

# Source et évolution de la pollution carbonée organique dans l'atmosphère

## Responsable scientifique :

Agnès BORBON  
Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes  
Atmosphériques (LISA) UMR-CNRS 7583 Universités  
Paris-Est Créteil et Paris Diderot  
Institut Pierre-Simon Laplace des sciences de  
l'environnement (IPSL)  
61 Avenue du Général de Gaulle  
94010 Créteil cedex  
[agnes.borbon@lisa.u-pec.fr](mailto:agnes.borbon@lisa.u-pec.fr)

## Equipes et chercheurs impliqués :

Centre d'Enseignement et de recherche en  
Environnement Atmosphérique (CEREA) : C.  
SEIGNEUR, M. BOCQUET

LISA : M. CAMREDON, B. AUMONT

Laboratoire des Sciences du Climat et de  
l'Environnement (LSCE) : V. GROS

Mines Douai : S. SAUVAGE, V. MICHOU, S.  
DUSANTER, N. LOCOGE

**Mots clés :** Carbone organique gazeux, Source,  
Réactivité, COV oxygénés, Panaches de pollution

---

## CONTEXTE ET OBJECTIFS DU PROJET

Le projet CARBO-SOR (pour « *Source et Réactivité du Carbone Organique gazeux dans les panaches de pollution continentaux* ») s'est intéressé aux sources et au transport atmosphérique de la pollution carbonée organique, principalement d'origine anthropique. Ce projet était intégré à plusieurs actions du programme ChArMEx<sup>1</sup> (voir encadré p.31), avec comme domaine d'étude le bassin ouest méditerranéen.

Le transport des polluants atmosphériques (Composés Organiques Volatils – COV –, oxydes d'azote – NOx –,

particules primaires) contribue à dégrader la qualité de l'air jusque dans des zones dites réceptrices, parfois très éloignées des sources de pollution. L'impact de ce transport dépend à la fois de la nature et de l'intensité des émissions primaires mais aussi des processus de transformation auxquels sont soumis les polluants au cours de leur transport atmosphérique. Les émissions de COV proviennent de sources anthropiques et biotiques donc la localisation est généralement bien identifiée. Cependant, **de larges incertitudes sont souvent associées à la valeur de ces émissions, à leur variabilité temporelle et à leur composition chimique.** Ces incertitudes s'ajoutent à celles liées aux processus qui transforment ces polluants primaires en espèces secondaires. L'ensemble de ces transformations chimiques conduit notamment à la formation d'une multitude de composés secondaires, comme l'ozone, mais aussi à la formation d'Aérosols Organiques Secondaires (AOS). Il faut noter que ces composés secondaires sont des agents du forçage radiatif terrestre<sup>2</sup> et que leurs effets sur la santé sont notables. Les impacts de cette pollution secondaire sont aujourd'hui difficilement quantifiables, les connaissances relatives à ses sources, sa composition et à son évolution au sein des masses d'air restant très parcellaires.

Dans ce contexte, l'objectif du projet CARBO-SOR était :

- d'identifier et de quantifier les sources du carbone organique gazeux d'origine primaire et secondaire ;
- d'en évaluer la composition et l'évolution dans les panaches de pollution continentaux ;
- d'en évaluer les impacts atmosphériques.

Pour atteindre ces objectifs, une étude de cas a notamment été réalisée sur un site récepteur de fond, intégré au dispositif expérimental des campagnes du programme ChArMEx.

<sup>1</sup> - Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment.

<sup>2</sup> - Différence entre l'énergie radiative reçue et l'énergie radiative émise par un système climatique donné

## La convention de Genève sur le Transport à Longue Distance de Polluants

La Convention internationale de Genève sur la pollution transfrontière (CLRTAP: Convention for the Long Range Transport of Air Pollutants), signée en 1979, a été suivie de huit protocoles.

Le premier d'entre eux en 1984, le protocole EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) a pour but de fournir aux gouvernements signataires, dont la France, des informations scientifiques pour aider aux négociations et vérifier l'application des autres protocoles de la Convention visant à réduire les émissions de polluants. Ses principaux objectifs sont de :

- collecter des données d'émissions européennes et établir des inventaires ;
- surveiller la qualité de l'air et des précipitations dans les zones éloignées de sources de pollution ;
- modéliser le transport atmosphérique et des dépôts de polluants.

## PRÉSENTATION DES TRAVAUX DE RECHERCHE

### Méthodologie

Le projet CARBO-SOR a combiné différentes approches, dont certaines ont été développées au cours du projet : techniques expérimentales, modélisation statistique et modélisation déterministe.

Un modèle d'inversion des sources à partir des mesures disponibles a d'abord été développé pour l'estimation des émissions de 14 COV primaires majeurs anthropiques et

biotiques (isoprène) à l'échelle de l'Europe. Ce modèle vise à corriger a posteriori l'inventaire de référence (issu des travaux de l'EMEP<sup>3</sup>). Ce développement a combiné les mesures disponibles du réseau EMEP (voir encadré) pour l'année 2005 et le modèle de chimie-transport Polair3D de la plateforme de modélisation Polyphemus dans une version réduite linéaire. **La méthode élaborée pourrait être utilisée pour développer un inventaire européen corrigé en utilisant les données de COV obtenus dans le projet.** La mise en œuvre, en parallèle de modèles statistiques de type source-orienté sur les données de la campagne, a déjà permis de localiser les zones sources potentielles impactant le site de mesure et d'estimer cet impact sous la forme de carte de contributions de zones sources.

Pour déterminer expérimentalement la composition chimique de la pollution secondaire, deux techniques de mesures complémentaires ont par ailleurs été adaptées et validées sur le terrain :

- mesure en ligne de la réactivité totale vis-à-vis du radical hydroxyle OH – principal puits des COV dans l'atmosphère – qui s'appuie sur la méthode comparative de mesure de la réactivité ;
- mesure hors ligne des COV oxygénés mono et polyfonctionnels par la technique IMPIOVOC (IMPigers for Oxygenated VOC) qui associe un prélèvement gaz-liquide, une étape de dérivation chimique suivis d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).

Ces deux techniques ont été mises en œuvre avec succès au cours de la campagne de mesure intensive du programme ChArMEx réalisée au Cap Corse du 15 juillet au 5 août 2013. Elles faisaient partie d'un dispositif instrumental plus large permettant notamment de décrire la composition du carbone organique gazeux de manière la plus exhaustive possible. Pour la deuxième technique, un retard important dans l'analyse des échantillons n'a pas permis de finaliser l'identification et la quantification des composés dans le cadre du projet, mais le travail se poursuit dans le cadre plus large de ChArMEx.

Enfin, un modèle chimique de boîte, permettant de décrire l'évolution de la composition chimique du carbone organique gazeux des panaches de pollution pour de quantifier la réactivité d'OH, a été mis en œuvre. Il consiste en représentation exhaustive de la chimie en phase gazeuse du carbone organique gazeux (soit  $3.10^6$  réactions) à partir des émissions de 183 précurseurs primaires pour, notamment, deux scénarii continental et de panache, chimiquement représentatifs de la troposphère continentale.

## Principaux résultats

Composition et réactivité du carbone organique gazeux  
Les mesures réalisées au Cap Corse au cours de la campagne ChArMEx ont permis d'établir une base de données unique, extrêmement détaillée et complexe pour le carbone organique gazeux (voir figure 1). D'une part, elles ont montré de très faibles niveaux de concentrations de COV d'origine anthropique (quelques millièmes de parties par millions - ppt) et des niveaux significatifs des COV d'origine biogénique qui sont émis localement (jusqu'à 1200 ppt pour l'isoprène). D'autre part, la distribution du carbone organique gazeux est dominée par les COV oxygénés qui expliquent en moyenne 69 % de la distribution en volume. Enfin, la réactivité totale mesurée est basse (5 sec<sup>-1</sup> en moyenne), en accord avec les faibles niveaux de concentrations, mais présente une variabilité temporelle importante (maximum : 15 sec<sup>-1</sup>).

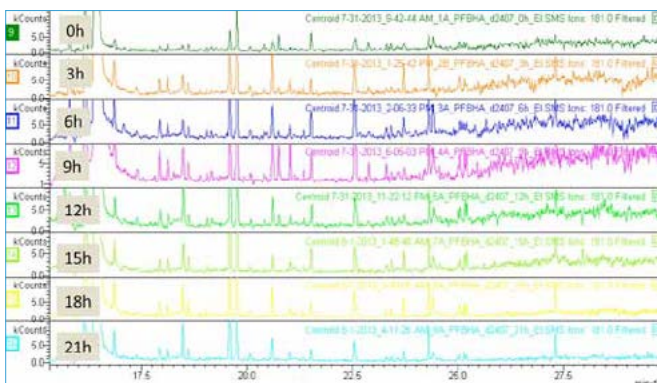


Figure 1 – Chromatogramme de la journée du 24 juillet 2013 révélant l'augmentation, au cours d'une journée, du nombre de composés oxygénés (carbonylés, hydroxylés, acides carboxyliques) dans les masses d'air échantillonnées au Cap Corse pendant la campagne ChArMEx de l'été 2013. L'axe des abscisses montre la durée de 40 minutes pendant laquelle un échantillon d'air est analysé. En ordonnées, on voit le nombre de coups par seconde (kCounts) mesuré, chaque pic révélant, pour un échantillon donné, la présence d'un composé oxygéné.

Plusieurs indicateurs qualitatifs et quantitatifs ont été élaborés afin de qualifier les événements de transport longue distance selon trois critères : le temps de transport moyen depuis la dernière contamination anthropique potentielle, l'origine des masses d'air, et les traceurs photochimiques. La combinaison de ces différents indicateurs s'est avérée concluante et montre que les secteurs nord-est et ouest dominant (20 % et 30 % des occurrences respectivement) avec, pour ces derniers, des temps de transport supérieurs à 1,5 jour associés aux âges photochimiques les plus élevés et caractéristiques de sites de fond très reculés.

L'analyse des variations des concentrations de l'ensemble des COV, de la réactivité mesurée et de la réactivité

manquante, c'est-à-dire non expliquée par les COV actuellement identifiés et quantifiés, n'a pas mis en évidence de relation systématique entre l'origine des masses d'air et les niveaux et la composition du carbone organique gazeux. En particulier, un cycle diurne similaire et une réactivité plus importante au cours des journées associées à des températures élevées et à de forts niveaux de COV biogénique suggèrent que les émissions biogéniques locales de COV seraient un des principaux paramètres contrôlant les niveaux et la variabilité de la réactivité du radical hydroxyle (OH) pendant la campagne au Cap Corse, expliquant en moyenne 50 % de la réactivité calculée. **Toutefois, le fait d'observer une réactivité manquante plus importante pendant une période où les masses d'air proviennent de l'Ouest, avec un temps de transport de 36 à 48 heures, suggère l'impact potentiel de composés secondaires fonctionnalisés et réactifs (fonctions oxygénées) mais non encore identifiés et quantifiés.** La présence possible mais non détectée d'autres monoterpènes ne peut sinon expliquer cette différence. Cette hypothèse est en accord avec d'autres études sur la réactivité manquante en site reculé.

Les observations réalisées pendant la campagne permettent de conforter qualitativement le modèle 0D pour le scénario d'évolution de panache aux échelles de temps du transport des masses d'air arrivant au Cap Corse (>10h). Les principales familles de COV oxygénées attendues (carbonylés, hydroxylés et acides) sont présentes au Cap Corse. Parmi elles, on retrouve des espèces carbonées mono-fonctionnalisées de faible poids moléculaire : acétone, butanone, peroxyacetyl nitrate, acétaldéhyde. Une augmentation des concentrations du carbone organique oxygéné simulé en phase gazeuse est observée après un transport de 10h, les COV oxygénés représentant alors 75% en masse du carbone organique total. La réactivité moyenne pour les scénarii estivaux est comprise entre 5 s<sup>-1</sup> et 8 s<sup>-1</sup> et la concentration en aérosol organique entre 5 et 10 µg.m<sup>-3</sup>. Ces valeurs sont cohérentes avec celles relevées au Cap Corse, même en s'affranchissant de la contribution des espèces biogéniques émises localement pour la réactivité mesurée.

## Sources du carbone organique gazeux

La modélisation inverse<sup>4</sup> a permis d'obtenir un inventaire corrigé des émissions<sup>5</sup> pour 14 COV anthropiques et un COV biogénique (isoprène), ainsi qu'une distribution spatiale des flux corrigés de l'inventaire de référence EMEP (voir figure 2). Une cartographie des sources du carbone organique gazeux primaire à l'échelle de l'Europe a ainsi été établie. Les simulations par le modèle de chimie

4 - Modélisation inverse : modélisation qui a pour objet d'estimer, à partir d'observations, les valeurs des paramètres du modèle permettant de retrouver les prévisions souhaitées  
5 - Inventaire d'émission : recensement de la nature et de la quantité des polluants atmosphériques émis par différentes sources en fonction de leur localisation

transport POLAIR 3D donnent de meilleurs résultats avec l'inventaire corrigé qu'avec l'inventaire original dans généralement plus de 80 % des cas lorsqu'on les compare avec les observations issues des stations EMEP.

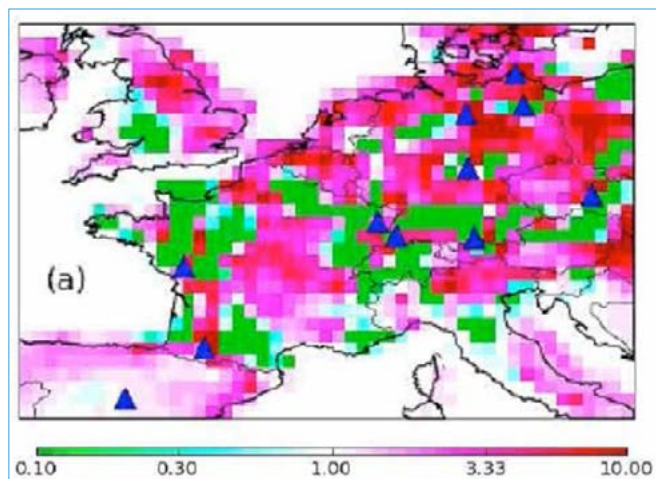


Figure 2 – Distribution spatiale sur l'Europe des rapports du flux d'émission corrigé par modélisation inverse et du flux d'émission original pour l'éthane (traceur anthropique). Une valeur égale à 1 correspond à aucune correction; les couleurs roses et rouges correspondent à des émissions corrigées supérieures aux émissions originales et les couleurs bleues et vertes correspondent à des émissions corrigées inférieures aux émissions originales. Les triangles bleus correspondent aux stations de mesure de fond.

La mise en œuvre complémentaire ou combinée de modèles statistiques d'association entre les sources et les récepteurs (Positive Matrix Factorization, Concentration Field, analyse factorielle) a permis de mettre en évidence l'impact, à l'échelle du transport longue distance, des sources d'émission primaires sur les concentrations mesurées au Cap Corse. Au-delà de la confirmation de la contribution de zones sources déjà reconnues par les inventaires d'émission, y compris celui corrigé après la modélisation inverse (Italie du Nord et Europe de l'Est), l'influence du Nord-Est de la Tunisie et du Nord-Est de l'Espagne a pu être révélée grâce à l'utilisation d'un COV oxygéné, l'hexanal, comme traceur de la formation secondaire au cours du transport dans des masses d'air au-delà de 24 heures (voir figure 3). Si l'on avait utilisé des composés primaires, l'impact de ces zones aurait été sous-estimé à cette échelle de temps.

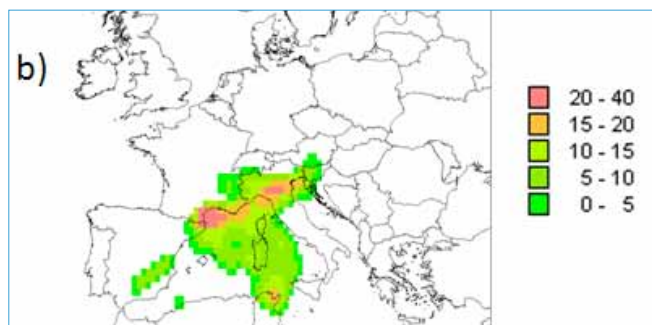


Figure 3 – Zones sources potentielles contribuant aux concentrations (ppb) en hexanal, polluant secondaire, issu principalement de l'oxydation des composés d'origine anthropique, observées sur le site du Cap Corse durant la campagne ChArMEX de l'été 2013 (carte obtenue par la méthode du Concentration Fields, à partir des observations et de l'analyse de la trajectographie des masses d'air)

## ENSEIGNEMENTS DU PROJET

Le projet CARBO-SOR confirme l'intérêt de l'étude des COV loin des zones d'émissions anthropiques où la contribution biotique peut être également importante et la nécessité du maintien de leur mesure systématique sur le long terme, en particulier s'agissant des espèces oxygénées encore peu renseignées. Leur observation et la compréhension de leur rôle clé dans les processus photochimiques intervenant pendant le transport restent essentielles pour l'amélioration et l'évaluation des modèles. Cette expérience a par ailleurs montré les difficultés et l'importance du déploiement nécessaire pour l'observation de ces espèces traces sur un site reculé. Enfin, le projet a montré la pertinence à renforcer les observations de fond sur le bassin ouest méditerranéen.

En termes d'intérêt pour les politiques publiques, le projet CARBO-SOR participe à une meilleure quantification des sources impactant la présence des COV en Europe, en particulier au sud de l'Europe. Il a apporté des éléments méthodologiques de caractérisation des sources primaires et secondaires avec, pour la première fois, la comparaison et la validation de deux méthodes complémentaires : la modélisation inverse et la modélisation statistique source-récepteur. Ces deux méthodes sont toutes deux à visée opérationnelle et déjà utilisées en ce sens aux Etats-Unis. Cette connaissance devrait permettre de mieux contraindre les émissions dans les modèles de chimie-transport. Par ailleurs, les résultats et l'expérience acquise sur la mise en œuvre de ces deux outils permettront d'évaluer les apports, les limites et la faisabilité de leur application dans la surveillance, l'évaluation et la gestion de la pollution longue distance.



---

# VALORISATION

---

## Publications

---

B. Aumont, R. Valorso, C. Mouchel-Vallon, M. Camredon, J. Lee-Taylor, S. Madronich, "Modeling SOA formation from the oxidation of intermediate volatility n-alkanes", *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 7577-7589, 2012.

Aumont, B, Camredon, M, Mouchel-Vallon, C, La, S, Ouzebidou, F, Valorso, R, Lee-Taylor, J, Madronich, S, Modeling the influence of alkane molecular structure on secondary organic aerosol formation, *Faraday Discussions*, 165, 105-122, 2013

Hodzic, S. Madronich, B. Aumont, J. Lee-Taylor, T. Karl, M. Camredon, C. Mouchel-Vallon, "Limited influence of dry deposition of semivolatile organic vapors on secondary organic aerosol formation in the urban plume", *Geophysical Research Letters*, 40, 3302–3307, 2013.

Koohkan, R.M., M. Bocquet, Y. Roustan, Y. Kim, C. Seigneur, Estimation of volatile organic compound emissions for Europe using data assimilation, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 5887-5905, 2013