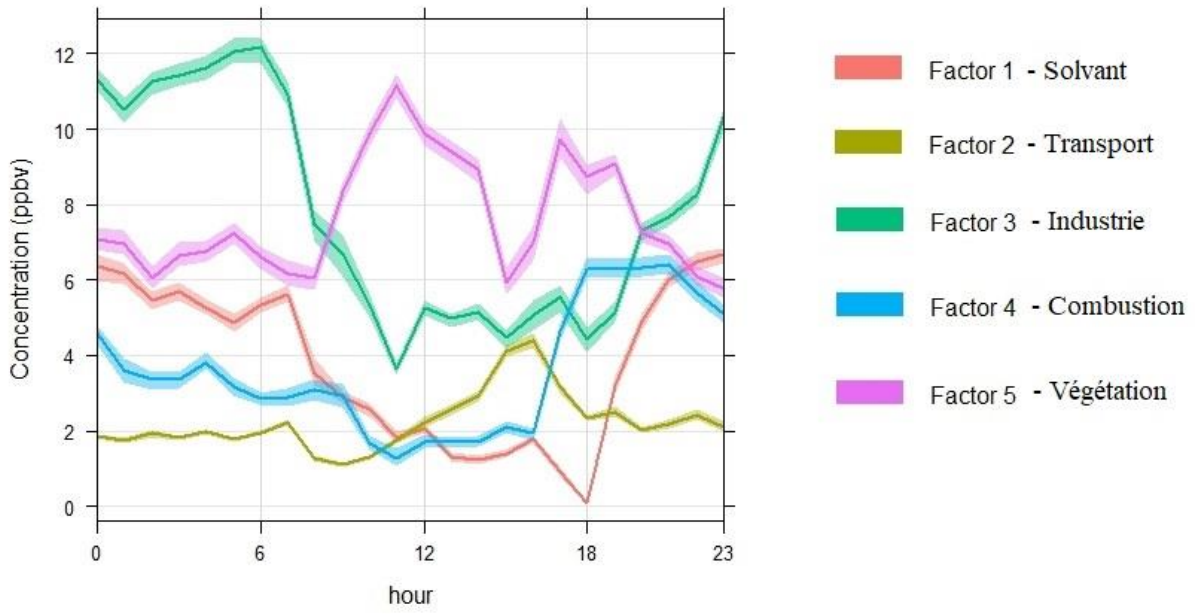


*Figure 5-7 Variation diurne des différents facteurs. Les zones d'ombre représentent les écarts types.*

Comme mentionné précédemment, le facteur 5 était associé à l'émission d'isoprène biogénique. La forte émission d'isoprène par la végétation le matin (8:00 ~ 11:00) et l'après-

midi (17:00 ~ 19:00) pourrait largement contrecarrer l'influence de la diffusion ou des processus photochimiques sur les concentrations de COV dans le facteur 5. Cependant, les processus photochimiques à midi dépassent largement la production d'isoprène, ce qui entraîne une diminution de la concentration des COV bio sources à midi.

Pour révéler la distribution spatiale sous-jacente des sources résolues par la PMF, des graphiques polaires sur les corrélations entre le vent et les facteurs, c'est-à-dire les COV provenant de différentes sources, sont illustrés à la figure 5-8.

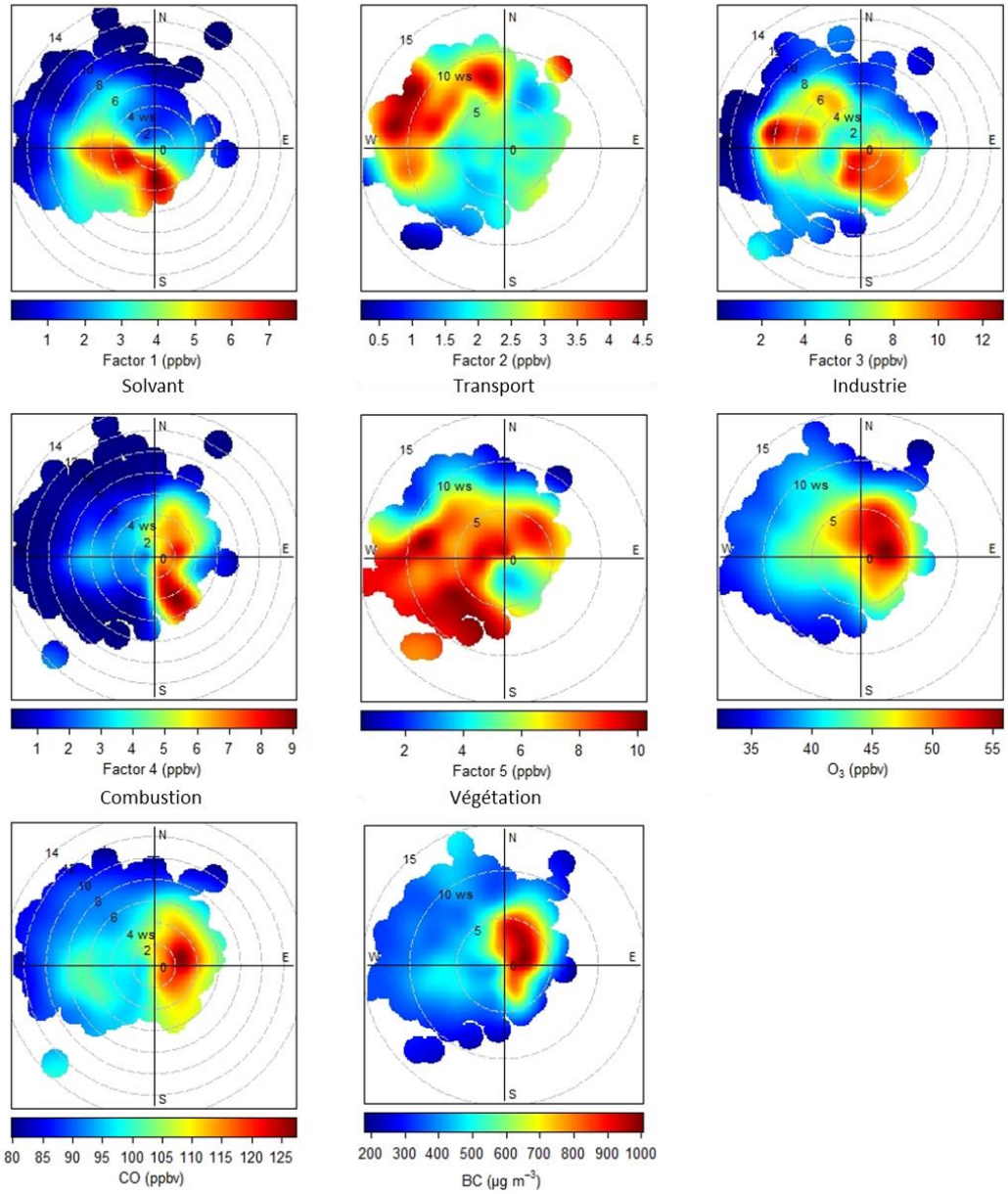


*Figure 5-8 Graphiques polaires des facteurs respectifs, avec $O_3$, CO et carbone suie (BC), ws = vitesse du vent (m/s).*

Le facteur 1 est généralement dans la direction du sud et de l'ouest, la vitesse du vent atteint une valeur relativement élevée de 2-6 m/s, ce qui signifie que la source externe du solvant dans les villes proches joue un rôle majeur.

La source relativement forte de l'évaporation de l'essence et des gaz d'échappement des véhicules pourrait être distribuée au nord-ouest du site de surveillance, selon les valeurs relativement élevées du facteur 2 dans cette direction du vent. Rabat, la capitale du Maroc, Casablanca et Tanger deux villes industrielles ainsi que plusieurs villes côtières se trouvent dans cette direction.

Par rapport aux autres facteurs, le facteur 3 a deux sources distinctes à l'ouest (vitesse du vent 8m/s) et au sud (1-3m/s) de la station d'observation, ce qui peut indiquer la présence de sites industriels dans ces deux directions.

Pour le facteur 4, les valeurs élevées apparaissent à des vitesses de vent de 2-6 m/s et sont distribuées à l'est du site. Bien que le coefficient de corrélation entre le facteur 4 et le CO et le BC soit très élevé, il existe une différence dans la distribution de la direction du vent. Le CO et le BC apparaissent principalement au nord-est et le facteur 4 a une plus grande concentration au sud-est. Cela peut s'expliquer par le fait que les habitants du nord-est utilisent davantage la biomasse et que ceux du sud-est utilisent davantage le GPL.

Les COV attribués au facteur 5 étaient presque uniformément répartis dans toutes les directions du vent, la seule exception étant une diminution à partir du sud-est, qui est la limite du désert du Sahara.

Afin d'explorer plus avant les sources de pollution pour le transport à longue distance dans des conditions de vitesse de vent élevée (en particulier le facteur 2 et le facteur 3, qui ont tous deux des concentrations élevées à des vitesses de vent supérieures à 8 m/s), le modèle de trajectoire HYSPLIT est utilisé. La figure 5-7 montre que la concentration journalière du facteur 2 est la plus élevée à 16h00, une simulation de trajectoire sur 48 heures en arrière est donc effectuée à 16h00 tous les jours de la période d'observation. Comme le montre la figure 5-9, pendant les 3 semaines d'observation, la direction du vent est venue du nord-ouest pendant 13 jours. En combinant les éléments des figures 5-7 et 5-8 pour le facteur 2, qui est relié à l'évaporation de l'essence et aux gaz d'échappement des véhicules, on peut évaluer que les COV peuvent venir principalement du nord du Maroc, et même du sud de l'Espagne, pendant cette période d'observation.

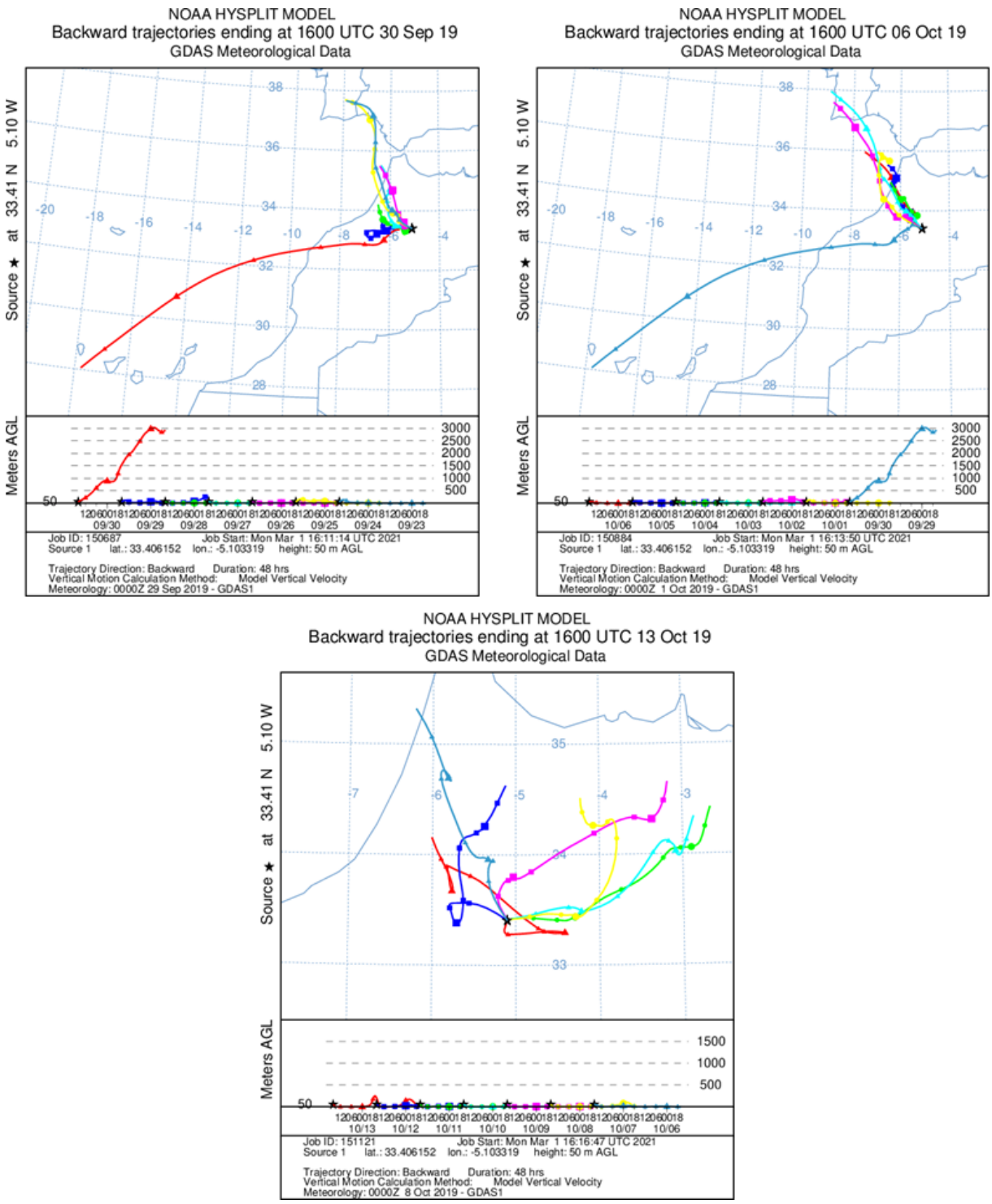


*Figure 5-9 Les trajectoires arrière arrivant à 50 m au-dessus du site à Michlifen à 16h00 du 24 septembre au 13 octobre 2019.*

La même méthode de traitement a été utilisée pour analyser la trajectoire du facteur 3 (Figure 5-10). Au cours des deux premières semaines de la période d'observation, la forte concentration du facteur 3, à 6h00 tous les jours, provenait principalement de la zone côtière du nord-ouest du Maroc et de la région sud-ouest de l'Espagne/Portugal à travers l'océan

Atlantique. Au cours de la troisième semaine, la direction du vent a changé pour devenir un vent de nord-est, et la trajectoire de retour a été plus courte, ce qui signifie que la vitesse du vent n'était pas élevée, ce qui est cohérent avec la Figure 5-8.

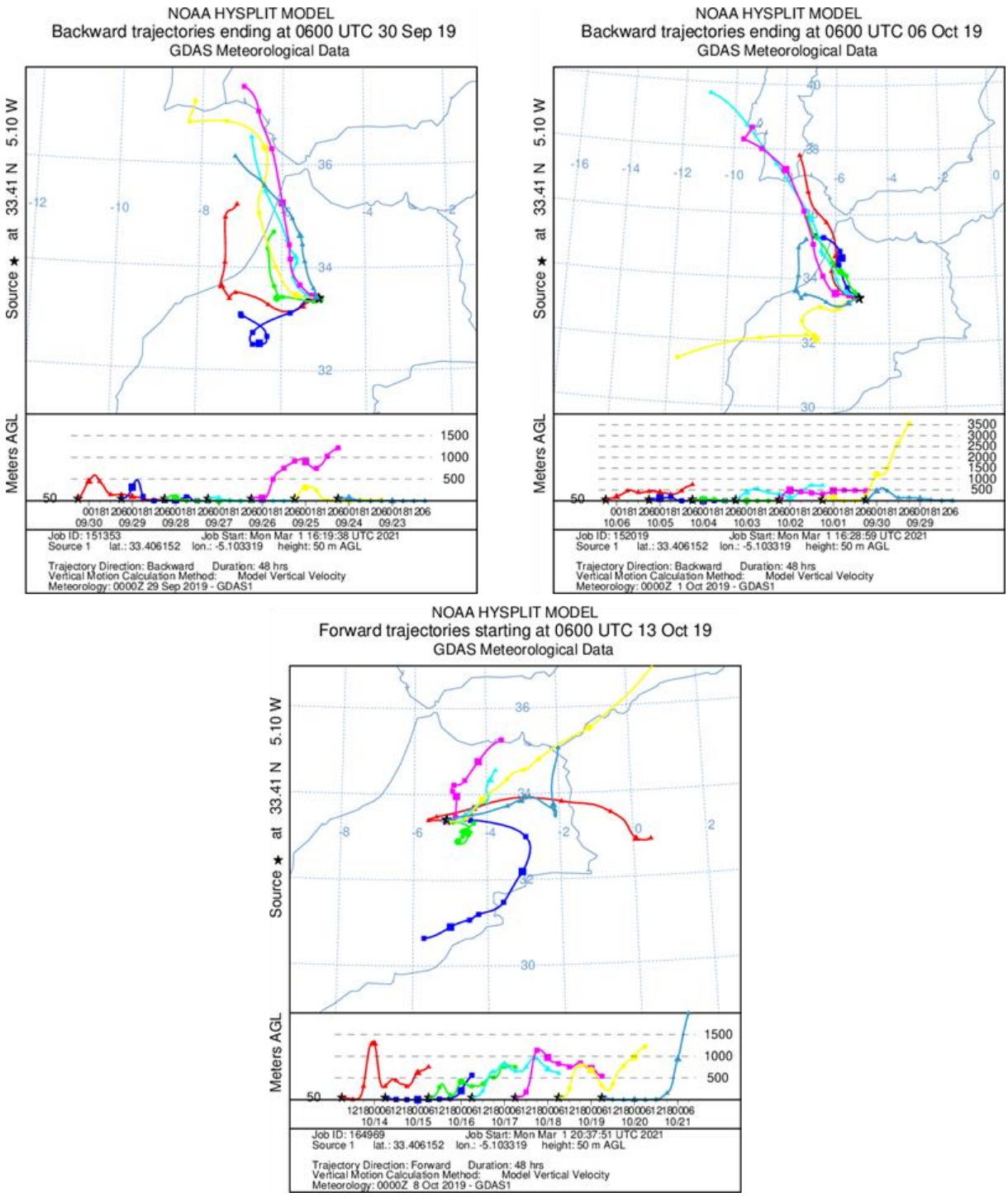


*Figure 5-10 Les trajectoires arrière arrivant à 50 m au-dessus du site à Michlifen à 6h00 du 24 septembre au 13 octobre 2019.*

### 5.3.5 Réactivité photochimique des COV

La formation photochimique de l'ozone est initiée par les réactions du radical OH avec les COV. En outre, l'amplitude de la formation d'ozone dépend des réactions des COV dont la nature et la concentration varient dans une large gamme selon certaines conditions telles que le jour ou la nuit, la température, etc. (Cai et al., 2010). Pour comparer la réactivité et la contribution des différentes espèces de COV à la formation photochimique d'ozone, on utilise la concentration équivalente en propène (PE) (Chameides et al., 1992) et le potentiel de formation de $O_3$ (OFP) (Bufalini and Dodge, 2002). La valeur de PE est définie par l'équation (1), où $k_{OH}$(propène) et $k_{OH}$(COV) représentent les constantes de vitesse pour les réactions du propène et des espèces COV avec le radical OH (Atkinson and Arey, 2003), respectivement. Elle prend en considération la réactivité de chaque espèce de COV ainsi que sa concentration atmosphérique (Hagerman et al., 1997).

$$PE_{voc} = concentration_{voc} \times \frac{k_{OH}(voc)}{k_{OH}(prpene)} \quad (1)$$

L'estimation de l'OFP est basée sur la réactivité incrémentale maximale (MIR) (Carter, 1994). Elle est calculée par l'équation (2), où $M_{ozone}$ et $M_{VOC}$ sont les masses molaires de $O_3$ et des espèces COV prises individuellement, respectivement, et $MIR_{VOC}$ est le coefficient de réactivité incrémentielle maximale de ces espèces.

$$OFP_{VOC} = concentration_{VOC} \times MIR_{VOC} \times \frac{M_{VOC}}{M_{ozone}} \quad (2)$$

Les COV observés et utilisés dans le PMF selon la méthode PE et la méthode OFP sont énumérés dans le tableau 5-6. Selon la méthode PE, les cinq principales espèces étaient l'isoprène, le formaldéhyde, l'hexanal, le limonène et le 1,2,4-triméthylbenzène. Selon la méthode OFP, les cinq principales espèces étaient le formaldéhyde, le 1,2,3-triméthyl benzène, le 1,2,4-triméthyl benzène, l'isoprène et l'hexanal. Les proportions des PE (ou OFP) des NMHC, COVO et COVB par rapport au total ont été estimées à 16,6% (48,5%), 14,6% (38,1%) et 68,8% (13,4%), respectivement. Les concentrations totales de PE et la OFP dans cette étude étaient de 32,46 ppbv et 162,46 ppbv, respectivement.

Avec les informations sur la contribution individuelle des sources de COV aux concentrations mesurées de COV obtenues à partir de l'analyse ci-dessus, on a pu conclure que la source la plus significative pour la formation d'ozone photochimique est l'émission de végétation (43,8% de PE, 36,7% de OFP), suivie par les émissions industrielles (27,9%, 34,2%), la combustion (10,8%, 13,3%), l'émission de véhicules avec évaporation de carburant (9,6%,

7,1%), et l'utilisation de solvants (8,0%, 8,8%) (Figure 5-11). La séquence des contributions à la PFO par chaque source d'émission est différente des contributions des COV ambiants, ce qui indique que les COV provenant des émissions de la végétation ont un potentiel de formation d'ozone plus puissant ; les COV provenant des émissions de combustion ont un impact moindre sur la production d'ozone.

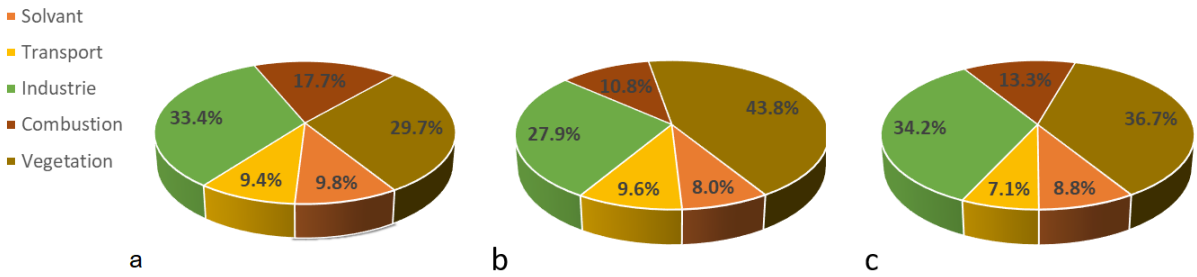


*Figure 5-11 a. Contributions des sources aux COV ambiants ; b. Contributions aux PE des différentes sources d'émission de COV d'après le résultat de la PMF ; c. Contributions aux OFP des différentes sources d'émission de COV d'après le résultat de la PMF. COV : composés organiques volatils ; PE : concentrations équivalentes en propylène ; PMF : Factorisation Matricielle Positive ; OFP : potentiel de formation d'ozone.*

## 5.4 Conclusion

Afin de comprendre les niveaux, les sources et les réactivités photochimiques des COV ambiants sur le site de mesure de Michlifen au Maroc, les NMHC, les composés organiques volatils oxygénés (COVO) et biogéniques (COVB) ont été mesurés pour la première fois pendant une large période de temps (du 24 septembre au 14 octobre 2019). Les données observées comparées à des études reportées dans la littérature indiquent que les concentrations atmosphériques de COV étaient comparables à celles d'autres zones rurales africaines, semblent similaires à des données ayant pu être observées dans d'autres stations de fond en Afrique.

Cinq sources possibles de COV ont été déduites de l'analyse du modèle PMF, notamment l'utilisation de solvants de peinture, les émissions de véhicules, les sources industrielles, les émissions de combustion et les émissions biogéniques. Les sources industrielles ont contribué le plus aux COV mesurés, à hauteur de 33,4 %. Les émissions biogéniques ont contribué le plus aux PE et OFP, avec 43,8 % et 36,7 %. Les variations diurnes, la trajectoire arrière et la rose des vents des cinq sources pourraient expliquer les caractéristiques de ces émissions et leur distribution spatiale.

*Tableau 5-6 . Récapitulatif des valeurs de $k_{OH}$, MIR, PE, et OFP des COV mesurés. Les constantes de vitesse de réaction du radical OH avec les COV ($k_{OH}$) sont tirées de (McGillen et al., 2020). Les réactivités incrémentielles maximales (MIR) sont tirées de (Carter, 2010). PE : concentration équivalente en propène ; OFP : potentiel de formation de $O_3$.*

| VOCs (n=634) | $k_{OH}$ | MIR | PE | OFP | | $k_{OH}$ | MIR | PE | OFP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| NMHC Alcane | | | | | NMHC sauf Alcane | | | | |
| n-butane | 2.36 | 1.15 | 0.082 | 1.278 | ethene | 8.52 | 9 | 0.112 | 1.815 |
| cyclopentane | 4.97 | 2.39 | 0.039 | 0.712 | cis-2-pentene | 65.00 | 10.38 | 0.407 | 2.498 |
| ethane | 0.25 | 0.28 | 0.006 | 0.110 | propene | 26.30 | 11.66 | 0.566 | 5.789 |
| isobutane | 2.12 | 1.23 | 0.026 | 0.480 | acetylene | 0.75 | 0.95 | 0.012 | 0.226 |
| n-pentane | 3.94 | 1.31 | 0.021 | 0.271 | benzene | 1.22 | 0.72 | 0.034 | 0.847 |
| propane | 1.09 | 0.49 | 0.008 | 0.087 | m-diethyl benzene | 22.00 | 7.1 | 0.025 | 0.600 |
| n-hexane | 5.20 | 1.24 | 0.030 | 0.336 | p-diethyl benzene | 16.00 | 4.43 | 0.016 | 0.318 |
| cyclohexane | 6.69 | 1.25 | 0.156 | 1.344 | ethyl benzene | 7.00 | 3.04 | 0.009 | 0.226 |
| 2.2-dimethylbutane | 2.23 | 1.17 | 0.003 | 0.062 | m-ethyl toluene | 18.60 | 7.39 | 0.018 | 0.472 |
| n-decane | 11.00 | 0.68 | 0.122 | 0.590 | o-ethyl toluene | 11.90 | 5.59 | 0.026 | 0.791 |
| 2.3-dimethylpentane | 5.20 | 1.34 | 0.048 | 0.673 | p-ethyl toluene | 11.80 | 4.44 | 0.029 | 0.721 |
| n-dodecane | 13.20 | 0.55 | 0.059 | 0.229 | styrene | 58.00 | 1.73 | 0.593 | 1.009 |
| n-heptane | 6.76 | 1.07 | 0.025 | 0.219 | toluene | 5.63 | 4 | 0.337 | 12.076 |
| methylcyclohexane | 9.64 | 1.7 | 0.054 | 0.512 | 1.2.3-trimethyl benzene | 32.70 | 11.97 | 0.594 | 14.327 |
| 2-methylhexane | 6.69 | 1.19 | 0.044 | 0.428 | 1.2.4-trimethyl benzene | 32.50 | 8.87 | 0.760 | 13.662 |
| 3-methylhexane | 6.30 | 1.61 | 0.119 | 1.669 | 1.3.5-trimethyl benzene | 56.70 | 11.76 | 0.580 | 7.917 |
| n-octane | 8.11 | 0.9 | 0.021 | 0.142 | o-xylene | 13.60 | 7.64 | 0.170 | 5.557 |
| n-undecane | 12.30 | 0.61 | 0.011 | 0.045 | m.p-xylene | 18.70 | 7.8 | 0.095 | 2.306 |
| n-tridecane | 15.10 | 0.53 | 0.067 | 0.237 | Oxygenated VOCs | | | | |
| n-tetradecane | 16.70 | 0.51 | 0.023 | 0.077 | formaldehyde | 8.50 | 9.46 | 1.848 | 33.850 |
| n-pentadecane | 19.20 | 0.5 | 0.017 | 0.052 | acetaldehyde | 14.90 | 6.54 | 0.665 | 7.042 |
| n-hexadecane | 21.60 | 0.45 | 0.017 | 0.043 | propionaldehyde | 19.90 | 7.08 | 0.142 | 1.607 |
| Biogenic VOCs | | | | | methyl ethyl ketone | 1.05 | 1.48 | 0.006 | 0.319 |
| isoprene | 101.00 | 10.61 | 3.210 | 12.587 | butanal | 23.70 | 5.97 | 0.113 | 1.127 |
| α-pinene | 53.00 | 4.51 | 0.718 | 4.560 | benzaldehyde | 12.60 | - | 0.057 | |
| Camphene | 51.90 | 4.51 | 0.238 | 1.545 | valeraldehyde | 26.60 | 5.08 | 0.053 | 0.482 |
| β-pinene | 76.00 | 3.52 | 0.182 | 0.628 | tolualdehyde | 16.80 | - | 0.073 | |
| 3-carene | 84.50 | 3.24 | 0.060 | 0.171 | ethanol | 3.33 | 1.53 | 0.025 | 0.295 |
| limonene | 165.00 | 4.55 | 1.386 | 2.854 | acetone | 0.19 | 0.36 | 0.020 | 1.249 |
| | | | | | methylvinyl ketone | 20.00 | 9.65 | 0.267 | 4.938 |
| unit of $k_{OH}$ : $\times 10^{-12}$ $cm^3$ $molec^{-1}$ $s^{-1}$ | | | | | 2-pentanone | 4.10 | 2.81 | 0.007 | 0.239 |
| | | | | | hexanal | 28.50 | 4.35 | 1.459 | 12.217 |

# Conclusion générale

Ce dernier chapitre mettra en évidence les contributions originales de ce travail et présentera quelques recommandations et études potentielles qui pourraient faire suite au travail présenté dans cette thèse. Plusieurs aspects de la chimie de l'atmosphère ont été étudiés, dont la mesure en laboratoire (chapitre III), l'observation sur terrain (chapitres IV et V), et la modélisation (chapitre V).

Ces travaux de laboratoire ont été réalisés avec une chambre de simulation atmosphérique (CSA) à irradiation artificielle de 7,3 $m^3$ associée à la technique analytique IRTF ainsi qu'avec la technique de photolyse laser pulsée couplée à la fluorescence induite par laser (PLP-FIL). Les mesures de terrain ont été réalisées à l'aide d'une baie de chromatographes en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (système AirmoVOC) ou au moyen de prélèvements sur cartouches de DNPH suivi d'analyses par chromatographie en phase liquide (UHPLC-MS). Ces techniques et outils analytiques ont été décrits au chapitre II.

Les esters étudiés dans le chapitre II étaient le méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate d'éthyle (EMA), le méthacrylate de n-propyle (nPMA), le méthacrylate de n-butyle (nBMA), le méthacrylate d'iso-propyle (iPMA), le méthacrylate d'iso-butyle (iBMA) et le méthacrylate de méthyle entièrement deutéré (MMA-D8). Ce travail fournit la première mesure de constantes de vitesse à température ambiante pour la réaction du MMA-D8, du nPMA, de l'iPMA, de l'iBMA avec le radical OH et l'ozone et les premières études de dépendance en température pour l'EMA, le nPMA, l'iPMA, l'iBMA. Les valeurs des constantes de vitesse obtenues par les méthodes d'absolue et relative sont en excellent accord.

Après ces études cinétiques, d'autres expériences pourraient être envisagées, par exemple, la quantification des produits d'oxydation en utilisant des méthodes de spectrométrie de masse. Cela pourrait permettre de préciser les mécanismes de réaction de ces esters insaturés dans l'atmosphère.

Les niveaux ambiants et les sources possibles de BTEX atmosphériques pendant la période de confinement à Orléans (au supersite Voltaire-Helios situé sur le campus du CNRS) sont rapportés dans le chapitre IV. Au travers d'une série d'analyses comme les corrélations entre les BTEX, le ratio Toluène/Benzène, l'âge photochimique, le rapport MP/E, la direction du vent, les niveaux de $NO_x$, et l'activité humaine, nous pensons que la source locale de ces composés n'est pas la plus importante. Ce qui était prépondérant sur ce site de mesure a donc été l'influence des masses d'air en provenance de la région parisienne et plus généralement du nord d'Orléans.

L’une des prochaines étapes sur les mesures de terrain effectuées sur le supersite Voltaire-Hélios va consister à mesurer plus d’espèces (pas seulement les BTEX, mais aussi en ajoutant par exemple l’acétonitrile, le cyclohexane, etc.) sur le long terme (au moins un an et plus). Ces données peuvent fournir des informations utiles pour valider les modèles de prévision de la qualité de l'air, et établir des stratégies efficaces de contrôle de la pollution atmosphérique.

Dans le chapitre V, les NMHC, les COVO et les COVB ont été mesurés pour la première fois pendant la période du 24 septembre au 14 octobre 2019 sur le site de mesures de Michlifen au Maroc. Cinq sources possibles de COV ont été déduites à partir de l'analyse du modèle PMF, notamment l'utilisation de solvants, les émissions de véhicules, les sources industrielles, les émissions de combustion et les émissions biogéniques. Les sources industrielles ont contribué le plus aux COV mesurés, à hauteur de 33 %. Les émissions biogéniques ont contribué le plus aux PE et OFP, avec 44 % et 37 %. Les variations diurnes, la trajectoire arrière et la rose des vents des cinq sources pourraient expliquer les caractéristiques de leurs émissions et leur distribution spatiale.

Une grande partie du traitement des données obtenues au Maroc reste à faire. Les résultats présentés ici ne correspondent pas à des résultats que l’on aurait pu attendre dans cet environnement. En effet, théoriquement, il devrait y avoir une plus grande part de COV d'origine naturelle, car le site est implanté dans une zone éloignée de toute activité anthropique et environnée d'un couvert végétal. Une des raisons est due au fait que les instruments utilisés ont détecté majoritairement des COVs d’origine anthropique. Il est en effet possible que certaines espèces biogéniques comme les terpènes, n’aient pas été mesurées. Il existe trois principaux types d'arbres répartis autour du site d’observation : le quercus ilex, le cedrus atlantica, et l’acer monspessulanum. La littérature existante rapporte que le quercus ilex et le cedrus atlantica peuvent émettre les COV comme tricyclene, α-tujene, sabinene, myrcene, α-phellandrene, α-terpinene, ρ-cymene, 1,8-cineole, β-phellandrene, ν-terpinene, α-terpinolene, linalool et α-terpineol, etc. Mais ils ne sont actuellement pas tous caractérisés et quantifiés par nos instruments. De plus, des changements dans la couleur des feuilles d’acer monspessulanum ont pu être observés durant toute la période d'observation, et il est probable que ces changements induisent un changement dans la nature des COV émis par cet arbre. En outre, il existe quelques pics de signaux inconnus dans les données brutes, ce qui indique qu'il y a des COV qui n’ont pas été identifiés. L’analyse qualitative à l'aide de la spectrométrie de masse et du logiciel NIST, puis l'analyse quantitative à l'aide des gaz correspondants au laboratoire permettront d'établir une liste d'observation plus complète des COV présents lors de cette campagne dans l’Atlas

Marocain. De plus l'ensemble des données obtenues sur ce site (en dehors de celles mesurées dans ce travail) n'a pas encore été traité et les données comparées les unes aux autres.

Enfin, comme indiqué précédemment au chapitre V, cette campagne de mesures comportait, en dehors de celui de Michlifen, deux autres sites à Fès, l'un en centre-ville de Fès et l'autre au sud-est de la ville). Les données obtenues sur ces autres sites devront aussi être comparées afin d'établir des corrélations éventuelles entre différents évènements de cette campagne. La finalité sera d'approfondir nos connaissances sur les niveaux de pollution, la réactivité et les caractéristiques des variations des COV atmosphériques dans cette région du Maroc et plus généralement sur l'Afrique du nord.

# Références


Agbo, K.E., Walgraeve, C., Eze, J.I., Ugwoke, P.E., Ukoha, P.O., Van Langenhove, H., 2020. A review on ambient and indoor air pollution status in Africa. Atmospheric Pollut. Res. S1309104220303238. https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.11.006

Alam, M.S., Rickard, A.R., Camredon, M., Wyche, K.P., Carr, T., Hornsby, K.E., Monks, P.S., Bloss, W.J., 2013. Radical Product Yields from the Ozonolysis of Short Chain Alkenes under Atmospheric Boundary Layer Conditions. J. Phys. Chem. A 117, 12468–12483. https://doi.org/10.1021/jp408745h

Asaf, D., Pedersen, D., Matveev, V., Peleg, M., Kern, C., Zingler, J., Platt, U., Luria, M., 2009. Long-Term Measurements of NO3 Radical at a Semiarid Urban Site: 1. Extreme Concentration Events and Their Oxidation Capacity. Environ. Sci. Technol. 43, 9117–9123. https://doi.org/10.1021/es900798b

Assamoi, E.-M., Liousse, C., 2010. A new inventory for two-wheel vehicle emissions in West Africa for 2002. Atmos. Environ. 44, 3985–3996. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.06.048

Atkinson, R., 1986. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. Chem. Rev. 86, 69–201. https://doi.org/10.1021/cr00071a004

Atkinson, R., Arey, J., 2007. Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of Aromatic Hydrocarbons and Pahs with Oh and No 3 Radicals. Polycycl. Aromat. Compd. 27, 15–40. https://doi.org/10.1080/10406630601134243

Atkinson, R., Arey, J., 2003. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. Chem. Rev. 103, 4605–4638. https://doi.org/10.1021/cr0206420

Atkinson, R., Arey, J., 1994. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic-hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. Environ Health Perspect 102(suppl 4):117–126.

Atkinson, R., Aschmann, S.M., Arey, J., 1992. Reactions of hydroxyl and nitrogen trioxide radicals with phenol, cresols, and 2-nitrophenol at 296 .+-. 2 K. Environ. Sci. Technol. 26, 1397–1403. https://doi.org/10.1021/es00031a018

Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., 2006. Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry 60.

Atkinson, R., Tuazon, E.C., Arey, J., 1990. Reactions of naphthalene in N2O5 NO3 NO2 air mixtures. Int. J. Chem. Kinet. 22, 1071–1082. https://doi.org/10.1002/kin.550221006

Atkinson, R., Winer, A.M., Pitts, J.N., 1986. Estimation of night-time N2O5 concentrations from ambient NO2 and NO3 radical concentrations and the role of N2O5 in night-time chemistry. Atmospheric Environ. 1967 20, 331–339. https://doi.org/10.1016/0004-6981(86)90035-1

Aurela, M., Beukes, J.P., van Zyl, P., Vakkari, V., Teinilä, K., Saarikoski, S., Laakso, L., 2016. The composition of ambient and fresh biomass burning aerosols at a savannah site, South Africa. South Afr. J. Sci. 112, 1–8. https://doi.org/10.17159/sajs.2016/20150223

Barré, J., Petetin, H., Colette, A., Guevara, M., Peuch, V.-H., Rouil, L., Engelen, R., Inness, A., Flemming, J., Pérez García-Pando, C., Bowdalo, D., Meleux, F., Geels, C., Christensen, J.H., Gauss, M., Benedictow, A., Tsyro, S., Friese, E., Struzewska, J., Kaminski, J.W., Douros, J., Timmermans, R., Robertson, L., Adani, M., Jorba, O., Joly, M., Kouznetsov, R., 2020. Estimating lockdown induced European NO2 changes (preprint). Gases/Remote Sensing/Troposphere/Chemistry (chemical composition and reactions). https://doi.org/10.5194/acp-2020-995

Barret, B., Ricaud, P., Mari, C., Attié, J.-L., Bousserez, N., Josse, B., Le Flochmoën, E., Livesey, N.J., Massart, S., Peuch, V.-H., Piacentini, A., Sauvage, B., Thouret, V., Cammas, J.-P., 2008. Transport pathways of CO in the African upper troposphere during the monsoon season: a study based upon the assimilation of spaceborne observations. Atmospheric Chem. Phys. 8, 3231–3246. https://doi.org/10.5194/acp-8-3231-2008

Bernard, F., Eyglunent, G., Daële, V., Mellouki, A., 2010. Kinetics and Products of Gas-Phase Reactions of Ozone with Methyl Methacrylate, Methyl Acrylate, and Ethyl Acrylate. J. Phys. Chem. A 114, 8376–8383. https://doi.org/10.1021/jp104451v

Blanco, M.B., Bejan, I., Barnes, I., Wiesen, P., Teruel, M.A., 2009a. OH-Initiated Degradation of Unsaturated Esters in the Atmosphere: Kinetics in the Temperature Range of 287−313 K. J. Phys. Chem. A 113, 5958–5965. https://doi.org/10.1021/jp901755x

Blanco, M.B., Bejan, I., Barnes, I., Wiesen, P., Teruel, M.A., 2009b. Temperature-dependent rate coefficients for the reactions of Cl atoms with methyl methacrylate, methyl acrylate and butyl methacrylate at atmospheric pressure. Atmos. Environ. 43, 5996–6002. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.032

Blanco, M.B., Taccone, R.A., Lane, S.I., Teruel, M.A., 2006. On the OH-initiated degradation of methacrylates in the troposphere: Gas-phase kinetics and formation of pyruvates. Chem. Phys. Lett. 429, 389–394. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.08.088

Bonsang, B., Kanakidou, M., Lambert, G., Monfray, P., 1988. The marine source of C2-C6 aliphatic hydrocarbons. J. Atmospheric Chem. 6, 3–20. https://doi.org/10.1007/BF00048328

Brauers, T., Finlayson-Pitts, B.J., 1997. Analysis of relative rate measurements. Int. J. Chem. Kinet. 29, 665–672. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4601(1997)29:9<665::AID-KIN3>3.0.CO;2-S

Briz-Redón, Á., Belenguer-Sapiña, C., Serrano-Aroca, Á., 2021. Changes in air pollution during COVID-19 lockdown in Spain: A multi-city study. J. Environ. Sci. 101, 16–26. https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.07.029

Broadgate, W.J., Malin, G., Küpper, F.C., Thompson, A., Liss, P.S., 2004. Isoprene and other non-methane hydrocarbons from seaweeds: a source of reactive hydrocarbons to the atmosphere. Mar. Chem. 88, 61–73. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.03.002

Bufalini, J.J., Dodge, M.C., 2002. Ozone-forming potential of light saturated hydrocarbons [WWW Document]. https://doi.org/10.1021/es00111a013

Cai, C., Geng, F., Tie, X., Yu, Q., An, J., 2010. Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China. Atmos. Environ. 44, 5005–5014. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.07.059

Calvert, J., Mellouki, A., Orlando, J., Pilling, M., Wallington, T., 2011. Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Oxygenates. Oxford University Press, New York, USA.

Calvert, J.G., Atkinson, R., Becker, K.H., Kamens, R.M., Seinfeld, J.H., Wallington, T.J., Yarwood, G., 2002. The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Aromatic Hydrocarbons. Oxford University Press, Oxford, New York.

Calvert, J.G., Derwent, R.G., Orlando, J.J., Tyndall, G.S., Wallington, T.J., 2008. Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkanes. Oxford University Press, Oxford, New York.

Calvert, J.G., Madronich, S., Yarwood, G., 2000. The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes. Oxford University Press.

Carslaw, D.C., 2012. openair - An R package for air quality data analysis. Environ. Model. 10.

Catoire, V., Robert, C., Chartier, M., Jacquet, P., Guimbaud, C., Krysztofiak, G., 2017. The SPIRIT airborne instrument: a three-channel infrared absorption spectrometer with quantum cascade lasers for in situ atmospheric trace-gas measurements. Appl. Phys. B 123, 244. https://doi.org/10.1007/s00340-017-6820-x

Chameides, W.L., Fehsenfeld, F., Rodgers, M.O., Cardelino, C., Martinez, J., Parrish, D., Lonneman, W., Lawson, D.R., Rasmussen, R.A., Zimmerman, P., Greenberg, J., Mlddleton, P., Wang, T., 1992. Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere. J. Geophys. Res. Atmospheres 97, 6037–6055. https://doi.org/10.1029/91JD03014

Chang, S., Allen, D.T., 2006. Atmospheric Chlorine Chemistry in Southeast Texas: Impacts on Ozone Formation and Control. Environ. Sci. Technol. 40, 251–262. https://doi.org/10.1021/es050787z

Collivignarelli, M.C., Abbà, A., Bertanza, G., Pedrazzani, R., Ricciardi, P., Carnevale Miino, M., 2020. Lockdown for CoViD-2019 in Milan: What are the effects on air quality? Sci. Total Environ. 732, 139280. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139280

Criegee, R., 1975. Mechanism of Ozonolysis. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 745–752. https://doi.org/10.1002/anie.197507451

de la Sota, C., Lumbreras, J., Pérez, N., Ealo, M., Kane, M., Youm, I., Viana, M., 2018. Indoor air pollution from biomass cookstoves in rural Senegal. Energy Sustain. Dev. 43, 224–234. https://doi.org/10.1016/j.esd.2018.02.002

Demir, S., Saral, A., Ertürk, F., Kuzu, S.L., Goncaloğlu, B.İ., Demir, G., 2012. Effect of diurnal changes in VOC source strengths on performances of receptor models. Environ. Sci. Pollut. Res. 19, 1503–1514. https://doi.org/10.1007/s11356-011-0636-8

Dumanoglu, Y., Kara, M., Altiok, H., Odabasi, M., Elbir, T., Bayram, A., 2014. 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

Ehhalt, D.H., 1994. On the photochemical oxidation of natural trace gases and man-made pollutants in the troposphere. Sci. Total Environ. 143, 1–15. https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90529-0

European Parliament. Directorate General for Parliamentary Research Services., 2016. Africa's economic growth: taking off or slowing down? : in depth analysis. Publications Office, LU.

Farrugia, L.N., Bejan, I., Smith, S.C., Medeiros, D.J., Seakins, P.W., 2015. Revised structure activity parameters derived from new rate coefficient determinations for the reactions of chlorine atoms with a series of seven ketones at 290K and 1atm. Chem. Phys. Lett. 640, 87–93. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.09.055

Faxon, C.B., Allen, D.T., 2013. Chlorine chemistry in urban atmospheres: a review. Environ. Chem. 10, 221–233. https://doi.org/10.1071/EN13026

Finlayson-Pitts, B., Pitts, J.N., 1986. B. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, Jr.: Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques, J. Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto and Singapore 1986. 1098 Seiten, Preis: £ 57.45. Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem. 90, 1244–1244. https://doi.org/10.1002/bbpc.19860901231

Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N., 1993. Atmospheric Chemistry of Tropospheric Ozone Formation: Scientific and Regulatory Implications. Air Waste 43, 1091–1100. https://doi.org/10.1080/1073161X.1993.10467187

Gai, Y., Ge, M., Wang, W., 2009. Rate constants for the gas phase reaction of ozone with n-butyl acrylate and ethyl methacrylate. Chem. Phys. Lett. 473, 57–60. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.03.070

Gaona Colmán, E., Blanco, M.B., Barnes, I., Teruel, M.A., 2013. Gas phase kinetics for the ozonolysis of n-butyl methacrylate, ethyl crotonate and vinyl propionate under atmospheric conditions. Chem. Phys. Lett. 579, 11–15. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.05.049

Gelencsér, A., Siszler, K., Hlavay, J., 1997. 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

Grosjean, D., Grosjean, E., Williams, E.L., 1993. Rate constants for the gas-phase reactions of ozone with unsaturated alcohols, esters, and carbonyls. Int. J. Chem. Kinet. 25, 783–794. https://doi.org/10.1002/kin.550250909

Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., Mckay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. J. Geophys. Res. 100, 8873. https://doi.org/10.1029/94JD02950

Guenther, A.B., Zimmerman, P.R., Harley, P.C., Monson, R.K., Fall, R., 1993. Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses. J. Geophys. Res. Atmospheres 98, 12609–12617. https://doi.org/10.1029/93JD00527

Guerreiro, C.B.B., Foltescu, V., de Leeuw, F., 2014. Air quality status and trends in Europe. Atmos. Environ. 98, 376–384. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.017

Guevara, M., Jorba, O., Soret, A., Petetin, H., Bowdalo, D., Serradell, K., Tena, C., Denier van der Gon, H., Kuenen, J., Peuch, V.-H., Pérez García-Pando, C., 2021. Time-resolved emission reductions for atmospheric chemistry modelling in Europe during the COVID-19 lockdowns. Atmospheric Chem. Phys. 21, 773–797. https://doi.org/10.5194/acp-21-773-2021

Güneralp, B., Lwasa, S., Masundire, H., Parnell, S., Seto, K.C., 2017. Urbanization in Africa: challenges and opportunities for conservation. Environ. Res. Lett. 13, 015002. https://doi.org/10.1088/1748-9326/aa94fe

Guo, H., Ling, Z.H., Cheng, H.R., Simpson, I.J., Lyu, X.P., Wang, X.M., Shao, M., Lu, H.X., Ayoko, G., Zhang, Y.L., Saunders, S.M., Lam, S.H.M., Wang, J.L., Blake, D.R., 2017. Tropospheric volatile organic compounds in China. Sci. Total Environ. 574, 1021–1043. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.116

Guo, H., So, K.L., Simpson, I.J., Barletta, B., Meinardi, S., Blake, D.R., 2007. C1–C8 volatile organic compounds in the atmosphere of Hong Kong: Overview of atmospheric processing and source apportionment. Atmos. Environ. 17.

Hagerman, L.M., Aneja, V.P., Lonneman, W.A., 1997. Characterization of non-methane hydrocarbons in the rural southeast United States. Atmos. Environ. 31, 4017–4038. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00223-9

Hajizadeh, Y., Mokhtari, M., Faraji, M., Mohammadi, A., Nemati, S., Ghanbari, R., Abdolahnejad, A., Fard, R.F., Nikoonahad, A., Jafari, N., Miri, M., 2018. Trends of BTEX in the central urban area of Iran: A preliminary study of photochemical ozone pollution and health risk assessment. Atmospheric Pollut. Res. 9, 220–229. https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.09.005

Harley, P.C., Monson, R.K., Lerdau, M.T., 1999. Ecological and evolutionary aspects of isoprene emission from plants. Oecologia 118, 109–123. https://doi.org/10.1007/s004420050709

Holland, F., Hofzumahaus, A., Schäfer, J., Kraus, A., Pätz, H.-W., 2003. Measurements of OH and HO2 radical concentrations and photolysis frequencies during BERLIOZ. J. Geophys. Res. Atmospheres 108, PHO 2-1-PHO 2-23. https://doi.org/10.1029/2001JD001393

Jaars, K., Vestenius, M., van Zyl, P.G., Beukes, J.P., Hellén, H., Vakkari, V., Venter, M., Josipovic, M., Hakola, H., 2018. Receptor modelling and risk assessment of volatile organic compounds measured at a regional background site in South Africa. Atmos. Environ. 172, 133–148. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.10.047

Jacob, D.J., Field, B.D., Li, Q., Blake, D.R., Gouw, J. de, Warneke, C., Hansel, A., Wisthaler, A., Singh, H.B., Guenther, A., 2005. Global budget of methanol: Constraints from atmospheric observations. J. Geophys. Res. Atmospheres 110. https://doi.org/10.1029/2004JD005172

Jenkin, M.E., Valorso, R., Aumont, B., Rickard, A.R., Wallington, T.J., 2018. Estimation of rate coefficients and branching ratios for gas-phase reactions of OH with aliphatic organic compounds for use in automated mechanism construction. Atmospheric Chem. Phys. 18, 9297–9328. https://doi.org/10.5194/acp-18-9297-2018

Jiang, Z., Grosselin, B., Daële, V., Mellouki, A., Mu, Y., 2017. Seasonal and diurnal variations of BTEX compounds in the semi-urban environment of Orleans, France. Sci. Total Environ. 574, 1659–1664. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.214

Kansal, A., 2009. Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere: A review. J. Hazard. Mater. 10.

Kerbachi, R., Boughedaoui, M., Bounoua, L., Keddam, M., 2006. Ambient air pollution by aromatic hydrocarbons in Algiers. Atmos. Environ. 40, 3995–4003. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.02.033

Kesselmeier, J., Staudt, M., 1999. Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology. J. Atmospheric Chem. 33, 23–88. https://doi.org/10.1023/A:1006127516791

Khan, M.A.H., Cooke, M.C., Utembe, S.R., Archibald, A.T., Maxwell, P., Morris, W.C., Xiao, P., Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Percival, C.J., Walsh, R.C., Young, T.D.S., Simmonds, P.G., Nickless, G., O'Doherty, S., Shallcross, D.E., 2015. A study of global atmospheric budget and distribution of acetone using global atmospheric model STOCHEM-CRI. Atmos. Environ. 112, 269–277. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.04.056

Kirchstetter, T.W., Novakov, T., Hobbs, P.V., 2004. Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon. J. Geophys. Res. Atmospheres 109. https://doi.org/10.1029/2004JD004999

Klasen, E.M., Wills, B., Naithani, N., Gilman, R.H., Tielsch, J.M., Chiang, M., Khatry, S., Breysse, P.N., Menya, D., Apaka, C., Carter, E.J., Sherman, C.B., Miranda, J.J., Checkley, W., 2015. Low correlation between household carbon monoxide and particulate matter concentrations from biomass-related pollution in three resource-poor settings. Environ. Res. 142, 424–431. https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.07.012

Kleinman, L.I., Daum, P.H., Lee, Y.-N., Nunnermacker, L.J., Springston, S.R., Weinstein-Lloyd, J., Hyde, P., Doskey, P., Rudolph, J., Fast, J., Berkowitz, C., 2003. Photochemical age determinations in the Phoenix metropolitan area. J. Geophys. Res. Atmospheres 108. https://doi.org/10.1029/2002JD002621

Kroll, J.H., Heald, C.L., Cappa, C.D., Farmer, D.K., Fry, J.L., Murphy, J.G., Steiner, A.L., 2020. The complex chemical effects of COVID-19 shutdowns on air quality. Nat. Chem. 12, 777–779. https://doi.org/10.1038/s41557-020-0535-z

Kwok, E.S.C., Atkinson, R., 1995. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update 11.

Lall, S.V., 2017. Renewing expectations about Africa's cities. Oxf. Rev. Econ. Policy 33, 521–539. https://doi.org/10.1093/oxrep/grx038

Languille, B., Gros, V., Petit, J.-E., Honoré, C., Baudic, A., Perrussel, O., Foret, G., Michoud, V., Truong, F., Bonnaire, N., Sarda-Estève, R., Delmotte, M., Feron, A., Maisonneuve, F., Gaimoz, C., Formenti, P., Kotthaus, S., Haeffelin, M., Favez, O., 2020. Wood burning: A major source of Volatile Organic Compounds during wintertime in the Paris region. Sci. Total Environ. 711, 135055. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135055

Lanz, V.A., Buchmann, B., Hueglin, C., Locher, R., Reimann, S., Staehelin, J., 2008. Factor analytical modeling of C<sub>2</sub>–C<sub>7</sub> hydrocarbon sources at an urban background site in Zurich (Switzerland): changes between 1993–1994 and 2005–2006. Atmospheric Chem. Phys. Discuss. 8, 907–955. https://doi.org/10.5194/acpd-8-907-2008

Lawin, H., Agodokpessi, G., Ayelo, P., Kagima, J., Sonoukon, R., Mbatchou Ngahane, B.H., Awopeju, O., Vollmer, W.M., Nemery, B., Burney, P., Fayomi, B., 2016. A cross-sectional study with an improved methodology to assess occupational air pollution exposure and respiratory health in motorcycle taxi driving. Sci. Total Environ. 550, 1–5. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.068

Lawler, M.J., Sander, R., Carpenter, L.J., Lee, J.D., von Glasow, R., Sommariva, R., Saltzman, E.S., 2011. HOCl and $Cl_2$ observations in marine air. Atmospheric Chem. Phys. 11, 7617–7628. https://doi.org/10.5194/acp-11-7617-2011

Le, T., Wang, Y., Liu, L., Yang, J., Yung, Y.L., Li, G., Seinfeld, J.H., 2020. Unexpected air pollution with marked emission reductions during the COVID-19 outbreak in China. Science 369, 702–706. https://doi.org/10.1126/science.abb7431

Lee, R.F., 2003. Photo-oxidation and Photo-toxicity of Crude and Refined Oils. Spill Sci. Technol. Bull., Longer-Term Weathering Processes of Spilled Oil 8, 157–162. https://doi.org/10.1016/S1353-2561(03)00015-X

Lee, S.C., n.d. Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00040-1

Liakakou, E., Vrekoussis, M., Bonsang, B., Donousis, Ch., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., 2007. Isoprene above the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the atmosphere. Atmos. Environ. 41, 1002–1010. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.09.034

Ling, Z.H., Guo, H., Cheng, H.R., Yu, Y.F., 2011. Sources of ambient volatile organic compounds and their contributions to photochemical ozone formation at a site in the Pearl River Delta, southern China. Environ. Pollut., Nitrogen Deposition, Critical Loads and Biodiversity 159, 2310–2319. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.05.001

Litvak, M.E., Monson, R.K., 1998. Patterns of induced and constitutive monoterpene production in conifer needles in relation to insect herbivory. Oecologia 114, 531–540. https://doi.org/10.1007/s004420050477

Liu, J., Mu, Y., Zhang, Y., Zhang, Z., Wang, X., Liu, Y., Sun, Z., 2009. Atmospheric levels of BTEX compounds during the 2008 Olympic Games in the urban area of Beijing. Sci. Total Environ. 408, 109–116. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.09.026

Logan, J.A., 1985. Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. J. Geophys. Res. Atmospheres 90, 10463–10482. https://doi.org/10.1029/JD090iD06p10463

Logan, J.A., 1983. Nitrogen oxides in the troposphere: Global and regional budgets. J. Geophys. Res. Oceans 88, 10785–10807. https://doi.org/10.1029/JC088iC15p10785

Loreto, F., Pinelli, P., Manes, F., Kollist, H., 2004. Impact of ozone on monoterpene emissions and evidence for an isoprene-like antioxidant action of monoterpenes emitted by Quercus ilex leaves 24, 8.

Ma, Z., Liu, C., Zhang, C., Liu, P., Ye, C., Xue, C., Zhao, D., Sun, J., Du, Y., Chai, F., Mu, Y., 2019. The levels, sources and reactivity of volatile organic compounds in a typical urban area of Northeast China. J. Environ. Sci. 79, 121–134. https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.11.015

Magnotta, F., Johnston, H.S., 1980. Photodissociation quantum yields for the NO3 free radical. Geophys. Res. Lett. 7, 769–772. https://doi.org/10.1029/GL007i010p00769

Martín Porrero, M.P., Gallego-Iniesta García, M.P., Espinosa Ruiz, J.L., Tapia Valle, A., Cabañas Galán, B., Salgado Muñoz, M.S., 2010. Gas phase reactions of unsaturated esters with Cl atoms. Environ. Sci. Pollut. Res. 17, 539–546. https://doi.org/10.1007/s11356-009-0220-7

McGillen, M.R., Archibald, A.T., Carey, T., Leather, K.E., Shallcross, D.E., Wenger, J.C., Percival, C.J., 2011. Structure–activity relationship (SAR) for the prediction of gas-phase ozonolysis rate coefficients: an extension towards heteroatomic unsaturated species. Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 2842–2849. https://doi.org/10.1039/C0CP01732A

McGillen, M.R., Carter, W.P.L., Mellouki, A., Orlando, J.J., Picquet-Varrault, B., Wallington, T.J., 2020. Database for the kinetics of the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds (preprint). Atmosphere – Atmospheric Chemistry and Physics. https://doi.org/10.5194/essd-2019-236

Mehlman, n.d. Dangerous properties of petroleum-refining products: carcinogenicity of motor fuels (gasoline). https://doi.org/10.1002/tcm.1770100505

Mellouki, A., Wallington, T.J., Chen, J., 2015. Atmospheric Chemistry of Oxygenated Volatile Organic Compounds: Impacts on Air Quality and Climate. Chem. Rev. 115, 3984–4014. https://doi.org/10.1021/cr500549n

Menut, L., Bessagnet, B., Siour, G., Mailler, S., Pennel, R., Cholakian, A., 2020. Impact of lockdown measures to combat Covid-19 on air quality over western Europe. Sci. Total Environ. 741, 140426. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140426

Meylan, W.M., Howard, P.H., 1993. Computer estimation of the Atmospheric gas-phase reaction rate of organic compounds with hydroxyl radicals and ozone. Chemosphere 26, 2293–2299. https://doi.org/10.1016/0045-6535(93)90355-9

Monod, A., Sive, B.C., Avino, P., Chen, T., Blake, D.R., Sherwood Rowland, F., 2001. Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene. Atmos. Environ. 35, 135–149. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00274-0

Monson, R.K., Grote, R., Niinemets, Ü., Schnitzler, J.-P., 2012. Modeling the isoprene emission rate from leaves. New Phytol. 195, 541–559. https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2012.04204.x

Müller, J.-F., 1992. 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

Nelson, Quigley, 1983. The m,p-xylenes:ethylbenzene ratio. A technique for estimating hydrocarbon age in ambient atmospheres. Atmospheric Environ. 1967 17, 659–662. https://doi.org/10.1016/0004-6981(83)90141-5

Norris, G., Duvall, R., Brown, S., Bai, S., 2014. Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide 136.

Oguntoke, O., Adebulehin, A.T., Annegarn, H.J., 2013. Biomass Energy Utilisation, Air Quality and the Health of Rural Women and Children in Ido LGA, South-Western Nigeria. Indoor Built Environ. 22, 528–534. https://doi.org/10.1177/1420326X12444784

Paatero, P., Eberly, S., Brown, S.G., Norris, G.A., 2014. Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions. Atmospheric Meas. Tech. 7, 781–797. https://doi.org/10.5194/amt-7-781-2014

Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. Environmetrics 5, 111–126. https://doi.org/10.1002/env.3170050203

Passant, N.R., 2002. Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds 289.
Platt, U., Heintz, F., 1994. Nitrate Radicals in Tropospheric Chemistry. Isr. J. Chem. 34, 289–300. https://doi.org/10.1002/ijch.199400033
R Core Team, 2018. R: A Language and Environment for Statistical Computing. Found. Stat. Comput.
Rad, H.D., Babaei, A.A., Goudarzi, G., Angali, K.A., Ramezani, Z., Mohammadi, M.M., 2014. Levels and sources of BTEX in ambient air of Ahvaz metropolitan city. Air Qual. Atmosphere Health 7, 515–524. https://doi.org/10.1007/s11869-014-0254-y
Roberts, J.M., Fehsenfeld, F.C., Liu, S.C., Bollinger, M.J., Hahn, C., Albritton, D.L., Sievers, R.E., 1984. Measurements of aromatic hydrocarbon ratios and NOx concentrations in the rural troposphere: Observation of air mass photochemical aging and NOx removal. Atmospheric Environ. 1967 18, 2421–2432. https://doi.org/10.1016/0004-6981(84)90012-X
Rudolph, J., Koppmann, R., Plass-Dülmer, Ch., 1996. The budgets of ethane and tetrachloroethene: Is there evidence for an impact of reactions with chlorine atoms in the troposphere? Atmos. Environ., Joint 8th CAGCP and 2nd IGAC Conference on Global Atmospheric Chemistry 30, 1887–1894. https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00385-1
Sander, R., 2015. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. Atmospheric Chem. Phys. 15, 4399–4981. https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015
Saunders, S.M., Baulch, D.L., Cooke, K.M., Pilling, M.J., Smurthwaite, P.I., 1994. Kinetics and mechanisms of the reactions of OH with some oxygenated compounds of importance in tropospheric chemistry. Int. J. Chem. Kinet. 26, 113–130. https://doi.org/10.1002/kin.550260112
Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2016. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. John Wiley & Sons.
Shi, X., Brasseur, G.P., 2020. The Response in Air Quality to the Reduction of Chinese Economic Activities During the COVID-19 Outbreak. Geophys. Res. Lett. 47, e2020GL088070. https://doi.org/10.1029/2020GL088070
Shu, Y., Atkinson, R., 1995. Atmospheric lifetimes and fates of a series of sesquiterpenes. J. Geophys. Res. Atmospheres 100, 7275–7281. https://doi.org/10.1029/95JD00368
Sidebottom, H., Tracy, J., 1997. Kinetics and Mechanism for the Reaction of Ozone with Cycloalkenes, in: Le Bras, G. (Ed.), Chemical Processes in Atmospheric Oxidation: Laboratory Studies of Chemistry Related to Tropospheric Ozone, Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 218–224. https://doi.org/10.1007/978-3-642-59216-4_23
Sillman, S., 1999. The relation between ozone, NOx and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. Atmos. Environ. 33, 1821–1845. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00345-8
Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrakou, T., Müller, J.-F., Kuhn, U., Stefani, P., Knorr, W., 2014. Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years. Atmospheric Chem. Phys. 14, 9317–9341. https://doi.org/10.5194/acp-14-9317-2014
Singh, V., Singh, S., Biswal, A., Kesarkar, A.P., Mor, S., Ravindra, K., 2020. Diurnal and temporal changes in air pollution during COVID-19 strict lockdown over different regions of India. Environ. Pollut. 266, 115368. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115368
Sokolov, O., Hurley, M.D., Wallington, T.J., Kaiser, E.W., Platz, J., Nielsen, O.J., Berho, F., Rayez, M.-T., Lesclaux, R., 1998. Kinetics and Mechanism of the Gas-Phase Reaction

of Cl Atoms with Benzene. J. Phys. Chem. A 102, 10671–10681. https://doi.org/10.1021/jp9828080

Spicer, C.W., Chapman, E.G., Finlayson-Pitts, B.J., Plastridge, R.A., Hubbe, J.M., Fast, J.D., Berkowitz, C.M., 1998. Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air. Nature 394, 353–356. https://doi.org/10.1038/28584

Spivakovsky, C.M., Logan, J.A., Montzka, S.A., Balkanski, Y.J., Foreman-Fowler, M., Jones, D.B.A., Horowitz, L.W., Fusco, A.C., Brenninkmeijer, C. a. M., Prather, M.J., Wofsy, S.C., McElroy, M.B., 2000. Three-dimensional climatological distribution of tropospheric OH: Update and evaluation. J. Geophys. Res. Atmospheres 105, 8931–8980. https://doi.org/10.1029/1999JD901006

Stohl, A., Eckhardt, S., Forster, C., James, P., Spichtinger, N., 2002. On the pathways and timescales of intercontinental air pollution transport. J. Geophys. Res. Atmospheres 107, ACH 6-1-ACH 6-17. https://doi.org/10.1029/2001JD001396

Stone, D., Whalley, L.K., Heard, D.E., 2012. Tropospheric OH and HO2 radicals: field measurements and model comparisons. Chem. Soc. Rev. 41, 6348–6404. https://doi.org/10.1039/C2CS35140D

Teruel, M.A., Lane, S.I., Mellouki, A., Solignac, G., Le Bras, G., 2006. OH reaction rate constants and UV absorption cross-sections of unsaturated esters. Atmos. Environ. 40, 3764–3772. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.03.003

Thornton, J.A., Kercher, J.P., Riedel, T.P., Wagner, N.L., Cozic, J., Holloway, J.S., Dubé, W.P., Wolfe, G.M., Quinn, P.K., Middlebrook, A.M., Alexander, B., Brown, S.S., 2010. A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry. Nature 464, 271–274. https://doi.org/10.1038/nature08905

Tobías, A., Carnerero, C., Reche, C., Massagué, J., Via, M., Minguillón, M.C., Alastuey, A., Querol, X., 2020. Changes in air quality during the lockdown in Barcelona (Spain) one month into the SARS-CoV-2 epidemic. Sci. Total Environ. 726, 138540. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138540

Tomas, A., Olariu, R.I., Barnes, I., Becker, K.H., 2003. Kinetics of the reaction of O3 with selected benzenediols. Int. J. Chem. Kinet. 35, 223–230. https://doi.org/10.1002/kin.10121

Ukpebor, E.E., Ukpebor, J.E., Eromomene, F., Odiase, J.I., Okoro, D., 2010. Spatial and Diurnal Variations of Carbon Monoxide (CO) Pollution from Motor Vehicles in an Urban Centre. Pol J Env. Stud 8.

Volz, A., Kley, D., 1988. Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century. Nature 332, 240–242. https://doi.org/10.1038/332240a0

Wang, G., Cheng, S., Wei, W., Zhou, Y., Yao, S., Zhang, H., 2016. Characteristics and source apportionment of VOCs in the suburban area of Beijing, China. Atmospheric Pollut. Res. 7, 711–724. https://doi.org/10.1016/j.apr.2016.03.006

Wang, J., Sun, S., Zhang, Chongxu, Xue, C., Liu, P., Zhang, Chenglong, Mu, Y., Wu, H., Wang, D., Chen, H., Chen, J., 2020. The pollution levels, variation characteristics, sources and implications of atmospheric carbonyls in a typical rural area of North China Plain during winter. J. Environ. Sci. 95, 256–265. https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.05.003

Wang, L., Arey, J., Atkinson, R., 2005. Reactions of Chlorine Atoms with a Series of Aromatic Hydrocarbons. Environ. Sci. Technol. 39, 5302–5310. https://doi.org/10.1021/es0479437

Warneke, C., McKeen, S.A., Gouw, J.A. de, 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., Blake, D.R., 2007. Determination of urban volatile organic compound emission ratios and comparison with an emissions database. J. Geophys. Res. Atmospheres 112. https://doi.org/10.1029/2006JD007930

Whiteley, K., Heggs, T., Koch, H., Mawer, R., Immel, W., 2000. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, in: Journal of The American Chemical Society - J AM CHEM SOC. https://doi.org/10.1002/14356007.a21_487

Wingenter, O.W., Kubo, M.K., Blake, N.J., Smith, T.W., Blake, D.R., Rowland, F.S., 1996. Hydrocarbon and halocarbon measurements as photochemical and dynamical indicators of atmospheric hydroxyl, atomic chlorine, and vertical mixing obtained during Lagrangian flights. J. Geophys. Res. Atmospheres 101, 4331–4340. https://doi.org/10.1029/95JD02457

Wolkoff, P., Wilkins, C.K., Clausen, P.A., Nielsen, G.D., 2006. Organic compounds in office environments - sensory irritation, odor, measurements and the role of reactive chemistry. Indoor Air 16, 7–19. https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2005.00393.x

World Population Prospects: The 2017 Revision | Multimedia Library - United Nations Department of Economic and Social Affairs [WWW Document], 2017. URL https://www.un.org/development/desa/publications/world-population-prospects-the-2017-revision.html (accessed 3.15.21).

Yan, F., Winijkul, E., Jung, S., Bond, T.C., Streets, D.G., 2011. Global emission projections of particulate matter (PM): I. Exhaust emissions from on-road vehicles. Atmos. Environ. 45, 4830–4844. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.06.018

Zhang, Z., Zhang, Y., Wang, X., Lü, S., Huang, Z., Huang, X., Yang, W., Wang, Y., Zhang, Q., 2016. Spatiotemporal patterns and source implications of aromatic hydrocarbons at six rural sites across China's developed coastal regions: AROMATICS IN CHINA'S DEVELOPED REGIONS. J. Geophys. Res. Atmospheres 121, 6669–6687. https://doi.org/10.1002/2016JD025115

Zhou, L., Ravishankara, A.R., Brown, S.S., Idir, M., Zarzana, K.J., Daële, V., Mellouki, A., 2017. Kinetics of the Reactions of NO3 Radical with Methacrylate Esters. J. Phys. Chem. A 121, 4464–4474. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b02332

Ziemann, P.J., Atkinson, R., 2012. Kinetics, products, and mechanisms of secondary organic aerosol formation. Chem. Soc. Rev. 41, 6582. https://doi.org/10.1039/c2cs35122f

# Min CAI

# Composés organiques volatils dans l'atmosphère : mesures de terrain et étude en laboratoire de dégradation d'une famille d'esters

Résumé :

La pollution atmosphérique à l'échelle locale et régionale est un problème d'environnement majeur en raison des effets qu'elle engendre sur la santé de l'homme et son environnement. Ce type de pollution est dû notamment à l'oxydation de composés organiques volatils (COVs) par différents oxydants atmosphériques comme les radicaux hydroxyles (OH), nitrates ($NO_3$), l'atome de chlore (Cl) ou l'ozone ($O_3$). Il est donc nécessaire de bien connaître les mécanismes chimiques de dégradation de ces COVs dans les conditions atmosphériques. L'objet de cette étude comprend d'abord des mesures de constantes de vitesse de réaction d'esters insaturés, avec les radicaux OH et l'ozone ainsi que la détermination de leurs mécanismes réactionnels. Ces esters sont des COVs souvent utilisés dans l'industrie. Ceux qui ont été ciblés sont le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-propyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'iso-propyle, le méthacrylate d'iso-butyle et le méthacrylate de méthyle entièrement deutéré ; l'objectif étant aussi d'étudier l'effet de la substitution sur la réactivité de ces composés. Ces mesures cinétiques ont été réalisées à l'aide de deux dispositifs expérimentaux, une cellule de photolyse laser couplée à la fluorescence induite par laser et une chambre de simulation atmosphérique. Cette dernière a aussi été utilisée pour les études mécanistiques de ces réactions.

En plus des études conduites au laboratoire, ce travail présente des études effectuées sur le terrain en air ambiant. Des mesures réalisées au supersite – Voltaire-Helios, situé sur le campus CNRS d'Orléans, visaient à analyser l'effet du premier confinement lié à la pandémie de Covid-19. Ce travail présente aussi les résultats de la première grande campagne de mesures réalisée au Maroc dans la station de recherche atmosphérique ATLAS-MOHAMMED V vouée à devenir un observatoire à long terme de l'environnement atmosphérique régional en Afrique du Nord.

Mots clés : Chimie atmosphérique, pollution, radicaux OH, ozone, cinétiques de réaction, constantes de vitesse, Composés Organiques Volatils

# Volatile organic compounds in the atmosphere: field measurements and laboratory study of the degradation of a series of esters

Summary:

Air pollution on a local and regional scale is a major environmental problem because of the effects on human health and the environment. This pollution is due in particular to the oxidation of volatile organic compounds (VOCs) by various atmospheric oxidants such as hydroxyl radicals (OH), nitrates ($NO_3$), chlorine atom (Cl) or ozone ($O_3$). It is therefore necessary to know the chemical mechanisms of degradation of these VOCs under atmospheric conditions. The aim of this study is to measure the reaction rate constants of unsaturated esters with OH radicals and ozone, and to determine their mechanisms of reaction. These esters are often used in industry. Those targeted in the present work are methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-propyl methacrylate, n-butyl methacrylate, iso-propyl methacrylate, iso-butyl methacrylate and fully deuterated methyl methacrylate; the aim being also to study the effect of substitution on the reactivity of these compounds. These kinetic measurements were carried out using two experimental set-ups, a laser photolysis cell coupled to laser-induced fluorescence and an atmospheric simulation chamber. The latter was also used for the mechanistic studies of these reactions.

In addition to the laboratory studies, this work reports on field studies in ambient air. Measurements carried out at the Voltaire-Helios supersite, located on the CNRS campus in Orléans, were aimed at analysing the effect of the first lockdown related to the Covid-19 pandemic. This work also presents the results of the first major field campaign carried out in Morocco at the ATLAS-MOHAMMED V atmospheric research station, which is intended to become a long-term observatory for the regional atmospheric environment in North Africa studies.

Keywords: Atmospheric chemistry, pollution, OH radicals, ozone, kinetics, rate constants, volatile organic compounds

**Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement (ICARE)**
**1C, Avenue de la recherche scientifique**
**45071 ORLEANS CEDEX 02**