

Institut National Polytechnique de Toulouse

N° d'ordre : 2198

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

Discipline : Sciences des Procédés

Présentée et soutenue publiquement par

Sophie MOUKHTAR

Le 11 février 2005

IMPACT DES EMISSIONS NATURELLES SUR LES EPISODES DE POLLUTION PHOTOCHEMIQUE. APPLICATION A LA REGION DU FOSSE RHENAN

Jury

MM. LE BRAS G.

Directeur de recherche CNRS

Rapporteur

THUNIS P.

Responsable de recherche, JRC

Rapporteur

BRUNET Y.

Directeur de recherche, INRA

Examineur

CROS B.

Professeur Université Paul Sabatier, Toulouse

Examineur

DOUSSIN J.F.

Maître de conférences, Université de Paris 7

Examineur

TORRES L.

Professeur, INP Toulouse

Examineur

VAUTARD R.

Directeur de recherche, CNRS

Examineur

SIMON V.

Maître de conférences, INP Toulouse

Directeur de thèse

ROUÏL L.

Ingénieur, INERIS

Co-Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Valérie Simon qui a encadré ce travail en laissant toujours place à l'initiative. Je suis également très reconnaissante à Laurence Rouïl, qui a co-dirigé ce travail et qui a permis qu'il existe. Leurs encouragements et la confiance qu'elles m'ont portée ont été pour moi un grand soutien tout au long de ces trois années.

J'exprime ma profonde reconnaissance à M. Le Bras et M. Thunis, rapporteurs de ce travail, pour leurs précieux conseils et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Je remercie également très chaleureusement les autres membres du jury, M. Brunet, M. Cros, M. Torres et M. Vautard pour leurs critiques perspicaces. Je remercie tout particulièrement Jean-François Doussin, membre du jury, Patrick Carlier et Nathalie Klawatsch-Carrasco qui ont suivi de près ce travail et dont les travaux ont contribué à sa cohérence. Nos discussions ont été pour moi une importante source d'inspiration.

Je remercie Guy Landrieu de m'avoir accueilli au sein de l'unité modélisation de l'INERIS. J'ai eu la chance d'y côtoyer des gens très sympathiques qui ont contribué à rendre ces années très agréables. J'adresse donc un salut amical à Laure M., Cécile, Frédéric, Anne-Christine (thank you for the english), Sébastien, Jean-Marc, Christiane, Marion, Laure D., Corinne, Olivier, Eva et Marc. J'adresse mes plus vifs remerciements à Bertrand Bessagnet, qui m'a toujours aidé, conseillé et encouragé avec une patience admirable. Son humour et sa gentillesse ont contribué à rendre ces trois années particulièrement joyeuses. Je remercie également les personnes rencontrées à l'ENSIACET : Sylvie, Laurent, Cédric avec qui j'ai partagé les aléas du terrain et Marc B.

Une grande partie de ce travail repose sur la campagne de terrain organisée par l'ASPA. Je tiens à remercier ici Joseph Kleinpeter, Emmanuel Rivière, Nathalie Leclerc, Gilbert Mounier, Brunot Elsass, Sébastien Dubost et Hélène Castebrunet.

Et, parce qu'il y a une vie en dehors de la thèse, je remercie tous ceux qui m'ont entouré et soutenu. Je remercie donc très chaleureusement mes parents et mes frères : Marc et Julien, Ingrid et mon neveu Théodore, ma mamie, mes cousins : Hamida, Leïla, Ikbal et Karim. J'adresse une pensée particulière à mon oncle Abdou.

Je n'oublie pas mes très chers amis, Nora, Eloïse et Zab pour nos soirées entre filles, Gwénaëlle, Olivier, Ilyass et Anne, Ahmed, Yann, Gilles (pour nos plongées du we), Dorothée, les thésards de Villefranche : Valou, Kadi et Juan et les z'houcheux : Marie, Bastien et Julien. Un petit mot pour Nicole qui nous manque.

Enfin, je remercie très fort Alex, d'avoir été à mes côtés pendant ces belles années...

RESUME :

Les Composés Organiques Volatils (COV) biotiques jouent un rôle significatif dans la formation et le développement d'épisodes de pollution photochimique. Leur forte réactivité et leur abondance dans la troposphère, en font des précurseurs significatifs de l'ozone, des PANs et du formaldéhyde.

La prise en compte de ces COV par les modèles de prévision de la qualité de l'air se heurte aux incertitudes relatives à la quantification de leurs émissions et aux mécanismes chimiques de la troposphère dans lesquels ils sont impliqués.

Dans ce contexte, la prise en compte des COV biotiques dans le modèle de chimie-transport CHIMERE a été améliorée en intégrant une double approche, numérique et expérimentale. Concernant les émissions biotiques, des mesures de terrain réalisées lors d'une campagne européenne, ont permis la détermination sur site de taux et flux d'émission de COV biotiques de trois espèces forestières très abondantes en France : *Abies alba*, *Fagus sylvatica* et *Pseudotsuga menziesii*, à partir de la méthode des cuvettes instrumentées. Ces résultats, complétés par une étude bibliographique, ont permis de mettre à jour la base de données des facteurs d'émission spécifique de la zone d'étude et de la France. Cette base de données a été utilisée pour estimer les émissions annuelles de COV par l'écosystème forestier français.

Concernant la réactivité des COV biotiques, une synthèse critique de la bibliographie a conduit à l'élaboration d'un nouveau mécanisme chimique permettant de mieux modéliser leur réactivité. Les développements effectués ont abouti à une nouvelle version du modèle CHIMERE dont les résultats ont été évalués par rapport aux observations disponibles dans la région du Fossé Rhéna, région fortement émettrice de COV biotiques. Si la modélisation des concentrations d'ozone est peu affectée par les modifications apportées, la modélisation des concentrations de PANs et de formaldéhyde y est nettement sensible.

Une importante étude de sensibilité relative à la prise en compte des COV biotiques dans les modèles, a permis de mettre en évidence la nécessité et la pertinence de réaliser des compromis et des simplifications pour modéliser la contribution des COV biotiques dans la formation d'épisode photochimique à l'ozone. Des mesures de terrain et des travaux pour affiner la connaissance des processus réactionnels seront néanmoins toujours nécessaires pour simuler correctement les autres polluants secondaires ainsi que les aérosols organiques.

DISCIPLINE : Sciences des procédés

MOTS CLES : COV, terpènes, écosystème forestier, émissions, modélisation, CHIMERE, pollution photochimique, ozone, PANs, formaldéhyde.

Laboratoire Chimie Energie et Environnement, Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques, 118, route de Narbonne, 31077 TOULOUSE

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE I : LES COV BIOTIQUES.....	5
1. GENERALITES SUR LES COV BIOTIQUES.....	5
1.1. <i>Qu'est ce qu'un COV ?</i>	5
1.2. <i>Les COV biotiques</i>	5
1.3. <i>Mécanismes de biosynthèse</i>	8
1.4. <i>Régulation des émissions de terpénoïdes aux échelles cellulaire et foliaire</i>	10
1.5. <i>Rôle des composés terpéniques</i>	13
2. MESURE DES ÉMISSIONS BIOTIQUES.....	14
2.1. <i>Les méthodes micrométéorologiques</i>	14
2.2. <i>La méthode des cuvettes</i>	15
3. MODÉLISATION DES TAUX D'ÉMISSION.....	17
3.1. <i>Elaboration des algorithmes d'émission biotique</i>	17
3.2. <i>Détermination du flux d'émission à l'échelle du couvert végétal</i>	19
3.3. <i>Nouvelle méthodologie</i>	20
4. CONCLUSION DU CHAPITRE I.....	23
CHAPITRE II : CHIMIE TROPOSPHÉRIQUE DES COV BIOTIQUES.....	25
1. BREF RAPPEL SUR LA CHIMIE ATMOSPHERIQUE.....	26
1.1. <i>La troposphère</i>	26
1.2. <i>L'ozone</i>	27
1.3. <i>Le radical hydroxyle</i>	31
1.4. <i>Le radical Nitrate (NO₃)</i>	32
2. PROCESSUS REACTIONNELS DES PRINCIPAUX TERPÈNES DANS LA TROPOSPHÈRE.....	33
2.1. <i>Réactivité de l'isoprène</i>	33
2.2. <i>Réactivité de l'a-pinène</i>	39
2.3. <i>Réactivité du b-pinène</i>	43
2.4. <i>Réactivité du D-limonène</i>	47
2.5. <i>Réactivité du sabinène</i>	50

3.	LES AUTRES MONOTERPÈNES.....	52
4.	LES AUTRES COV.....	55
4.1.	<i>Les sesquiterpènes.....</i>	55
4.2.	<i>Réactivité du MBO.....</i>	55
5.	RÉACTIVITÉ DES COMPOSES ORGANIQUES SECONDAIRES EN PHASE GAZEUSE.....	57
5.1.	<i>Réactivité des carbonyles secondaires : MVK et MAC.....</i>	57
5.2.	<i>Le pinonaldéhyde, la nopinone et la sabina cétone.....</i>	60
6.	CONVERSION GAZ/PARTICULES : FORMATION DES AÉROSOLS ORGANIQUES SECONDAIRES.....	63
6.1.	<i>Généralités.....</i>	63
6.2.	<i>Les AOS biotiques.....</i>	64
7.	CONCLUSION DU CHAPITRE II.....	65

CHAPITRE III : MODÉLISATION DES ÉPISODES DE POLLUTION

PHOTOCHIMIQUE – LES OUTILS 67

1.	PRÉSENTATION GÉNÉRALE DU MODÈLE CHIMERE.....	68
2.	CONSTRUCTION D'UNE BASE DE DONNÉES D'ÉMISSIONS BIOTIQUES.....	70
2.1.	<i>Les bases de données de végétation.....</i>	70
2.2.	<i>Potentiel d'émission E_j et densité D_j.....</i>	71
3.	DESCRIPTION DU CODE CHIMIQUE DANS CHIMERE.....	71
3.1.	<i>Le code chimique initial : MELCHIOR 1.....</i>	71
3.2.	<i>Le code chimique réduit : MELCHIOR 2.....</i>	74
4.	CRÉATION D'UN CODE CHIMIQUE SPÉCIFIQUE DES COV BIOTIQUES.....	75
4.1.	<i>Prise en compte des carbonyles secondaires.....</i>	75
4.2.	<i>Réaction de recombinaison de radicaux.....</i>	77
4.3.	<i>Description du code chimique spécifique des COV biotiques.....</i>	78
5.	CONCLUSION DU CHAPITRE III.....	90

CHAPITRE IV : DÉTERMINATION DE FACTEURS D'ÉMISSION BIOTIQUES -

APPLICATION A LA RÉGION DU FOSSE RHÉNAN..... 93

1.	LE PROJET « QUALITÉ DE L' AIR DANS LE RHIN SUPÉRIEUR ».....	94
1.1.	<i>Les finalités du projet ; description générale de la campagne de mesures.....</i>	94
1.2.	<i>Composition forestière de la zone d'étude.....</i>	97
1.3.	<i>Potentiel d'émission biotique sur la zone étudiée.....</i>	99
2.	MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	99

2.1.	<i>Les périodes de mesures</i>	99
2.2.	<i>Dispositif expérimental</i>	101
3.	RESULTATS.....	102
3.1.	<i>Etude de Abies alba</i>	102
3.2.	<i>Etude de Fagus sylvatica</i>	115
3.3.	<i>Etude de Pseudotsuga menziesii</i>	127
4.	POTENTIEL D'ÉMISSION BIOTIQUE EN FRANCE.....	136
4.1.	<i>Mise au point d'un inventaire forestier spécifique de la France</i>	136
4.2.	<i>Emission des COV biotiques à l'échelle nationale</i>	138
5.	CONCLUSION DU CHAPITRE IV.....	144

CHAPITRE V : EMISSIONS BIOTIQUES ET ÉPISODES DE POLLUTION : ETUDE DE SENSIBILITÉ.....145

1.	EVALUATION DU MODÈLE CHIMERE.....	147
1.1.	<i>Simulation des concentrations d'ozone</i>	147
1.2.	<i>Simulation des autres polluants secondaires</i>	150
1.3.	<i>Discussion</i>	153
2.	EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES COV BIOTIQUES : SIMULATION DE CAS IDÉALISÉS.....	153
2.1.	<i>Impact des COV sur les concentrations d'ozone</i>	154
2.2.	<i>Impact des émissions biotiques sur les autres composés</i>	159
3.	SENSIBILITÉ A LA REPARTITION GEOGRAPHIQUE DE LA VEGETATION.....	160
3.1.	<i>Simulation des concentrations d'isoprène</i>	163
3.2.	<i>Simulation des polluants secondaires</i>	163
4.	LE NOUVEL INVENTAIRE DES EMISSIONS BIOTIQUES.....	166
4.1.	<i>Impact sur les émissions annuelles de biotiques à l'échelle régionale</i>	166
4.2.	<i>Impact sur les concentrations de polluants secondaires</i>	167
5.	LES ALGORITHMES D'ÉMISSION.....	170
5.1.	<i>Impact sur les émissions de COV biotiques</i>	170
5.2.	<i>Impact sur les concentrations d'isoprène</i>	172
5.3.	<i>Impact sur les concentrations de polluants secondaires</i>	173
5.4.	<i>Discussion</i>	175
6.	IMPLÉMENTATION DU CODE CHIMIQUE SPÉCIFIQUE DES COV BIOTIQUES.....	177
6.1.	<i>Mise à jour du schéma initial</i>	177
6.2.	<i>Intégration des autres monoterpènes</i>	180
6.3.	<i>Discussion</i>	186

7.	BILAN DES DÉVELOPPEMENTS RÉALISÉS ET DISCUSSION.....	187
8.	CONCLUSION DU CHAPITRE V.....	192
	CONCLUSION GENERALE.....	195
	BIBLIOGRAPHIE.....	201
	ANNEXES.....	229

INTRODUCTION

La perturbation de l'équilibre biosphère-atmosphère, due à la modification des proportions et des concentrations de certains polluants à l'état de traces dans l'atmosphère constitue aujourd'hui l'un des problèmes essentiels en matière de qualité de l'air. En effet, des changements, à l'échelle du globe, des concentrations de certains des constituants traces de l'atmosphère (CO, CO₂, hydrocarbures, NO_x, O₃, aérosols, composés soufrés...) peuvent avoir des conséquences sur le bilan radiatif de la Terre et sur le climat (effet de serre), sur la chimie de l'atmosphère (acidification des précipitations, brouillards), sur la biomasse (formation de produits phytotoxiques responsables du dépérissement des forêts), sur la disparition des espèces végétales et animales, sur les cycles biogéochimiques des éléments...

Si pendant longtemps, les pollutions soufrées et particulaires (grosses particules, suies...) ont été les plus sévères et en particulier responsables de troubles respiratoires chez l'Homme et de l'acidification des précipitations, elles connaissent aujourd'hui une régression dans la plupart des pays développés. En revanche, les émissions d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote ne cessent d'augmenter et sont à l'origine de la pollution photochimique de l'atmosphère.

Une partie des hydrocarbures non méthaniques présents dans l'atmosphère et responsables de cette pollution sont d'origine biotique. Parmi ceux-ci, l'isoprène et les monoterpènes sont, sans conteste, les principaux, par l'abondance de leurs émissions et leur importante réactivité. Ainsi, ces composés jouent un rôle important dans la problématique liée à la pollution photochimique. En effet, en présence d'oxydes d'azote et sous l'action des radiations solaires, ils sont susceptibles de perturber le cycle naturel NO₂-O₃-NO de formation-destruction de l'ozone.

Le problème de la formation et de la destruction d'ozone est fondamental en chimie de l'atmosphère en raison de sa grande réactivité chimique. L'ozone est un oxydant puissant qui joue un rôle clé dans la formation du plus réactif des oxydants atmosphériques : le radical OH. Enfin, agressif pour l'Homme et la végétation, l'ozone est, de plus, par ses propriétés radiatives, un gaz à effet de serre.

L'isoprène et les monoterpènes peuvent par réaction avec O₃, OH (jour) et NO₃ (nuit) conduire à la formation de composés secondaires oxydants tels les PANs, H₂O₂, ou oxygénés : formaldéhyde, aldéhydes, cétones et acides. Or les PANs et le formaldéhyde sont des polluants particulièrement toxiques pour l'Homme et les végétaux. La dégradation finale de ces composés semble apporter une importante contribution aux sources atmosphériques de monoxyde de carbone.

D'après certains travaux, les produits oxygénés résultant de l'oxydation des terpènes constituent des précurseurs d'aérosols par des processus de conversion gaz-particule.

L'intérêt ainsi suscité par les COV biotiques induit diverses questions liées à la quantification de leurs émissions effectives, à la dépendance de celles-ci vis-à-vis des facteurs environnementaux et à leur réactivité dans la troposphère. Une meilleure compréhension de ces aspects est cruciale pour mieux appréhender le rôle joué par les COV biotiques dans les processus de pollution atmosphérique.

La modélisation de la qualité de l'air a justement pour objectif de mieux comprendre les processus qui sont à l'origine des épisodes de pollution photo-oxydante se produisant aux différentes échelles (locale, régionale, continentale), en vue d'une meilleure gestion des épisodes de pollution et des niveaux de fond. A l'heure actuelle, les modèles existants reproduisent correctement les pics de pollution d'ozone, mais font encore l'objet d'études visant à améliorer la qualité et la fiabilité de ces résultats. L'une des voies d'amélioration pourrait être une meilleure prise en compte de la réactivité des COV biotiques, ainsi que des incertitudes sur les inventaires d'émission de ces substances.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est l'amélioration de la prise en compte des COV biotiques dans le modèle de Chimie Transport CHIMERE, développé depuis 1996 à l'Institut Pierre et Simon Laplace (IPSL/CNRS). Les aspects liés à la chimie des COV biotiques aussi bien qu'à leurs émissions sont considérés.

Ces travaux s'appuient sur une approche « mixte », couplant les techniques numérique et expérimentale. En effet :

- concernant les émissions biotiques, des mesures de terrain ont permis de quantifier les émissions de composés rejetés par des espèces forestières parmi les plus abondantes en France,
- concernant la réactivité des COV biotiques, une synthèse critique de la bibliographie existant sur le sujet et une étroite collaboration avec le LISA (Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques) travaillant sur la caractérisation des processus chimiques impliquant certains terpènes, ont abouti à l'élaboration d'un nouveau mécanisme chimique permettant de mieux modéliser la réactivité des COV biotiques.

Les développements effectués ont abouti à une nouvelle version du modèle CHIMERE dont les résultats ont systématiquement été évalués par rapport aux observations disponibles. Plus précisément, le domaine géographique d'investigation choisi pour cette application est le Fossé Rhéna.

Ce choix se justifie pour deux raisons :

- la question de la contribution des COV biotiques à la pollution photochimique en Alsace est une question pertinente, considérant l'importance du domaine boisé dans cette région (notamment des pins émetteurs de monoterpènes),
- en 2003, une campagne de mesures de la qualité de l'air a été organisée dans cette région, à la frontière entre la France, la Suisse et l'Allemagne, à l'initiative de l'ASPA (Association de Surveillance de la Pollution Atmosphérique en Alsace) et de l'UMEG (Agence de l'Environnement en Allemagne). Cette campagne fut l'occasion, dans le cadre de la présente étude, d'effectuer des mesures d'émission des espèces forestières majoritairement représentées, et d'accéder à de nouvelles données de mesure de polluants atmosphériques indispensables à la validation des modèles.

Le présent document s'articule en cinq chapitres. Le **Chapitre 1**, à vocation introductive, rappelle brièvement les aspects physiologiques de la production et de l'émission des COV biotiques, ainsi que la paramétrisation des processus des émissions d'isoprène et de monoterpènes au niveau foliaire. Le **Chapitre 2** consiste en une synthèse bibliographique critique de la réactivité des COV biotiques. Les choix de paramétrisation des modèles ont été faits à partir de cette étude et des mesures en laboratoire effectuées par le LISA, dans le cadre d'une collaboration associée au projet. Le modèle CHIMERE est décrit au **Chapitre 3** ainsi que les développements qui lui ont été apportés dans le cadre des présents travaux. Le **Chapitre 4** présente les mesures effectuées durant la campagne de terrain dans le Fossé Rhéna. Les potentiels d'émission de trois espèces végétales abondantes en France ont été déterminés et sont discutés. A partir de ces mesures, un inventaire des potentiels d'émission spécifique de la France est proposé. Enfin, le **Chapitre 5** est dédié à l'évaluation de l'impact de l'ensemble de ces modifications sur les simulations de pollution photochimique à l'échelle régionale. Les performances du modèle CHIMERE sont d'abord évaluées, analyse suivie d'une étude de sensibilité pour chacun des paramètres modifiés. Les **perspectives** et **conclusions** de ce travail sont finalement présentées. Elles reflètent les apports possibles de ces travaux en terme de gestion de la qualité de l'air (évaluation de la contribution des émissions naturelles dans le processus de pollution photochimique), de modélisation de la pollution photochimique (intérêt de mettre en œuvre des mécanismes développés pour les COV biotiques – incertitudes sur les inventaires d'émissions naturelles), de thèmes prospectifs restant à explorer.

CHAPITRE I : LES COV BIOTIQUES

1. GÉNÉRALITÉS SUR LES COV BIOTIQUES

1.1 QU'EST CE QU'UN COV ?

Un Composé Organique Volatil (COV) est une substance contenant dans sa structure moléculaire au moins un atome de carbone et dont la tension de vapeur dans les conditions normales de température et de pression est suffisamment élevée pour qu'une partie prépondérante du composé se trouve à l'état de vapeur (Le Cloirec, 1998).

La définition la plus courante en Europe est celle citée dans la directive européenne sur les émissions de COV (Directive 2001/81/CE), qui définit un COV comme « tout composé ayant à 293,15 K une pression de vapeur supérieure ou égale à 0,01 kPa, ou ayant une volatilité correspondante inférieure aux conditions particulières d'utilisation ».

Certains pays, cependant, ont développé leur propre définition dans des contextes spécifiques, comme par exemple l'Autriche (Ordonnance de 1995 sur les Solvants : « un COV a un point d'ébullition maximal de 200°C ») ou la Suisse (Ordonnance sur les COV : « un COV est un composé à point d'ébullition maximal de 240°C »).

En physico-chimie de l'atmosphère, une distinction est faite entre le méthane et les autres composés organiques volatils, appelés composés organiques volatils non méthaniques (COVNM).

1.2 LES COV BIOTIQUES

Les COV biotiques sont des COV émis dans l'atmosphère à partir de sources naturelles d'origine marine ou terrestre. Ces émissions sont liées à l'activité microbienne des sols, à l'activité des volcans, aux fuites de gaz naturel, aux aérosols d'origine marine et à la végétation terrestre et maritime. Cependant, les plantes terrestres constituent la plus grande source de COV biotiques. En effet, d'après Guenther *et al.* (1995), sur 1150 TgC (téragramme de Carbone) de COV biotiques émis annuellement à l'échelle du globe, 821 TgC proviennent des arbres, 194 TgC des arbustes, 120 TgC des cultures, et seulement 5 TgC sont d'origine océanique.

Le nombre de COV biotiques émis par la végétation est très élevé. Plus de 1000 structures sont aujourd'hui connues (Guenther *et al.*, 2000). Quelques dizaines d'entre elles sont émises à des taux influençant significativement la composition chimique de l'atmosphère (Helmig *et al.*, 1999a ; Helmig *et al.*, 1999b ; Fukui et Doskey, 2000 ; Guenther *et al.*, 2000)

Ces derniers composés se présentent essentiellement sous la forme de molécules insaturées, cycliques ou acycliques, appartenant à la famille des terpénoïdes. Ils dérivent d'une unité isoprénique à 5 carbones et sont classés en fonction du nombre d'unités qu'ils contiennent. On distingue l'isoprène (2-méthyl-1,3-butadiène) C_5H_8 , les monoterpènes $C_{10}H_{16}$, les sesquiterpènes $C_{15}H_{24}$, les diterpènes $C_{20}H_{32}$... A chaque squelette terpénique correspondent des composés oxygénés : alcools, aldéhydes, cétones, esters...

L'isoprène et les monoterpènes se caractérisent par l'importance de leurs émissions à l'échelle globale (Fehsenfeld *et al.*, 1992 ; Singh et Zimmerman, 1992). Ces composés sont très réactifs (Atkinson, 1990), leur durée de vie dans la troposphère est 20000 à 40000 fois inférieure à celle du méthane. Ils sont considérés comme des précurseurs importants de l'ozone troposphérique (Chameides *et al.*, 1988 ; Simpson *et al.*, 1999). Les autres composés organiques volatils (ACOV) (alcools, sesquiterpènes, aldéhydes, acides, cétones, alcanes, esters, éthers alcènes, ...) sont généralement émis en quantité moindre et leur réactivité est, à ce jour, peu documentée.

1.2.1 L'isoprène

L'isoprène (Figure I- 1) est le principal COV émis par le couvert forestier. A l'échelle globale, son émission annuelle est estimée entre 175 et 503 TgC alors que celle du méthane est comprise entre 319 et 412 TgC. Même dans les régions industrialisées, les émissions annuelles d'isoprène peuvent être aussi importantes que les émissions anthropiques (Lamb *et al.*, 1993). A l'échelle globale, les émissions d'isoprène représentent approximativement la moitié des émissions de COVNM (Guenther *et al.*, 1995).

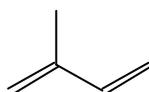


Figure I- 1 : Molécule d'isoprène

1.2.2 Les monoterpènes

Les monoterpènes (Figure I- 2) sont également émis en quantité importante dans l'atmosphère, l'émission annuelle de l'ensemble des monoterpènes est estimée à 127-480 TgC. L' α -pinène est considéré comme le monoterpène le plus abondamment émis par la végétation. Le β -pinène (Cooke *et al.*, 2001) et le limonène (Calogirou *et al.*, 1999) sont également émis en quantité importante.

Christensen *et al.* (2000) estiment par exemple que l' α - et le β -pinène représentent 70 % des terpènes émis par une forêt d'épicéa (*Picea abies*) en Europe de l'ouest.

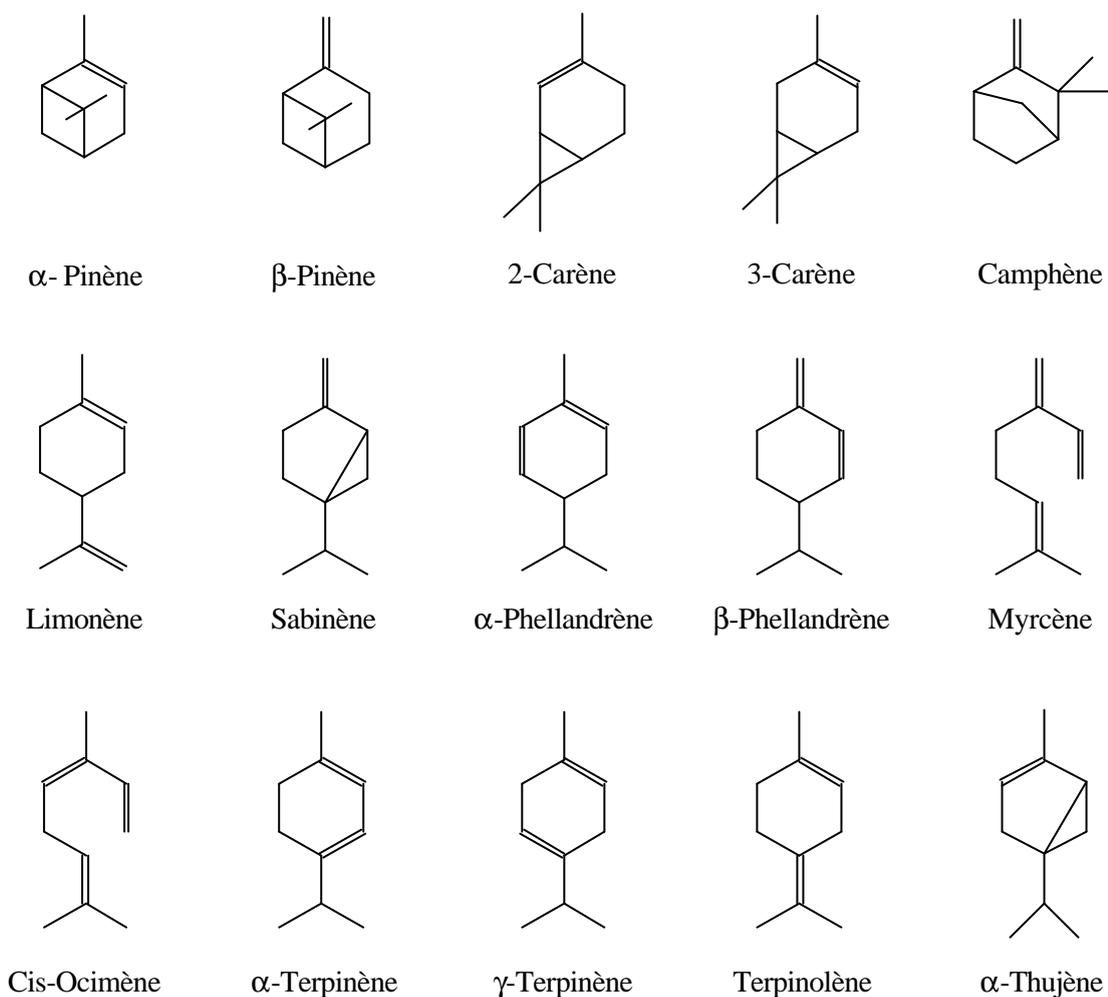


Figure I-2 : Principaux monoterpènes émis par la végétation

1.2.3 Les Autres COV (ACOV)

Les autres COVNM sont composés majoritairement de sesquiterpènes et de composés oxygénés (aldéhydes, cétones, alcools, acides). La majorité des départements français sont classés comme faiblement ($<1,5 \text{ kt.an}^{-1}$) ou moyennement (entre $1,5$ et 5 kt.an^{-1}) émetteurs de AVOC. Les départements du Var et des Landes sont les seuls à émettre des AVOC en quantité significative (entre 5 et 9 kt.an^{-1}) (Simon *et al.*, 2001). Les émissions de ces composés sont peu documentées si bien que dans les inventaires d'émissions d'origine biotique, une valeur de taux d'émission standard de $1,5 \mu\text{g.g}_{\text{mat.sèche}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ est utilisée par défaut (Simpson *et al.*, 1995 ; Luchetta, 1999 ; Lindfors et Laurila, 2000 ; Dumergues, 2003).

Le 2-méthyl-3-butèn-2-ol (MBO) (Figure I- 3), se démarque des autres COV par l'abondance de ses émissions dans certaines forêts nord-américaines. C'est un composé de structure proche de l'isoprène.

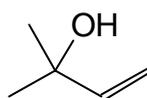


Figure I- 3 : Molécule de MBO

Goldan *et al.* (1993) furent les premiers à mesurer une concentration importante de MBO au-dessus d'une forêt de pins dans le Colorado (USA). Le MBO est alors le COV biotique le plus abondant dans l'atmosphère. Le MBO est par la suite identifié par Lamanna et Goldstein (1999) au-dessus d'une forêt de pins dans les montagnes du Sierra Nevada en Californie (USA).

D'autres mesures des émissions de MBO par les pins ont eu lieu aux Etats-Unis (Harley *et al.*, 1998 ; Baker *et al.*, 1999, 2001). D'après ces études, le MBO serait un composé émis abondamment par les conifères. Il pourrait avoir un impact équivalent à l'isoprène dans la chimie troposphérique.

A l'heure actuelle, toutes les campagnes de mesure du MBO ont eu lieu aux Etats-Unis où il n'a été détecté que dans quelques régions. Peu d'études européennes y font référence.

1.3 MÉCANISMES DE BIOSYNTHÈSE

Les composés terpéniques sont essentiellement fabriqués dans les cellules foliaires. L'isoprène est produit dans les chloroplastes (organites intracellulaires) des plantes par un mécanisme faisant intervenir la photosynthèse. L'isoprène est émis directement dans l'atmosphère. Quant aux monoterpènes, ils sont généralement produits et stockés dans des structures spécialisées depuis lesquelles ils vont se volatiliser dans l'atmosphère (Riba et Torres, 1997). Toutefois, des études récentes ont montré que parfois, ils pouvaient présenter le même comportement que l'isoprène.

Le schéma de synthèse des terpènes part d'un intermédiaire commun : le pyrophosphate d'isopentényle IPP. Deux voies de synthèse de cette molécule à partir des substrats primaires de la photosynthèse ont été identifiées :

- la première, s'effectue à partir de l'acétyl coenzyme A (Figure I- 4) (Gershenzon et Croteau, 1990 ; 1993 et Monson *et al.*, 1995). Cette substance se transforme *via* l'acétoacétyl coenzyme A en acide β -méthyl β -hydroxyglutaryl CoA HMGCoA puis en différents acides mévaloniques (MVA→MVAP→MVAPP) avant de former le pyrophosphate d'isopentényle IPP.
- La seconde est initiée à partir de pyruvate et de phospho-glycéraldéhyde G3P et conduit *via* le « phosphate deoxyxylulose » à l'IPP (Flesch et Rohmer, 1988 ; Rohmer *et al.*, 1993 ; Rohmer *et al.*, 1996 : cités dans Kesselmeier et Staudt, 1999)

L'IPP ainsi synthétisé est, sous l'action de l'isomérase de phosphate d'isopentényle, isomérisé en pyrophosphate de diméthylallyle DMAPP (Figure I- 4). Ces deux molécules sont à l'origine de la synthèse de l'isoprène et des monoterpènes selon deux voies bien distinctes (Figure I- 5) :

- la condensation du DMAPP avec l'IPP donne le pyrophosphate de géranyle GPP qui, par isomérisation et cyclisation, conduit à la formation des différents monoterpènes,
- l'isoprène est synthétisé après réaction de la DMAPP avec l'enzyme isoprène synthase.

Notons que les sesquiterpènes sont obtenus à partir de la condensation de l'IPP et du GPP (Figure I-5).

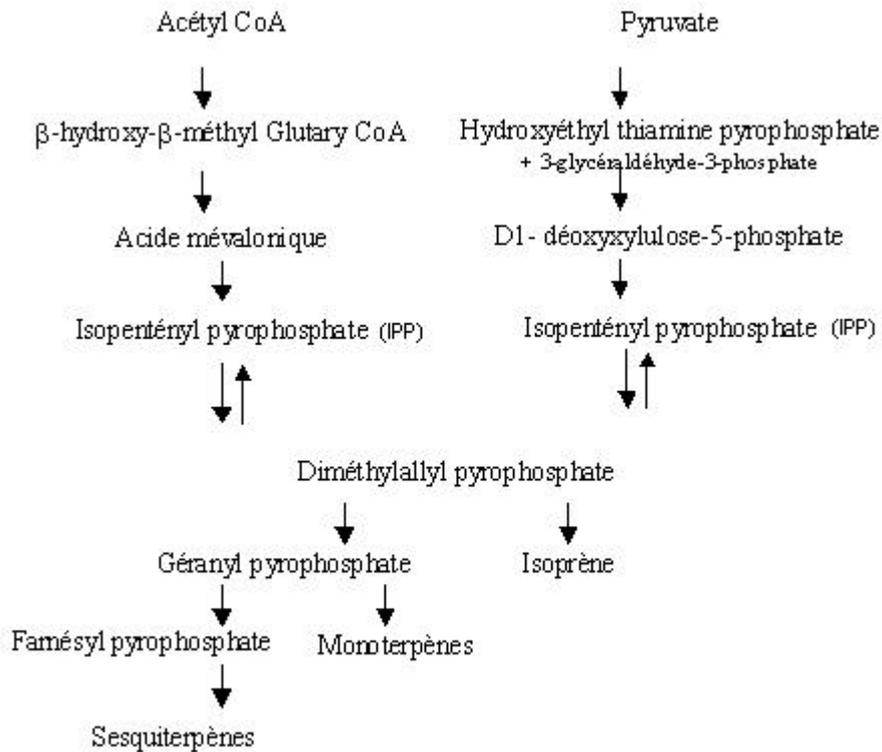


Figure I-4 : Représentation schématique de la biosynthèse de l'isoprène, des monoterpènes et des sesquiterpènes (Kesselmeier et Staudt, 1999)

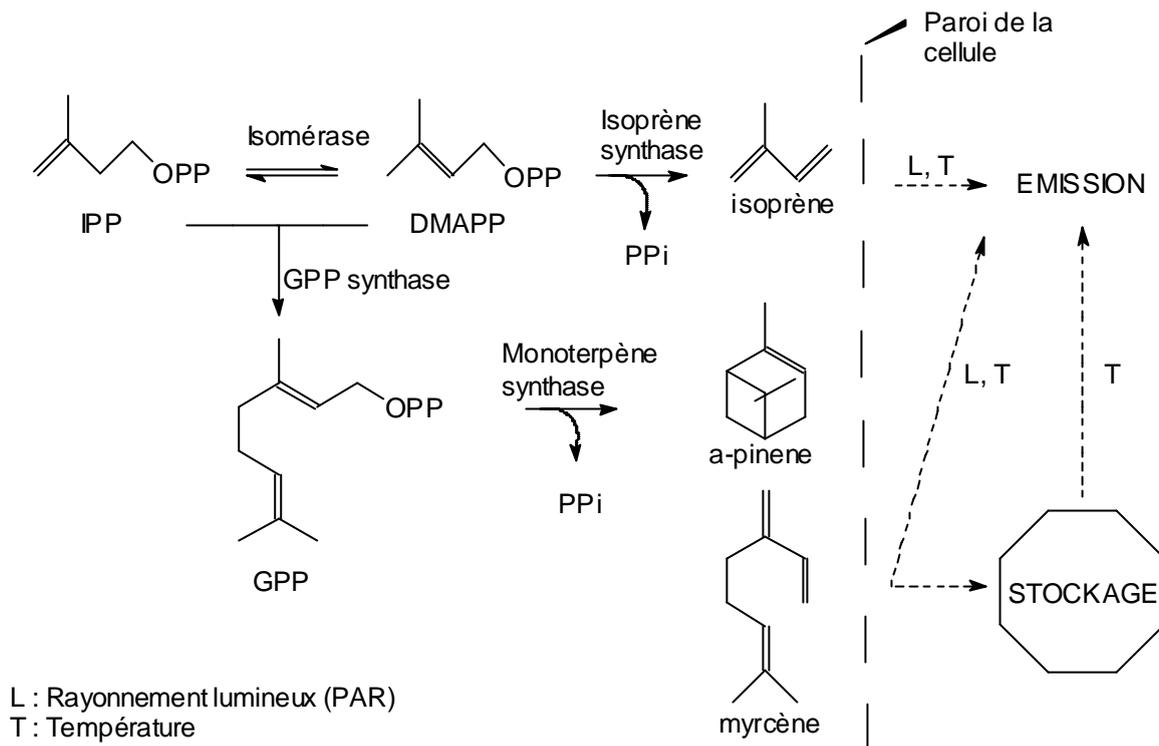


Figure I-5 : Biosynthèse de l'isoprène et des monoterpènes, rôle des précurseurs carbonés et régulation enzymatique. D'après Hewitt, 1999

1.4 RÉGULATION DES ÉMISSIONS DE TERPÉNOÏDES AUX ÉCHELLES CELLULAIRE ET FOLIAIRE

1.4.1 L'isoprène

L'isoprène est formé dans les chloroplastes par l'intermédiaire de l'isoprène synthase. Les réservoirs dans les feuilles sont de très petite taille, ce qui explique que l'isoprène est émis aussitôt fabriqué (Monson *et al.*, 1994). L'isoprène semble être émis à travers les pores stomataux des feuilles (Guenther *et al.*, 1991) sans toutefois que son taux d'émission soit régulé par la conductance stomatale (Lerdau *et al.*, 1997). En effet, plusieurs expériences ont montré qu'en cas de fermeture des stomates en pleine lumière, la tension de vapeur d'isoprène augmente linéairement, maintenant ainsi le flux d'émission (Hewitt, 1999). Physiologiquement, l'efficacité de production cellulaire de l'isoprène dépend de la quantité et de l'activité de l'isoprène synthase au sein des chloroplastes (Monson *et al.*, 1994 ; Schnitzler *et al.*, 1997).

L'activité instantanée de l'isoprène synthase dépend de facteurs physiques qui sont principalement la température et le rayonnement lumineux ou PAR (Photosynthetically Active Radiation). Ces facteurs régissent donc également les émissions instantanées d'isoprène (Monson *et al.*, 1991).

Concernant la température, des expériences *in vitro* menées par Fall (dans Hewitt, 1999) ont montré une croissance rapide de l'activité enzymatique avec la température jusqu'à une valeur critique d'environ 40–45 °C, suivie d'une brusque décroissance due à la dénaturation de l'enzyme (Figure I- 6).

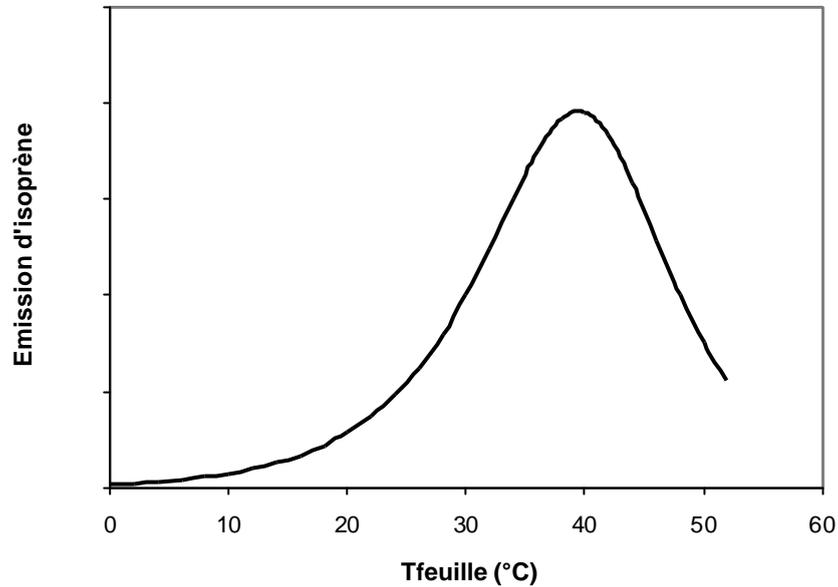


Figure I-6 : Emission d'isoprène en fonction de la température, simulée avec l'algorithme de Guenther pour un PAR fixe.

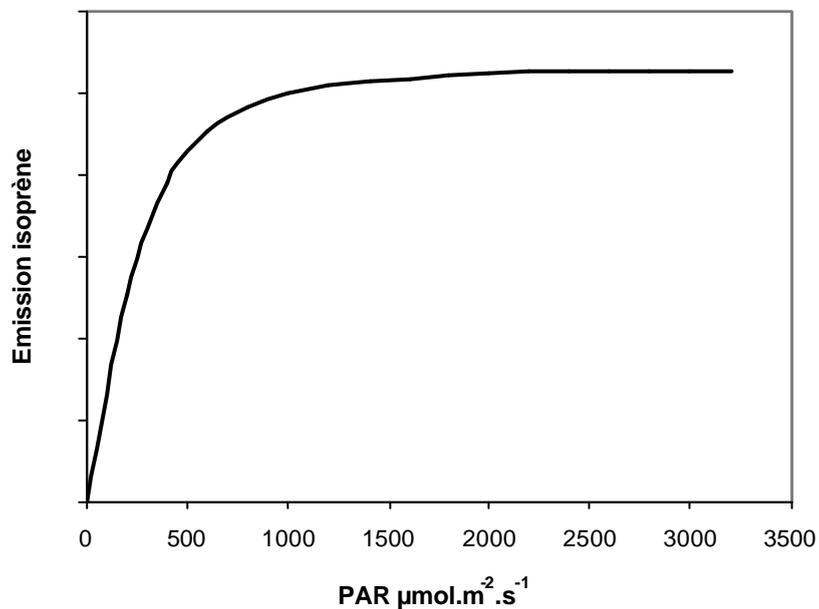


Figure I-7 : Emission d'isoprène en fonction du rayonnement, simulée avec l'algorithme de Guenther pour une température fixe.

Les émissions d'isoprène augmentent quasi-linéairement avec le PAR jusqu'à un palier de saturation. Néanmoins, la vitesse de la réponse varie en fonction des espèces considérées, de l'âge des feuilles et des plantes et à l'environnement radiatif (Guenther *et al.*, 1993).

Si la température et le rayonnement lumineux sont les principaux paramètres qui régissent l'activité instantanée de l'isoprène synthase, et donc les émissions d'isoprène, d'autres paramètres, en amont régissent la formation et donc la quantité d'enzymes dans les cellules.

Ainsi, celle-ci résulte d'une synthèse à partir du DMAPP et est étroitement liée à la physiologie de la plante. Le pool d'enzyme dépend ainsi, de l'espèce, mais aussi du stade de maturation foliaire (Kuzma et Fall, 1993), de l'âge de la plante, des réponses adaptatives au cours de son développement dans un environnement spécifique (en particulier le climat thermique et lumineux) ou de l'occurrence d'un stress (stress hydrique perturbant la photosynthèse, maladies...).

La dépendance de la formation d'isoprène synthase à ces paramètres physiologiques expliquent les variations observées entre les potentiels d'émission d'une même espèce suivant la zone géographique, la période des mesures ou l'âge de l'espèce considérée.

1.4.2 Les Monoterpènes

Les taux d'émission de monoterpènes sont fonction essentiellement de leur concentration dans les réservoirs où ils sont biosynthétisés et stockés (Schindler et Kotzias, 1989) et de la température qui agit sur la tension de vapeur de ces composés (Tingey, 1981 ; Tingey *et al.*, 1991 ; Lerdau *et al.*, 1994).

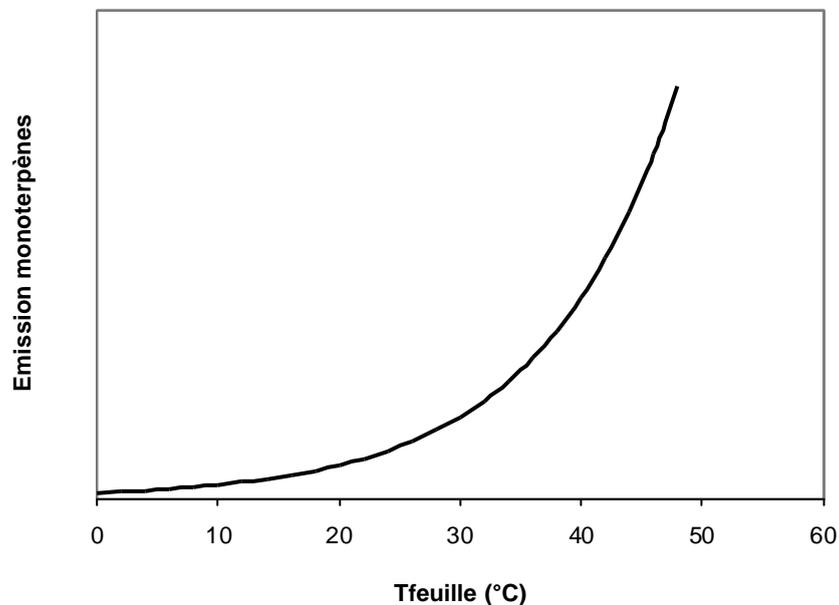


Figure I-8 : Emission de monoterpènes en fonction de la température, simulée avec l'algorithme de Guenther

Ainsi, les émissions de monoterpènes suivent exponentiellement l'accroissement de température (Figure I- 8). La réponse observée s'apparente à celle de la pression de vapeur saturante de l'hydrocarbure considéré en fonction du même paramètre.

Il existe deux voies majeures d'émission monoterpénique. La première, qui est la plus empruntée, est une diffusion par les stomates des feuilles (pores généralement situées sur la face abaxiale) et la seconde un processus de perméation à travers la cuticule des feuilles (interface lipidique adaxiale feuille-atmosphère) (Guenther *et al.*, 1991 ; Sharkey *et al.*, 1991). Notons que pour certaines espèces végétales, les monoterpènes sont émis dès leur synthèse et leur émission dépend à la fois de la température et de l'intensité lumineuse (Schuh *et al.*, 1997).

Des émissions exceptionnelles de monoterpènes peuvent avoir lieu en cas de lésions des tissus ou des réservoirs, entraînant l'apparition d'un film de monoterpènes à l'extérieur de la plante et pouvant constituer des relargages importants et durables d'hydrocarbures dans l'atmosphère.

1.5. RÔLE DES COMPOSÉS TERPÉNIQUES

1.5.1. Les monoterpènes

Le fait que les monoterpènes soient stockés aussitôt produits indique le rôle biologique important de ces composés. Pour les conifères, les monoterpènes auraient un rôle protecteur puisqu'ils serviraient de moyen de défense contre l'invasion des insectes, les champignons et autres herbivores (Gershenson et Croteau, 1991).

Après une blessure causée par les insectes ou autres, il y a formation d'une résine visqueuse à proximité du site détérioré. Cette oléorésine composée de monoterpènes ($C_{10}H_{16}$) et de diterpènes ($C_{20}H_{32}$) servirait de barrière de protection (par colmatage des brèches), vis-à-vis des insectes et tuerait les champignons par sa forte odeur et sa toxicité (Hewitt, 1999).

Les monoterpènes seraient aussi émis par les plantes dans l'atmosphère pour attirer les pollinisateurs (Knudsen *et al.*, 1993). Le mélange de COV dans les fleurs qui vont être pollinisées est très important. Par exemple, dans les fleurs de luzerne qui contiennent un mélange relativement simple de cinq COV, seul le linalool attire les abeilles alors que les quatre autres sont neutres ou répulsifs envers les insectes (Dobson, 1993).

Plusieurs plantes se défendent elles-mêmes en attirant les ennemis des herbivores. Pour certains pins, une augmentation de l'émission monoterpénique due à la blessure de l'arbre par la coccinelle attire les guêpes qui chassent ces herbivores (Langenheim, 1994).

Des qualités thérapeutiques par inhibition de la croissance bactérienne (Sieffert et Sieffert, 1992) ainsi que des qualités allélopathiques favorisant la germination et la croissance du végétal (Fisher *et al.*, 1994) sont également attribuées aux monoterpènes.

1.5.2. Isoprène

Depuis sa découverte en 1957, le rôle de l'émission foliaire d'isoprène reste une énigme, spécialement depuis qu'il est reconnu qu'une quantité significative du carbone fixé par assimilation photosynthétique est réémis sous forme d'isoprène (Kesselmeier *et al.*, 2002).

L'énergie biochimique requise pour réduire le CO₂ en isoprène est considérable, ce qui incite à s'interroger sur le pourquoi d'une telle dépense. Aucun des rôles attribués aux monoterpènes ne semble concerner l'isoprène (Harley *et al.*, 1999).

La dépendance à la lumière de l'émission d'isoprène ainsi que sa synthèse dans les chloroplastes pourraient justifier un rôle de photoprotection. Il est en effet connu qu'un excès de lumière dans le visible peut endommager l'appareil photosynthétique et qu'un système de protection se développe aussitôt dans la plante pour neutraliser cette photoinhibition (Powles, 1984). La synthèse d'isoprène pourrait représenter un puits pour l'excès de photon induit dans la plante sous le flux lumineux trop intense (Hewitt, 1999).

2. MESURE DES ÉMISSIONS BIOTIQUES

2.1 LES MÉTHODES MICROMÉTÉOROLOGIQUES

La détermination des taux et des flux d'émission terpéniques par ces méthodes repose sur la mesure des concentrations dans l'atmosphère couplée à celle de paramètres météorologiques moyens (température, vitesse de vent, rayonnement lumineux, humidité,...) et à celle de paramètres turbulents.

Les principales méthodes sont :

- la **méthode des gradients verticaux** (Quarles *et al.*, 1980 ; Lamb *et al.*, 1984 ; Lamb *et al.*, 1985 ; Zimmerman *et al.*, 1988 ; Simon, 1993 ; Simon *et al.*, 2005),
- la **méthode du rapport de Bowen** (Arnst *et al.*, 1978 ; Baldocchi *et al.*, 1988 ; Nie *et al.*, 1995),
- la **méthode dite de « Eddy Correlation »** (Slanina *et al.*, 1994 ; Guenther *et al.*, 1996a, b ; Guenther et Hills, 1998),
- la **méthode dite « Relaxed Eddy Accumulation »** (Businger et Oncley, 1990 ; Darmois - Brouard, 1999).

Une description détaillée de l'ensemble de ces méthodologies de mesure des flux d'émission est fournie dans la thèse de Laurent Luchetta (1999).

2.2 LA MÉTHODE DES CUVETTES

La **méthode des cuvettes** est une technique simple à mettre en œuvre sur le terrain ou en laboratoire pour déterminer les taux et flux d'émission terpéniques ainsi que l'influence de paramètres micrométéorologiques (température et PAR...) et de paramètres physiologiques sur les émissions végétales. Cette méthode consiste à enfermer une partie (feuille, branche) ou la totalité du végétal à l'intérieur d'un sac (cuvette). Les teneurs atmosphériques en COV à l'intérieur et à l'extérieur de la cuvette sont mesurées régulièrement au cours du temps afin d'évaluer l'émission du végétal.

La branche enfermée dans la cuvette doit se trouver dans des conditions aussi proches que possible de son environnement naturel en l'absence de cuvette. Les dispositifs d'enfermement de la végétation ne doivent pas créer de réaction de stress de la plante qui se traduirait par une variation de la résistance stomatale, de la transpiration, du taux photosynthétique et de l'émission terpénique (Tingey, 1981).

En fin d'expérience, la cuvette est retirée, le feuillage émetteur est coupé puis séché et pesé afin de déterminer la masse de matière sèche responsable de l'émission. Le taux d'émission terpénique (TE) déduit est exprimé en masse de COV émise par unité de masse de matière végétale sèche et par unité de temps (en général $\mu\text{g} \cdot \text{g}_{\text{matsèche}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

Structure de la cuvette

Les cuvettes performantes doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- un volume suffisamment grand pour que la branche enfermée soit représentative de l'espèce étudiée,
- un système de fermeture modulable pouvant s'adapter à la branche étudiée sans la blesser,
- une forme permettant un temps d'homogénéisation de l'air interne le plus bref possible (de préférence une forme cylindrique qui permet d'éviter les volumes morts où peuvent s'accumuler les composés émis),
- la cuvette doit être de conception simple et suffisamment légère pour pouvoir être fixée aisément dans le couvert forestier. Elle doit respecter l'orientation de la branche.

Les cuvettes semi – rigides (Figure I- 9) sont les cuvettes les plus utilisées actuellement (Guenther *et al.*, 1996a ; Kesselmeier *et al.*, 1996 ; Bertin *et al.*, 1997 ; Owen *et al.*, 1997 ; Seufert *et al.*, 1997 ; Steinbrecher *et al.*, 1997 ; Street *et al.*, 1997 ; Janson et de Serves, 2001 ; Pressley *et al.*, 2004 ; Simon *et al.*, 2004). Il existe d'autres structures de cuvettes, rigides et souples, mais elles présentent de nombreux inconvénients.



Figure I-9 : Exemple de cuvette instrumentée de type semi-rigide (campagne INTERREG III)

Matériau utilisé

Même si plusieurs matériaux ont été testés (téflon, tédlar, mylar, silicone...), le téflon est généralement retenu car il possède des propriétés physiques, thermiques et chimiques adéquates. Il existe plusieurs variétés de matériau téflon dont le PTFE (ou PolyTétraFluoroEthylène), le PFA (ou résine fluorocarbonée) et le FEP (Ethylène Propylène Fluorée).

Le FEP est le plus inerte chimiquement, il présente une faible perméabilité aux gaz et est insensible aux variations de température. Le FEP est donc le matériau idéal pour étudier les émissions terpéniques des espèces végétales. Ses propriétés sont les suivantes :

- transparence au spectre solaire,
- très grande résistance aux attaques chimiques,
- imperméabilité vis-à-vis des composés étudiés,
- anti-adhérent,
- excellente résistance aux intempéries,
- absorption de l'eau nulle (< 0,01 %),
- inertie chimique – stabilité photochimique,

- très grande résistance à la température (-260 à +260 °C),
- très résistant mécaniquement,
- léger (maniabilité aisée).

Ventilation

Le fonctionnement de la cuvette en mode dynamique est indispensable pour minimiser les réactions chimiques à l'intérieur. Néanmoins, une molécule très réactive pourrait réagir à l'intérieur de la cuvette (cf : les sesquiterpènes). Les cuvettes sont ainsi équipées de deux types de ventilation.

Un ventilateur en téflon placé à l'intérieur de la cuvette permet d'homogénéiser l'air et d'éviter l'accumulation de composés. Le brassage de l'air simule les conditions dynamiques de l'atmosphère auxquelles la branche est normalement soumise.

Le deuxième type de ventilation permet d'assurer un débit de balayage à l'intérieur de la cuvette. Ce balayage de la cuvette avec de l'air ambiant annihile tout risque de réaction chimique entre les composés présents dans la cuvette. De plus, ce débit important permet de ralentir l'augmentation de l'humidité relative en limitant la condensation d'eau sur les parois internes étanches.

3. MODÉLISATION DES TAUX D'ÉMISSION

3.1. ELABORATION DES ALGORITHMES D'ÉMISSION BIOTIQUE

Afin de mieux comprendre la contribution des COV biotiques dans les mécanismes de formation de polluants secondaires, des inventaires d'émission biotique ont été développés. De nombreuses mesures ont eu lieu, sur le terrain ou en laboratoire, afin d'associer à une espèce végétale donnée, une quantité de COV biotiques émise.

Dans un premier temps, des lois empiriques ont été mises au point afin de rendre compte de l'influence des facteurs micrométéorologiques (température et PAR) sur les émissions. Par la suite, Guenther (Guenther *et al.*, 1991 ; 1993 ; Guenther, 1997) a établi et testé des algorithmes d'émission semi-empiriques pour l'isoprène et les monoterpènes. Ces algorithmes sont les plus largement utilisés dans les inventaires de COV biotiques. Ils constituent la base des présents travaux.

3.1.1 Description du modèle d'émission de monoterpènes

Les variations à court terme des émissions de monoterpènes ont été attribuées aux changements de la température foliaire, de l'humidité relative (Dement *et al.*, 1975), de l'humidité de la feuille (Lamb *et al.*, 1985) et de l'intensité lumineuse (Steinbrecher *et al.*, 1988).

Le rôle de l'humidité relative et de l'intensité lumineuse dans le contrôle des variations à court terme de l'émission monoterpénique n'est pas clair, et il n'existe actuellement aucune description quantitative fiable de la relation entre le taux d'émission monoterpénique et ces facteurs (Guenther *et al.*, 1993). Les changements d'humidité relative et d'intensité lumineuse apparaissent avoir un impact négligeable sur les variations à court terme des émissions de monoterpènes pour au moins quelques espèces (Tingey *et al.*, 1980 ; Tingey, 1981 ; Juuti *et al.*, 1990 ; Guenther *et al.*, 1991). L'émission monoterpénique serait donc principalement liée à la tension de vapeur des composés qui croît exponentiellement avec la température foliaire.

L'algorithme des émissions monoterpéniques (Tingey *et al.*, 1980) est décrit ainsi :

$$E = E_s \cdot \exp \beta (T - T_s) \quad E I - 1$$

Avec E, taux d'émission ($\mu\text{g} \cdot \text{g}_{\text{matsèche}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) à la température foliaire T(K) ; E_s , taux d'émission ($\mu\text{g} \cdot \text{g}_{\text{matsèche}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) à la température foliaire standard T_s (= 303 K) ; β , coefficient empirique et C_T , coefficient de correction de température.

β est un coefficient empirique dont la valeur oscille généralement entre 0,057 et 0,144 K^{-1} (Luchetta, 1999). Il varie en fonction des espèces et des conditions environnementales (Owen *et al.*, 1997 ; Street *et al.*, 1997). Guenther *et al.* (1993) suggèrent comme meilleure estimation de $\beta = 0,09 \text{ K}^{-1}$, quels que soit l'espèce et les monoterpènes concernés.

E_s tient compte des variations qui ne résultent pas spécifiquement de la température foliaire. Elles incluent les différences dues au génotype, à la nutrition, à l'humidité relative, à l'humidité de la feuille ou au stress du végétal (Guenther *et al.*, 1993).

Lorsque les émissions de monoterpènes sont dépendantes à la fois de la température et du PAR, le modèle d'émission d'isoprène est utilisé pour décrire leurs émissions.

3.1.2. Description du modèle d'émission d'isoprène

Il existe une variété de facteurs qui influencent le taux d'émission isoprénique. Bien que les mécanismes contrôlant les émissions d'isoprène ne soient pas encore bien connus, des études ont corrélé à la fois les variations rapides et lentes des émissions d'isoprène à l'activité photosynthétique (Monson *et al.*, 1992 ; Kuzma et Fall, 1993). Les variations normales de l'humidité, de la concentration en CO_2 et de la conductance stomatale jouent un rôle mineur dans le contrôle des variations rapides de l'émission isoprénique (Guenther *et al.*, 1991 ; Fall et Monson, 1992). Ces études suggèrent que le PAR et la température foliaire en sont les principaux facteurs déterminants.

C'est en tenant compte de ces deux facteurs que Guenther *et al.* (1991) ont établi un algorithme d'émission d'isoprène. Cet algorithme a été amélioré par la suite en se basant, notamment, sur l'étude de quatre espèces qui sont *Liquidambar styraciflua*, *Populus tremuloïdes*, *Eucalyptus globulus* et *Mucuna pruriens* (Guenther *et al.*, 1993, 1997).

Le modèle d'isoprène se présente sous la forme :

$$I = I_s \cdot C_L \cdot C_T$$

E I- 2

Avec I, taux d'émission ($\mu\text{g} \cdot \text{g}_{\text{matsèche}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) à une température foliaire T(K) et L le PAR ($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ; I_s , taux d'émission ($\mu\text{g} \cdot \text{g}_{\text{matsèche}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) à une température foliaire standard T_s (303K) et un PAR L standard ($1000 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ; C_L et C_T , facteurs correctifs micrométéorologiques, respectivement pour la luminosité et la température foliaire.

Le coefficient C_L est défini par :

$$C_L = \frac{\alpha C_{L1} L}{\sqrt{1 + \alpha^2 L^2}}$$

E I- 3

Avec, α (=0,0027) et C_{L1} (=1,066), coefficients empiriques.

L'équation (E I- 3) est similaire aux équations utilisées dans le modèle décrivant la dépendance de la photosynthèse au PAR. Il simule une augmentation linéaire de l'émission d'isoprène en fonction du PAR jusqu'à un palier marquant une saturation de l'émission. Le coefficient α correspond à la pente initiale de la courbe représentant la normalisation de l'émission d'isoprène par l'intensité lumineuse tandis que C_{L1} est déterminé pour que C_L soit égal à 1 à la condition standard de $1000 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le coefficient C_T est défini par :

$$C_T = \frac{\exp\left(\frac{C_{T1}(T - T_s)}{RTT_s}\right)}{C_{T3} + \exp\left(\frac{C_{T2}(T - T_M)}{RTT_s}\right)}$$

E I- 4

Avec R, constante des gaz parfaits ($= 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ; T, température foliaire (K) ; T_s , température foliaire standard (303 K) ; les coefficients empiriques : C_{T1} ($= 95000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$), C_{T2} ($= 230000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$) et C_{T3} ($= 0,961$) et T_M ($= 314 \text{ K}$),

3.2. DÉTERMINATION DU FLUX D'ÉMISSION À L'ÉCHELLE DU COUVERT VÉGÉTAL

Les algorithmes d'émission mis au point par Guenther *et al.* (1991 ; 1993 ; 1996c) et Guenther (1997) permettent de calculer les taux d'émission en fonction de la température foliaire et du PAR à partir de la connaissance des taux d'émission standards et de différents coefficients empiriques.

Pour convertir le taux d'émission E ou I d'un COV pour une essence donnée, exprimé en gramme de COV émis par gramme de matière sèche et par heure, en flux d'émission exprimé en gramme de COV par unité de surface (m²) et par heure, il faut prendre en compte la densité de biomasse foliaire D (g_{mat.sèche}·m⁻²) de l'espèce végétale considérée. La formule E I- 5 permet de déterminer le flux d'émission de l'isoprène :

$$F = I_s.C_L.C_T.D \quad \text{E I- 5}$$

Le flux d'émission des monoterpènes et des autres composés organiques volatils (AVOC) est estimé à partir de la relation suivante :

$$F = E_s.C_p.D \quad \text{E I- 6}$$

avec **F** : flux d'émission de COV pour un couvert végétal (μg·m⁻²_{forêt}·h⁻¹),

E_s : taux d'émission normalisé (μg·g⁻¹_{matsèche}·h⁻¹),

D : densité de biomasse foliaire de l'espèce émettrice (g_{matsèche}·m_{forêt}⁻²),

C_L : facteur environnemental correctif de PAR,

C_T : facteur environnemental correctif de température,

C_p : facteur environnemental correctif de température spécifique des monoterpènes.

La détermination de la densité de biomasse foliaire par essence, est au moins aussi complexe que celle de son taux d'émission normalisé. En effet, nombreux sont les facteurs susceptibles de modifier D pour une espèce donnée. Citons parmi ceux-ci : la période de l'année, l'âge des arbres, leur nombre à l'hectare, l'altitude, la fertilité du sol, l'exposition, l'acidité du sol, la situation géographique, la pollution, les stress divers (Guenther *et al.* 1995 ; Guenther 1997), sans compter les écarts induits par les protocoles et techniques expérimentales de détermination des densités elles-mêmes. En bref, la densité de biomasse d'une espèce dépend d'une bonne dizaine de paramètres. Dès lors, on conçoit la grande difficulté d'attribuer une valeur de D unique et fiable à l'ensemble des couverts végétaux d'une même espèce situés sur un grand territoire où les facteurs évoqués ci-dessus peuvent varier fortement d'un site à l'autre.

3.3. NOUVELLE MÉTHODOLOGIE

Dans le présent travail, le calcul du flux d'émission des COV biotiques a été complété à partir des nouveaux facteurs correctifs proposés par Dumergues (2003) et Simon *et al.* (soumis) à partir des travaux suivants : Pier et Mc Duffie (1997), Owen et Hewitt (2000), Schaab *et al.* (2000) et Staudt *et al.* (2000).

L'intérêt est de mieux décrire les processus d'émission des COV biotiques en fonction de la période de l'année et des caractéristiques de la zone émettrice.

3.3.1. Efficacité de fuite (r_o)

Tous les COV émis par les espèces forestières ne parviennent pas au-dessus de la canopée. Cette perte de COV a été prise en compte pour l'isoprène en considérant $r_o = 0,95$ (GLOBEIS 1999). Pour les monoterpènes et les autres composés organiques volatils, nous avons pris également $r_o = 0,95$.

3.3.2. Facteur correctif de variation saisonnière (Ca)

La variation saisonnière du taux d'émission normalisé a été observée aussi bien pour les émetteurs d'isoprène que pour les émetteurs de monoterpènes. Généralement, les valeurs des taux d'émission sont faibles au début du printemps et à la fin de l'automne et atteignent une valeur maximale durant l'été.

Notons que la variation saisonnière de l'émission quantitative de monoterpènes peut s'accompagner d'une variation qualitative (Staudt *et al.*, 1997 ; Staudt *et al.*, 2000 ; Sabillon et Cremades, 2001).

Pour pondérer le taux d'émission normalisé par la variation saisonnière, le modèle correctif d'émission temporelle symétrique proposé par Staudt *et al.* (2000), qui est en accord avec la plupart des résultats publiés dans la littérature, a été privilégié par Dumergues (2003) et Simon *et al.* (soumis). Le facteur correctif utilisé, Ca, est le même pour les émissions d'isoprène, de monoterpènes et autres COV. Il est indépendant de la grandeur de Es (ou de Is), sa valeur est estimée à partir de la relation suivante :

$$Ca = 1 - \Delta d \cdot \left[1 - \exp \left(\frac{-(J_D - D_{max})^2}{30.5 t} \right) \right] \quad E I - 7$$

avec Δd : amplitude relative annuelle de la période d'émission = $(E_{s_{max}} - E_{s_{min}}) / E_{s_{max}}$ (sans dimension)

$E_{s_{max}}$: taux d'émission normalisé maximal

$E_{s_{min}}$: taux d'émission normalisé minimal (pour les *feuillus* = 0, pour les *conifères* = $0,02 \cdot E_{s_{max}}$)

t : période d'émission = $D_{fin} - D_{deb}$ (jour julien)

D_{deb} : date de début d'émission (jour julien) (pour les *feuillus*, 3 semaines après la date de bourgeonnement ; pour les conifères, « reprise » des émissions le jour julien 75)

D_{fin} : date de fin d'émission (jour julien) (pour les *feuillus*, date de sénescence ; pour les *conifères*, jour 252 par défaut (Staudt *et al.* 2000))

D_{max} : date d'émission maximale (jour julien) $((D_{fin} - D_{deb})/2 + D_{deb})$

J_D : date du jour de calcul (jour julien)

3.3.3. Modèle de canopée

Le modèle de canopée « trois couches » a été utilisé pour rendre compte de la variation du PAR en fonction de la hauteur de la couche de feuillage considérée (Schaab *et al.*, 2000). Les variations de température, plus faibles, ont été négligées. L'ensoleillement relatif à chacune des couches est calculé à partir de la relation empirique suivante :

$$L_i = L \cdot \%lum \quad EI-8$$

Avec L_i : PAR correspondant à la couche i ,

L : PAR incident,

$\%lum$: pourcentage du PAR parvenant à la couche i .

Deux groupes d'espèces forestières (feuillus, conifères) ont été distingués auxquels ce modèle de canopée à 3 couches est appliqué, chaque couche recevant une fraction du PAR incident (L_1, L_2, L_3) (Schaab *et al.* 2000).

3.3.4. Facteur correctif de biomasse foliaire (C_D)

Ce facteur empirique qui traduit les variations de la biomasse au cours du temps est fondé sur les observations de Owen et Hewitt (2000) pour des écosystèmes méditerranéens. Ce facteur correctif peut être considéré comme égal à 1 environ 3 semaines après l'éclosion des feuilles et $C_D = 0,8$ à partir du 1^{er} octobre jusqu'à la date de sénescence.

3.3.5. Détermination du flux d'émission avec la nouvelle méthodologie

Pour déterminer le flux d'émission d'isoprène et de monoterpènes, les coefficients de variation saisonnière, de biomasse foliaire et de canopée sont utilisés en plus des facteurs correctifs de température et de PAR. Le flux d'émission d'isoprène est estimé à partir de la relation suivante :

$$F = Es_{\max} \cdot Ca \cdot C_T \cdot C_D \cdot \sum_i^{1 \rightarrow 3} C_{Li} \cdot x_{Di} \cdot D \cdot r_0 \quad EI-9$$

Le flux d'émission des monoterpènes et des autres composés organiques volatils (ACOV) est estimé à partir de la relation suivante :

$$F = \left[Es_{\max} \cdot \% pool \cdot C_q + Es_{\max} \cdot \% bio \cdot C_T \cdot \sum_i^{1 \rightarrow 3} C_{Li} \cdot x_{Di} \right] \cdot Ca \cdot C_D \cdot D \cdot r_0 \quad EI-10$$

Avec F : flux d'émission ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) d'un COV pour une espèce végétale donnée,

Es_{\max} : taux d'émission normalisé maximal ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{matsèche}} \cdot \text{h}^{-1}$) de l'espèce végétale considérée, déterminé, selon le type d'émission, à une température de référence de 30°C et un PAR de référence de $1000 \mu\text{mol}_{\text{photons}(400-700 \text{ nm})} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ou bien uniquement à une température de référence de 30°C,

D : densité de biomasse foliaire ($g_{\text{matsèche}} \cdot m^{-2}$),

C_T, **C_q** et **C_L** : facteurs environnementaux correctifs représentant l'influence de la température et de la radiation solaire sur les émissions (sans dimension),

x_D : fraction de biomasse de la couche considérée (modèle de canopée tricouche),

C_a : facteur correctif de variation saisonnière du taux d'émission E_s (sans dimension),

C_D : facteur correctif de variation de biomasse foliaire (sans dimension),

r_o : efficacité de fuite terpénique (sans dimension),

% bio : pourcentage d'émission monoterpénique d'origine photosynthétique,

% pool : pourcentage d'émission monoterpénique provenant des réservoirs de stockage (Lindfors *et al.* 2000).

L'émission massique horaire EM ($\mu g \text{ h}^{-1}$) pour l'ensemble des essences forestières émettrices d'un COV donné et sur un territoire de surface **S** est obtenue par la relation :

$$EM = \sum_i^{1 \rightarrow n} F_i \cdot X_i \cdot S \quad EI-11$$

F_i est le flux d'un COV émis par une espèce *i*, **S** est la surface d'une famille d'espèces forestières et **X_i** est la fraction surfacique de l'espèce émettrice *i*.

4. CONCLUSION DU CHAPITRE I

Plusieurs aspects se dégagent de ce chapitre. Ainsi, les COV biotiques sont des composés abondamment émis par la végétation. Leur forte réactivité influe sur la qualité de l'air justifiant les études réalisées sur leur mode de synthèse et leur processus d'émission pour une multitude d'espèces végétales.

Néanmoins, il est important d'insister sur la complexité et la variabilité des processus d'émission de ces COV. Ainsi, les potentiels d'émission varient en fonction de nombreux paramètres : la période de l'année, l'âge des arbres, leur nombre à l'hectare, l'altitude, la fertilité et l'acidité du sol, l'exposition, la situation géographique, la pollution (Cannell 1982), les stress divers (Guenther *et al.* 1995 ; Guenther 1997). De plus, les protocoles et techniques de mesures engendrent des erreurs difficilement quantifiables.

De nombreuses études ont montré que la température, et dans certains cas l'intensité lumineuse, étaient responsables de l'évolution diurne des émissions, ces facteurs ayant un impact sur les émissions instantanées. A une échelle de temps supérieure (saison, année), d'autres facteurs du milieu interviennent qui déterminent le niveau d'émission à tout instant, et parfois la composition des émissions.

Ainsi, un certain nombre de questions demeure quant à la connaissance des processus de production, d'émission et de régulation des COV biotiques.

CHAPITRE II : CHIMIE TROPOSPHÉRIQUE DES COV BIOTIQUES

La modélisation de la qualité de l'air à l'échelle régionale implique la prise en compte de nombreux paramètres, physiques et chimiques. Cependant, certains phénomènes sont encore insuffisamment traités par les outils numériques. C'est le cas de l'activité chimique induite par la couverture naturelle du sol et en particulier par les forêts. Les émissions naturelles ont longtemps été négligées dans la simulation de la qualité de l'air. L'intérêt de la communauté scientifique portait avant tout sur l'impact des émissions d'origine anthropique. Il a été démontré par la suite que les COV biotiques avaient une influence importante sur la qualité de l'air, et en particulier, sur la production d'ozone. L'ozone résulte de l'interaction entre les oxydes d'azote (NO_x) et les COV d'origines biotique et anthropique (trafic, chauffage, industrie). Ainsi l'estimation de la contribution des émissions naturelles dans les processus de formation des polluants fait l'objet d'investigations de plus en plus poussées.

Nous avons choisi de nous appuyer sur une synthèse bibliographique approfondie sur la réactivité des COV naturels dans la troposphère afin d'évaluer l'importance des contributions biotiques dans le processus général de formation de polluants. La présente étude est focalisée sur la réactivité de l'isoprène ainsi que sur les monoterpènes les plus abondamment émis par la végétation : l' α -pinène, le β -pinène, le limonène et le sabinène. Les outils numériques classiques prennent généralement en compte l'isoprène et l' α -pinène, l'intérêt d'ajouter un, ou plusieurs autres monoterpènes, sera analysé à partir de cette synthèse.

Certains composés ont fait l'objet de très nombreuses études, c'est le cas de l'isoprène, de l' α -pinène et, dans une moindre mesure du β -pinène. Concernant le limonène, nous nous sommes heurtés au manque de données bibliographiques. Le mécanisme de dégradation de ce composé est mal connu. Dans le cadre d'une collaboration autour des présents travaux, le LISA a étudié la réactivité du sabinène en laboratoire, nous permettant de disposer de données nouvelles concernant ce composé.

Cette synthèse traite principalement des trois points suivants :

- la réactualisation des connaissances concernant la réactivité des COV classiquement traités par les outils numériques,
- l'étude de nouveaux composés émis en concentration importante par la couverture végétale,
- l'étude de la réactivité des carbonyles secondaires.

Elle doit aboutir à une meilleure prise en compte de la réactivité des composés émis par la couverture végétale ainsi que de leur influence sur la qualité de l'air. Le code chimique spécifique des COV biotiques, présenté Chapitre III, est basé sur cette étude.

1. BREF RAPPEL SUR LA CHIMIE ATMOSPHERIQUE

1.1 LA TROPOSPHÈRE

La troposphère est la plus basse couche de l'atmosphère. Epaisse de près de 8 km près des pôles, elle peut atteindre 16 km au niveau de l'équateur. La troposphère est limitée par la tropopause. Elle est plus dense que les couches de l'atmosphère supérieure, elle contient jusqu'à 75% de la masse de l'atmosphère. Elle se compose principalement d'azote (78%), d'oxygène (21%), de faibles concentrations de gaz rares, de CO₂ et de vapeur d'eau. Cette dernière est presque uniquement présente dans la troposphère.

La lumière appartenant au domaine du visible et des ultra violets (290-800 nm), n'est pas absorbée par les couches supérieures de l'atmosphère et peut donc pénétrer la troposphère. A ces longueurs d'onde, le dioxyde d'azote (NO₂) est la molécule la plus facilement photolysable. Sa photodissociation est responsable de la formation naturelle d'ozone.

Grâce à la lumière solaire, certains composés minoritaires de la troposphère sont photolysés et participent ainsi à l'initiation des processus de transformations chimiques. La quasi-totalité des réactions chimiques en phase gazeuse, dans la troposphère, provient d'un mécanisme radicalaire. Ces radicaux, ou radicaux libres, sont formés par coupure homolytique des liaisons chimiques soit par photochimie, soit par réaction avec les principaux oxydants présents dans la troposphère : l'ozone, les radicaux hydroxyle et nitrate.

- L'ozone, O₃, est formé principalement à partir de la photolyse de NO₂,
- Le radical hydroxyle (OH) est principalement formé par photolyse de l'ozone aux longueurs d'onde inférieures à 320 nm :



E II- 1

O(¹D) correspond à un atome d'oxygène dans son état excité.



Le radical OH peut également provenir de la photolyse du formaldéhyde (HCHO), de l'acide nitreux (HONO), du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) ou de l'oxydation de certains composés minoritaires de la troposphère.

- Le radical nitrate (NO₃) est très facilement photolysable. Sa concentration est donc quasi-nulle en journée. Pendant la nuit en revanche, il atteint des concentrations importantes et devient le principal oxydant de la troposphère. NO₃ provient presque exclusivement de la réaction de l'ozone avec le dioxyde d'azote (Ghormley *et al.*, 1973 ; Wu *et al.*, 1973) :



Le radical nitrate se forme donc quand les concentrations d'ozone et de dioxyde d'azote sont élevées et qu'il n'y a plus de rayonnement solaire capable de le dissocier.

La nuit, il est en équilibre avec NO₂ et avec l'anhydride nitrique N₂O₅ (Tuazon *et al.*, 1984) qui est un réservoir de radicaux nitrate et une source d'acide nitrique par réaction avec la vapeur d'eau (Wahner *et al.*, 1998).



1.2 L'OZONE

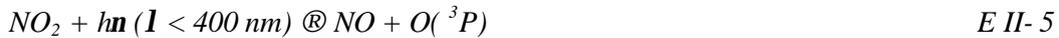
L'ozone troposphérique, résultat de mécanismes chimiques, est un gaz nocif pour les végétaux et pour les tissus humains, en particulier pour les voies respiratoires, lorsqu'il est formé en concentration trop importante. Dans la troposphère, il contribue, ainsi que le CO₂, le méthane et le CO, à l'effet de serre. Dans la stratosphère il est formé en quantité importante par photolyse de l'oxygène. Peu d'échanges ont lieu entre les deux couches.

1.2.1 Mécanisme chimique de production d'ozone

Production photochimique d'ozone

La production d'ozone dans la troposphère résulte de la recombinaison d'un atome d'oxygène avec une molécule d'oxygène O₂ (E II- 6), en présence d'un troisième corps (M) qui stabilise les produits de la réaction (Chameides et Tan, 1981). Dans la troposphère, en l'absence d'hydrocarbures, cet atome d'oxygène est essentiellement produit à partir de la photodissociation du dioxyde d'azote NO₂ (E II- 5), aux longueurs d'onde inférieures à 400 nm (Fishman et Carney, 1984).

Les sources de NO_x (NO₂ + NO) sont principalement anthropiques (combustion, circulation...) mais ils peuvent également être émis par les sols, et en particulier par les sols fertilisés. Leur concentration dans l'atmosphère est fortement dépendante des émissions mais également de la hauteur de la couche limite.



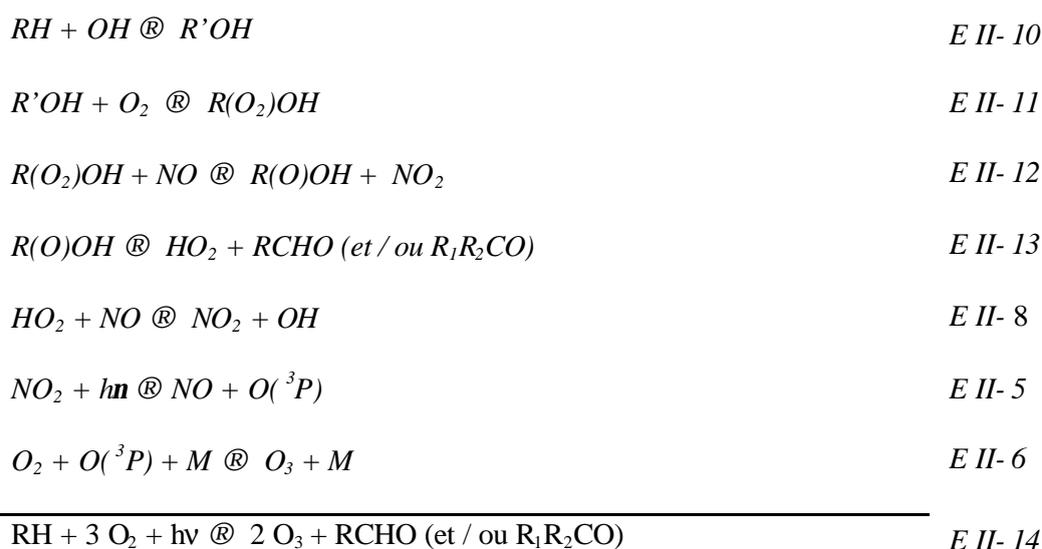
Le monoxyde d'azote réagit rapidement avec l'ozone pour reformer NO₂ (Fishman et Carney, 1984) :



La réaction *E II- 6* est très rapide. S'il n'existait aucune autre réaction d'oxydation de NO en NO₂, il s'établirait un état stationnaire entre ces deux composés et l'ozone. La production nette d'ozone ne peut s'établir que si NO est converti en NO₂ sans consommation d'ozone. En présence d'hydrocarbures anthropiques ou biotiques, l'équilibre du système est perturbé par d'autres possibilités de conversion de NO en NO₂. Les principales sont les réactions avec l'hydroperoxyde (*E II- 8*) (Stockwell et Calvert, 1983), avec CH₃O₂, produit de la dégradation du méthane ou avec les nombreux radicaux peroxyde (RO₂) formés lors de l'oxydation des hydrocarbures par OH (*E II- 9*).



La formation importante de radicaux peroxyde a lieu dans les atmosphères polluées soumises au rayonnement solaire, en présence de concentrations élevées d'hydrocarbures réactifs. La dégradation d'une molécule d'hydrocarbure insaturée (RH) conduit à la formation de deux molécules d'ozone et à une ou plusieurs molécules de carbonyles. Cette chaîne de réactions est initiée lorsque OH s'additionne sur la double liaison de RH (*E II- 10*) pour former le radical R'OH. Ce radical, très réactif, est presque automatiquement oxydé par l'oxygène (*E II- 11*) en radical alkyle peroxyde R(O₂)OH, qui réagit principalement avec NO (*E II- 12*), lorsque celui-ci est présent en quantité suffisante. Cette réaction forme du dioxyde d'azote (NO₂) et le radical alkoxyde correspondant R(O)OH. Cette réaction peut également former un composé nitré de type R(ONO₂)OH. Le dioxyde d'azote est photolysé (*E II- 5*), il se décompose en monoxyde d'azote et oxygène O(³P). Cet atome d'oxygène peut se combiner à une molécule d'oxygène (*E II- 6*) pour former de l'ozone.



La formation d'ozone par dégradation des hydrocarbures ne peut pas se résumer uniquement au cycle décrit précédemment. D'autres paramètres interviennent :

- Les composés secondaires formés lors de la dégradation des hydrocarbures sont également des précurseurs potentiels d'ozone.
- La dégradation de ces composés peut conduire à la formation d'autres produits nocifs : les acyle nitrates tels que les Péroxy Acyle Nitrate (PANs) qui sont stables à basses températures mais se dissocient rapidement à des températures plus élevées. Dans la haute troposphère, les PANs, très stables, peuvent être transportés sur de longues distances, constituant ainsi un réservoir de dioxyde d'azote et de radicaux peroxy.

Destruction photochimique de l'ozone

L'ozone troposphérique absorbe le rayonnement solaire dans le domaine des longueurs d'onde visibles, entre 410 et 850 nm (bande de Chappuis), et dans le domaine des ultra-violet, entre 290 et 350 nm (région de Hartley et bande de Huggins). Cette absorption conduit à la photodissociation de l'ozone ainsi qu'à la production d'un atome d'oxygène dans son état fondamental O³P (E II- 15) pour l'ensemble de ces longueurs d'onde, ou dans son état excité O¹D (E II- 1) uniquement pour les longueurs d'onde inférieures à 320 nm (Fishman et Carney, 1984).



La réaction EII- 15 est sans effet sur la destruction nette d'ozone car l'oxygène formé O(³P) réagit instantanément avec O₂ pour former l'ozone (E II- 6).

L'atome d'oxygène à l'état excité O(¹D), peut entrer en collision avec d'autres molécules (N₂ ou O₂), et libérer ainsi son énergie (Chameides et Tan, 1981). Ces collisions le font passer à l'état fondamental O(³P). Il peut aussi réagir avec la vapeur d'eau et former deux radicaux hydroxyle (E II- 2) (Fishman et Carney, 1984).

Destruction chimique de l'ozone

En atmosphère polluée, le principal puit d'ozone est la réaction E II- 7. La réaction E II- 5 n'a pas lieu durant la nuit, l'ozone n'est donc pas régénéré par la réaction E II- 6. La réaction E II- 7 peut donc provoquer une disparition presque totale de l'ozone lorsque NO est présent en quantité suffisante. Une autre source de disparition de l'ozone est la réaction avec NO₂. Cette réaction forme le radical nitrate et de l'oxygène (E II- 3).

Ceci explique les très faibles concentrations d'ozone souvent observées dans les villes avant le lever du soleil. En atmosphère non polluée, le monoxyde d'azote n'est pas présent en quantité suffisante pour provoquer une disparition significative de l'ozone. Durant la nuit, les zones rurales ont donc une atmosphère plus riche en ozone que les villes, du fait de l'accumulation.

L'ozone est également très réactif avec les radicaux HO₂ et OH (E II- 16 et E II- 17) (Fishman et Carney, 1984). Ces réactions constituent des puits d'ozone plus particulièrement lorsque les concentrations de NO_x sont faibles (DeMore, 1973).



1.2.2 Les différents régimes chimiques et les représentations isopleths

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, l'équilibre entre l'ozone, les COV et les NO_x est un point clé de la compréhension des phénomènes liés à la pollution photochimique. Bien que la formation d'ozone soit un phénomène non linéaire, il est cependant possible de dégager des « régimes chimiques » particuliers qui caractérisent la formation de ce polluant.

Les diagrammes « isopleths » représentent les relations entre l'ozone et ses précurseurs pour une zone déterminée. Les concentrations en ozone sont représentées comme une fonction des concentrations initiales ou des taux d'émission en NO_x et en COV. Un exemple de diagramme isopleths est fourni Figure II- 1.

Lorsque les concentrations en NO_x sont faibles (en milieu rural par exemple), les niveaux de concentration en ozone augmentent avec ceux de NO_x de manière quasi-linéaire et sont peu perturbés par les variations des concentrations en COV. C'est un régime limité en NO_x. Ce phénomène est représenté sur la Figure II- 1 par un trait rouge.

En revanche, pour des niveaux élevés en NO_x et pauvres en COV (en haut à gauche), les concentrations d'ozone augmentent avec une diminution des NO_x, c'est un régime limité en COV (atmosphères urbaines). La ligne bleue traduit ce phénomène, lorsque les concentrations de NO_x diminuent de 240 à 160 ppb, les concentrations d'ozone augmentent de 80 à 160 ppb.

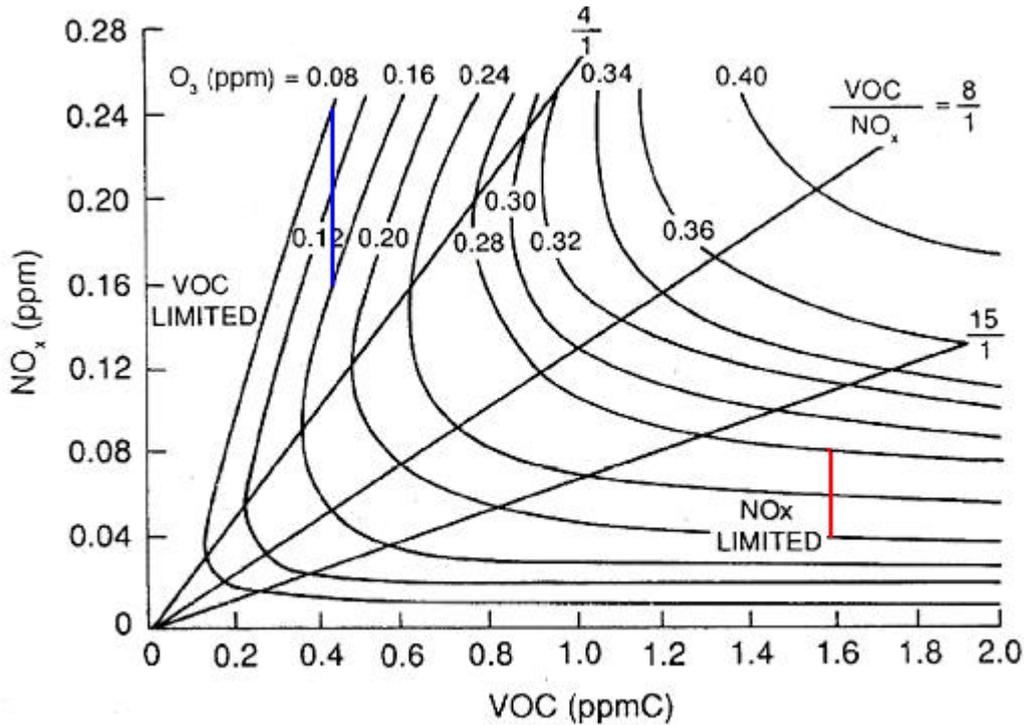


Figure II- 1: Diagramme « isopleths » de concentration d'ozone

1.3 LE RADICAL HYDROXYLE

Le radical hydroxyle joue un rôle primordial dans la chimie troposphérique. De jour, ce radical initie la majorité des réactions d'oxydation ; ce rôle lui a valu le surnom d'« agent nettoyeur » de la troposphère.

La principale source des radicaux hydroxyle est photochimique. Sa formation, et la formation d'ozone qui en découle, sont des événements principalement diurnes. Le radical hydroxyle (OH) est majoritairement formé à partir de la photolyse de l'ozone aux longueurs d'onde inférieures à 320 nm (E II-1) suivie de la réaction (E II- 2).

Le formaldéhyde (HCHO), produit secondaire de nombreuses réactions (dont l'oxydation du méthane et de l'isoprène) est également une source de radicaux OH par photolyse. L'une des deux voies de photodissociation produit deux radicaux libres :



Les deux radicaux ainsi formés peuvent s'oxyder et former le radical HO₂ :



Plus généralement, la photolyse des aldéhydes peut conduire à la formation de radical hydroxyle. Le matin, la photolyse de l'acide nitrique HONO, est une source secondaire de radical hydroxyle.

Plusieurs puits du radical hydroxyle existent dans la troposphère. Les réactions entre le radical hydroxyle et les oxydes d'azote constituent les principales réactions de terminaison de ce radical (E II- 21 et E II- 22). Les produits ainsi formés, l'acide nitreux et l'acide nitrique peuvent passer dans les précipitations.



Le radical OH est un oxydant puissant de l'atmosphère, il peut également disparaître par réaction avec CO, CH₄, HO₂ et les hydrocarbures.

1.4 LE RADICAL NITRATE (NO₃)

La réaction d'oxydation des COV biotiques par le radical nitrate (NO₃) produit majoritairement des composés organiques nitrés (Grosjean *et al.*, 1993c). L'attaque de NO₃ sur la double liaison a lieu majoritairement sur le carbone le moins substitué. Le radical β-nitrato alkyl ainsi formé réagit rapidement avec l'oxygène et forme le radical β-nitrato alkyl peroxy (Figure II- 2).

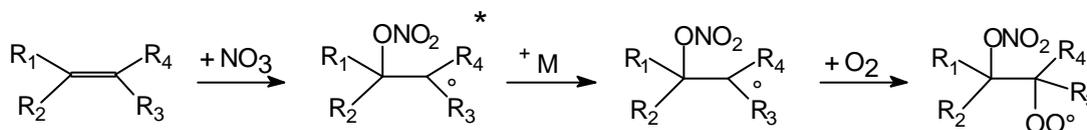


Figure II- 2 : Première étape de la réaction entre un alcène et NO₃

Le radical β-nitrato alkyl peroxy peut réagir avec NO et former le radical β-nitrato alkoxy ou un dinitrate. En absence de NO, le radical β - nitrato alkyl peroxy peut réagir avec les radicaux HO₂ ou RO₂ et former des nitrates de peroxyde, des nitrates de carbonyle et des nitrates d'alcool (Calogirou *et al.*, 1999a).

La réaction entre NO et le radical β-nitrato alkyl peroxy peut se résumer ainsi :



Ces réactions entre les terpènes et le radical NO₃ sont peu étudiées notamment en raison de l'instabilité des composés nitrés.

2. PROCESSUS REACTIONNELS DES PRINCIPAUX TERPÈNES DANS LA TROPOSPHÈRE

L'oxydation des hydrocarbures d'origine biotique par les principaux oxydants de la troposphère conduit à la formation de polluants secondaires à travers une succession de réactions plus ou moins bien connues. Parmi ces polluants, nous nous intéressons particulièrement à l'ozone, aux PANs et au formaldéhyde. En effet, l'ozone fait l'objet d'une importante surveillance du fait de sa toxicité. Néanmoins, d'autres polluants tels que le formaldéhyde et les PANs ont un impact significatif sur la qualité de l'air. Les PANs sont en effet des réservoirs de NO₂ qui peuvent être transportés sur de longue distance et sont de puissants phytotoxiques. Le formaldéhyde, en plus de présenter une toxicité importante, est un précurseur de radicaux HO₂ et donc potentiellement d'ozone. Les processus menant à la formation de ces composés doivent donc être correctement représentés.

Les monoterpènes sont par ailleurs à l'origine de la formation de particules secondaires. Leur voie de formation est encore méconnue, il s'agirait de processus complexes d'oxydation en phase homogène ou hétérogène ou le résultat de réactions de polymérisation. Dans l'état actuel des connaissances, on suppose que la réaction se produit uniquement en phase gazeuse, les produits terminaux étant en bout de chaîne répartis entre les deux phases, particulaire et gazeuse. Les composés peu volatils (carbonyles secondaires et acides carboxyliques) formés par oxydation des monoterpènes doivent donc faire l'objet d'une attention particulière.

2.1. REACTIVITÉ DE L'ISOPRÈNE

L'isoprène est un composé très réactif. Sa principale voie de dégradation est l'oxydation par le radical OH le jour et NO₃ la nuit. L'ozonolyse de l'isoprène est une réaction plus lente, mais elle constitue néanmoins une voie importante de disparition de l'isoprène. Le Tableau II- 1 regroupe les temps de demi-réaction de l'isoprène avec OH, O₃ et NO₃. Le temps de demi-vie correspond à la durée au bout de laquelle la moitié de l'isoprène a été consommé. A titre d'exemple, le temps de demi-vie (t_{1/2}) de l'isoprène en présence de OH correspond à :

$$t_{1/2} = \ln 2 / (K_{OH} \cdot [OH])$$

La concentration de OH rapportée ici correspond à une valeur typique à 12 h, la concentration d'ozone est une valeur moyennée sur 24 h et celle de NO₃ une valeur moyennée sur 12 h, de nuit (Seinfeld et Pandis, 1998).

Tableau II- 1 : Temps de demi-vie de l'isoprène dans la troposphère en présence de OH, NO₃ et O₃

COV biotique	Temps de demi-vie en présence de		
	OH ^a	O ₃ ^b	NO ₃ ^c
Isoprène	1,3 h	21 h	7 h

^a Concentration de OH de $1,5 \cdot 10^6$ molécules.cm⁻³ (0,06 ppt) ; ^b Concentration d'ozone de $7 \cdot 10^{11}$ molécules.cm⁻³ (30 ppb) et ^c Concentration de NO₃ de $2,4 \cdot 10^7$ molécules.cm⁻³ (1 ppt).

2.1.1. Oxydation de l'isoprène par le radical OH

Mécanisme de la réaction

La réaction débute par l'addition de OH sur la double liaison (Figure II- 3), majoritairement sur la double liaison la plus substituée (58%). Le radical ainsi formé réagit avec l'oxygène de l'air pour former un radical peroxy. Ce radical est réduit en alkoxy en présence de NO, qui est ainsi oxydé en NO₂. La méthyl vinyle cétone et la méthacroléine sont ensuite formées à partir du radical alkoxy.

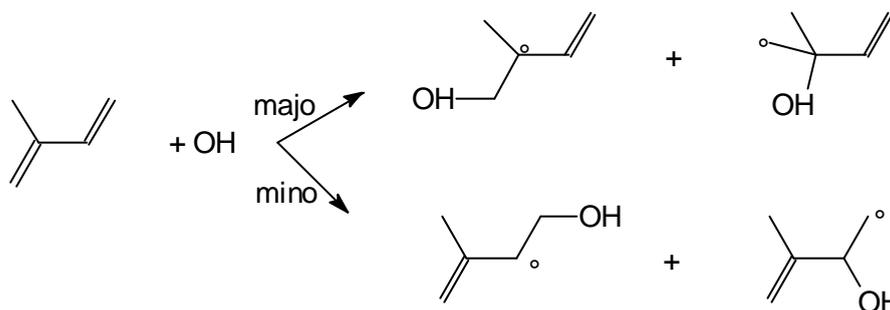


Figure II- 3 : Première étape de la réaction d'oxydation de l'isoprène par OH

Produits de la réaction

L'étude la plus récente concernant l'oxydation de l'isoprène par OH (Ruppert et Becker, 2000), rend compte d'un taux de formation de méthacroléine (MAC) de $0,20 \pm 0,02$; de Méthyl Vinyle cétone (MVK) de $0,31 \pm 0,03$ et de formaldéhyde de $0,57 \pm 0,06$. Ces résultats sont en bon accord avec les autres taux de formation indiqués dans la littérature (Tableau II- 2). La méthacroléine et la méthyl vinyle cétone représentent environ 60 % de l'isoprène initial. D'après Tuazon et Atkinson (1990a), les autres composés formés pourraient être des composés nitrés (0,12) et des produits carbonylés de structure non définie (0,25).

Etant donné l'abondance des émissions d'isoprène et l'importance de son oxydation par le radical OH, l'incertitude sur la structure de ces carbonyles peut avoir un impact significatif sur les concentrations de PANs formés. Les PANs sont en effet des produits de la dégradation des aldéhydes mais pas des cétones. Concernant les autres produits de cette réaction, les valeurs rapportées dans la littérature convergent, des taux de formation peuvent donc être déduits avec une faible incertitude.

Tableau II- 2 : Taux de formation des produits de la réaction (Isoprène + OH) issus de la littérature

Produits	Paulson ¹	Miyoshi ²	Fantechi ³	Tuazon ⁴	Ruppert ⁵
MAC	0,25±0,03	0,22±0,02	0,24	0,21±0,05	0,20±0,02
MVK	0,36±0,04	0,32±0,05	0,24	0,29±0,07	0,30±0,03
HCHO		0,57±0,06	0,67	0,63±0,10	0,57±0,06
3-Me-furan	0,04±0,02				
Carbonyle C5				0,24±0,03	
Composés nitrés					0,11±0,02

(1) Paulson *et al.*, 1992a ; (2) Miyoshi *et al.*, 1994 ; (3) Fantechi *et al.*, 1996 ; (4) Taux mesurés par Tuazon et Atkinson, 1990a et corrigés par Atkinson, 1997 ; (5) Ruppert et Becker, 2000

La constante de vitesse de cette réaction (isoprène + OH) est bien connue, elle a fait l'objet de nombreuses études. Ainsi, Atkinson *et al.*, 1997 rapportent une constante égale à $2,55 \cdot 10^{-11} \exp^{(410/T)}$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec les constantes mesurées par Ohta, (1983) ; Atkinson et Aschmann (1984) et Edney *et al.* (1986), à environ 297K : $k = (1,01 \pm 0,02) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$. Elle a été confirmée récemment par une étude plus récente (Ruppert et Becker, 2000).

2.1.2. Ozonolyse de l'isoprène

La réaction d'ozonolyse de l'isoprène (et des monoterpènes) produit des radicaux hydroxyle. Lors de l'étude de cette réaction, un « scavenger » doit être ajouté en quantité suffisante pour réagir préférentiellement avec les radicaux indésirables, en particulier avec OH. Dans l'ensemble des études rapportées ici, un scavenger a été utilisé.

Mécanisme de la réaction

Le mécanisme de cette réaction est présenté en Annexe A. Il est tiré de l'article de Paulson *et al.*, 1992b et complété par les mécanismes décrits par Aschmann et Atkinson (1994) et Sauer *et al.* (1999).

Produits de la réaction

La première étude concernant la réaction d'ozonolyse de l'isoprène a été menée par Paulson *et al.* (1992b). Depuis, d'autres études ont été réalisées. Le Tableau II- 3 regroupe les taux de produits formés issus de la littérature.

Seuls Paulson *et al.* (1992b) considèrent que l'oxygène O(³P) se forme en quantité importante (0,45). Atkinson (1994) et Atkinson et Arey (1998) indiquent que son taux de formation est inférieur à 0,10. L'oxygène (O³P) est un composé très réactif dont la durée de vie dans la troposphère est courte, il est donc particulièrement délicat à mesurer. Néanmoins, cet atome est un précurseur direct d'ozone (E II- 6) l'incertitude liée à la formation de ce composé a donc un impact significatif sur la chimie atmosphérique.

Le propène, indiqué dans le Tableau II- 3, se forme en faible quantité et n'est pas indiqué par l'ensemble des auteurs cités, il sera donc considéré comme négligeable. Il en est de même pour les époxydes, cités par Atkinson (1994) et Finlayson-Pitts et Pitts Jr (2000).

En ce qui concerne les carbonyles et le formaldéhyde, les valeurs indiquées dans la littérature convergent. Néanmoins, il semblerait que Paulson *et al.* (1992b) surestiment les taux de composés formés, dont le radical hydroxyle. Pour ce radical, le taux de 0,20–0,30 mesuré par Atkinson (1994), Atkinson et Arey (1998) et Finlayson-Pitts et Pitts Jr (2000) semble plus plausible.

Tableau II- 3 : Taux de formation des produits de la réaction (isoprène+O₃) issus de la littérature

Produits	Paulson ¹	Grosjean ²	Aschmann ³	Atkinson ⁴	Ruppert ⁵
MVK	0,26±0,06	0,17	0,159±0,013		0,13±0,02
MAC	0,67±0,09	0,44	0,387±0,030		0,29±0,04
HCHO		0,90±0,04			0,60±0,04
Epoxydes				0,05±0,01	
OH	0,68±0,15			0,3±0,1	
O(³ P)	0,45±0,20			< 0,1	
propène	0,07±0,03				~0,02
CO ₂					0,17±0,04
CO					0,24±0,02

Produits	Fantechi ⁶	Atkinson ⁷	Finlayson - Pitts ⁸	Klawatsch ⁹
MVK	0,11	0,16		0,18
MAC	0,40	0,39		0,42
HCHO	0,78	0,90		0,69
Epoxydes			0,05	
OH		0,27	0,19 - 0,27	
O(³ P)		< 0,1		
propène				
CO ₂	0,29			0,16
CO	0,55			0,38

(1) Paulson *et al.*, 1992b ; (2) Grosjean *et al.*, 1993b ; (3) Aschmann et Atkinson, 1994 ; (4) Atkinson, 1994 ; (5) Ruppert *et al.*, 1995 ; (6) Fantechi *et al.*, 1996 ; (7) Atkinson et Arey, 1998 ; (8) Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000 ; (9) Klawatsch-Carrasco *et al.*, 2004

Globalement, les auteurs s'accordent sur les taux de carbonyles formés, environ 0,15-0,20 de méthyl vinyle cétone, et 0,35-0,45 de méthacroléine. Concernant, le taux de formaldéhyde, les taux varient de 0,60 à 0,90 ; ce qui représente une incertitude importante sachant que ce composé joue un rôle majeur dans la chimie atmosphérique.

Les constantes de réaction calculées en fonction de la température, ou à une température proche de 300 K, sont regroupées dans le Tableau II- 4. L'ensemble de ces études s'accorde sur une constante de vitesse d'environ $1,3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Tableau II- 4 : Constantes de la réaction (isoprène+O₃) issues de la littérature

Isoprène + O ₃	k (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	T (K)
Neeb et Moortgat, 1999	$1,3 \cdot 10^{-17}$	298
Atkinson, 1997	$(7,86 \cdot 10^{-15})e^{(-1913/T)}$	
Grosjean et Grosjean, 1996	$1,13 \pm 0,03 \cdot 10^{-17}$	289 – 292
Carter, 1996	$1,34 \cdot 10^{-17}$	
Paulson <i>et al.</i> , 1992b	$1,43 \cdot 10^{-17}$	
Greene et Atkinson, 1992	$1,22 \pm 0,025 \cdot 10^{-17}$	296

2.1.3. Oxydation de l'isoprène par le radical NO₃

Mécanisme de la réaction

La réaction entre NO₃ et l'isoprène débute par l'addition de NO₃ sur une des doubles liaisons de l'isoprène. L'addition de NO₃ sur le carbone 1 est prédominante. Elle conduit à la formation de 4-nitroxy-3-méthyl-butèn-2-al (Berndt et Böge, 1997). L'addition du NO₃ en position 4 sur l'isoprène est minoritaire et peut être considérée comme négligeable (Berndt et Böge, 1997).

Cette réaction forme principalement du formaldéhyde (taux de formation de 0,11) du monoxyde de carbone (0,04) et des composés nitrés (0,80) (Barnes *et al.*, 1990a). D'après Paulson et Seinfeld (1992), une faible quantité de dinitrates est également produite lors de cette réaction (0,05).

En présence de NO, on observe la formation de méthyl vinyle cétone comme produit principal, et dans une moindre mesure de 3-méthyl furane et de méthacroléine (Berndt et Böge, 1997). La méthyl vinyle cétone résulte de l'addition de NO₃ en position 1 et de O₂ en position 2.

Produits de la réaction

La réaction (isoprène + NO₃) étudiée par Paulson et Seinfeld (1992) présente de nombreuses incertitudes, mais plusieurs auteurs (Barnes *et al.*, 1990 ; Paulson et Seinfeld, 1992) s'accordent sur des taux de composés nitrés formés d'environ 0,8 et de formaldéhyde compris entre 0,10 et 0,15.

La bibliographie plus récente n'apporte pas, à notre connaissance, d'informations supplémentaires sur cette réaction. Les articles de Kwok *et al.* (1996) et de Atkinson et Arey (1998) permettent de modifier quelque peu les taux de MAC et de MVK formés (0,04 pour ces deux composés) par rapport aux articles précédents.

La décomposition des composés nitrés forme de la MVK avec un taux de (0,51), du 3-méthyl-furane (0,17-0,18) et de la méthacroléine (0,07-0,10) (Berndt et Böge, 1997). A notre connaissance, cette étude est la seule qui traite des produits de dégradation de ces composés.

Tableau II- 5 : Constantes de la réaction (isoprène+NO₃) issues de la littérature

Isoprène + NO ₃	k (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	T (K)
Berndt et Böge, 1997	$(6,86 \pm 2,60) \cdot 10^{-13}$	298
Atkinson, 1994	$(3,03 \cdot 10^{-12}) e^{(-446/T)}$	
Ellermann <i>et al.</i> , 1992	$(1,07 \pm 0,20) \cdot 10^{-12}$	295
Wille <i>et al.</i> , 1991	$(7,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-13}$	298
Barnes <i>et al.</i> , 1990	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-12}$	298
Atkinson <i>et al.</i> , 1984	$(3,24 \pm 0,38) \cdot 10^{-13}$	295

Les valeurs des constantes de vitesse rapportées dans le Tableau II- 5 varient peu d'une étude à l'autre. L'ensemble de ces valeurs est en bon accord avec la constante de vitesse, fonction de la température, déterminée par Atkinson (1994).

2.1.4. Discussion

L'isoprène est le terpénoïde le plus abondamment émis par la végétation. C'est également le COV biotique dont la réactivité avec les principaux oxydants de la troposphère est la mieux documentée. Sa dégradation produit des taux significatifs de formaldéhyde (0,65 pour isoprène + OH et 0,60-0,90 pour isoprène + O₃). De plus, l'un des principaux produits de dégradation de l'isoprène, la méthacroléine, est source de PANs. Globalement, l'isoprène est un important précurseur de radicaux peroxy (RO₂) et donc de l'ozone.

Néanmoins, malgré l'abondance des études concernant la réactivité de l'isoprène, plusieurs incertitudes subsistent. Ainsi, le bilan de la réaction (isoprène + OH) n'est pas complet, des carbonyles non identifiés sont formés (environ 0,4) qui pourraient être des précurseurs de PANs. Le taux de formation de l'ozone lors de la réaction d'ozonolyse varie de 0 à 0,45 tandis que celui de formaldéhyde est compris entre 0,60 et 0,90. La réaction entre l'isoprène et les radicaux nitrate a été assez peu étudiée.

2.2. RÉACTIVITÉ DE L' α -PINÈNE

Comme évoqué au Chapitre 1, l' α -pinène est considéré comme le principal monoterpène émis par la végétation. Ce monoterpène est très réactif, il est rapidement dégradé dans la troposphère (Tableau II- 6). La réaction avec les radicaux nitrates est particulièrement rapide et constitue donc une voie importante de disparition de l' α -pinène.

Tableau II- 6 : Temps de demi-vie de l' α -pinène dans la troposphère en présence de OH, O₃ et NO₃

COV biotique	Temps de demi-vie en présence de		
	OH ^a	O ₃ ^b	NO ₃ ^c
α -pinène	2,3 h	2,8 h	1,6 h

^a Concentration de OH de $1,5 \cdot 10^9$ molécules.cm⁻³ (0,06 ppt) ; ^b Concentration d'ozone de $7 \cdot 10^{11}$ molécules.cm⁻³ (30 ppb) et ^c Concentration de NO₃ de $2,4 \cdot 10^7$ molécules.cm⁻³ (1 ppt).

2.2.1. Oxydation de l' α -pinène par OH

Mécanisme de la réaction

Le radical OH attaque la double liaison endocyclique de l' α -pinène et forme majoritairement le radical le plus substitué (Figure II- 4). Le produit final majoritaire de cette réaction est un aldéhyde : le pinonaldéhyde. Le schéma général de cette réaction est représenté en Annexe B.

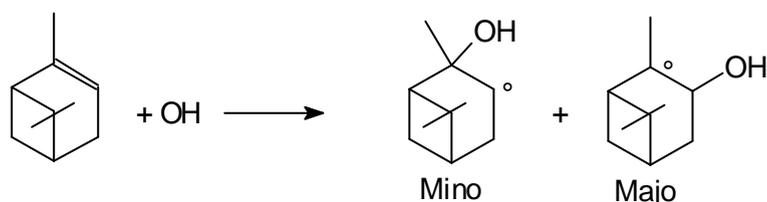


Figure II- 4 : Première étape de la réaction (α -pinène + OH)

Produits de la réaction

La réaction entre l' α -pinène et OH génère de l'acétone et du pinonaldéhyde, ce dernier étant le produit majoritairement formé. Cette réaction a été étudiée par Wisthaler *et al.* (2001) dans une chambre de simulation. Une partie du pinonaldéhyde produit réagit par la suite avec OH et génère de l'acétone.

Le Tableau II- 7 regroupe les principaux taux de formation des produits de la réaction « α -pinène + OH » issus de la littérature. Il existe encore des incertitudes sur cette réaction, cependant, les mesures semblent s'accorder sur un taux de pinonaldéhyde formé d'environ 0,3 (excepté Nozière *et al.*, 1999) et d'acétone de l'ordre de 0,10-0,20. Seuls Nozière *et al.* (1999) rapportent la formation de formaldéhyde. Excepté dans l'étude de Nozière *et al.* (1999), le bilan de ces réactions n'est cependant

pas équilibré. D'autres carbonyles sont formés qui ne sont pas cités dans la littérature. Comme dans le cas de l'isoprène, l'incertitude sur la structure des carbonyles formés peut avoir un impact sur l'estimation des concentrations de PANs.

Tableau II- 7 : Taux de formation des produits de la réaction (α -pinène +OH) issus de la littérature

Produits	Hakola ¹	Aschmann ²	Vinckier ³	Nozière ⁴	Wisthaler ⁵
HCHO				0,23 ± 0,09	
Acétone		0,11 ± 0,03	0,18 ± 0,02	0,09 ± 0,06	0,11 ± 0,02
Pinonaldéhyde	0,28 ± 0,05		0,31 ± 0,15	0,87 ± 0,20	0,34 ± 0,09
Comp. nitrés				0,18 ± 0,09	0,2
HO ₂					0,3

(1)Hakola *et al.*, 1994 ; (2) Aschmann *et al.*, 1998 ; (3) Vinckier *et al.*, 1998 ; (4) Nozière *et al.*, 1999 ; (5) Wisthaler *et al.*, 2001

La constante de cette réaction calculée pour une température de 294 K est $k = (5,4 \pm 0,33) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Atkinson *et al.*, 1986) et $k = (5,78 \pm 0,86) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 305 K (Winer *et al.*, 1976). Cette constante a également été mesurée en fonction de la température : $k = 1,21 \cdot 10^{-11} \exp^{(444/T)} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Atkinson, 1997).

2.2.2. Ozonolyse de l' α - pinène

L'ozonolyse de l' α -pinène est une réaction qui a fait l'objet d'études récentes en laboratoire (Warscheid et Hoffmann, 2001). Les pourcentages de produits obtenus sont rapportés dans le Tableau II- 8. Un mécanisme détaillé de cette réaction est décrit par Jenkin *et al.* (2000) à partir d'une étude théorique.

Produits de la réaction

Le principal carbonyle formé lors de l'ozonolyse de l' α -pinène est le pinonaldéhyde. D'autres études que celles présentées dans le Tableau II- 8, rapportent des taux de formation de pinonaldéhyde de 0,06 – 0,19 (Yu *et al.*, 1999), 0,19-0,48 (Hjorth *et al.*, 1998 ; Wirtz *et al.*, 1998) et $0,51 \pm 0,06$ (Hatakeyama *et al.*, 1989). La gamme de l'ensemble de ces taux d'émission s'étale de 0,14 à 0,53. Une des principales sources de différence pourrait être liée aux conditions analytiques.

Ainsi Warscheid et Hoffmann (2001) ont mesuré le taux de formation de pinonaldéhyde en fonction de l'humidité du milieu. Ce taux varie de $0,23 \pm 0,05$ dans des conditions sèches, à $0,53 \pm 0,05$ pour une humidité relative de 60 %. Le pinonaldéhyde formé dans les conditions humides résulte de l'hydratation du biradical de Criegee. Dans le cas de l'étude menée par Alvarado *et al.* (1998a), le taux de formation a été mesuré pour une humidité relative de 5 %.

Tableau II- 8 : Taux de formation des produits de la réaction (α -pinène+O₃) issus de la littérature

Produits	Atkinson ¹	Hakola ²	Alvarado ³	Geiger ⁴	Warscheid ⁵
Pinonaldéhyde		0,19±0,04	0,143±0,024	0,2-0,32	0,23 – 0,53
OH	0,70-0,85				

(1) Atkinson *et al.*, 1992b ; (2) Hakola *et al.*, 1994 ; (3) Alvarado *et al.*, 1998a (4) Geiger, 2000 ; (5) Warscheid et Hoffmann, 2001. Ces valeurs ont été obtenues en présence de cyclohexane

D'après l'étude théorique effectuée par Jenkin *et al.* (2000), d'autres carbonyles, de structure proche du pinonaldéhyde (8-hydroxy-pinonaldéhyde, 10-hydroxy-pinonaldéhyde, nor-pinonaldéhyde...) sont également produits lors de cette réaction. L'ensemble des carbonyles, autres que le pinonaldéhyde, possédant 9 ou 10 atomes de carbone, représenterait environ la moitié des produits totaux formés.

Les taux de produits rapportés ici diffèrent très nettement d'une étude à l'autre, de plus, la formation du radical OH n'a fait l'objet que d'une seule étude (Atkinson *et al.*, 1992b). Le bilan de cette réaction, tel qu'il est rapporté dans la littérature, n'est pas complet. Il reste des incertitudes concernant cette réaction.

Des acides carboxyliques de masse moléculaire élevée (acide pinonique, acide 10-hydroxy-pinonique, acide pinique et acide norpinonique) sont produits lors de l'ozonolyse de l' α -pinène. Ces acides sont peu réactifs et sont susceptibles de condenser ou de nucléer pour former des particules.

D'après Jenkin *et al.* (2000), la formation de l'acide pinique serait précédée de la recombinaison partielle d'un radical peroxy acétyle en C9 (Figure II- 5). Le mécanisme possible de l'ozonolyse de l' α -pinène est fourni en annexe.

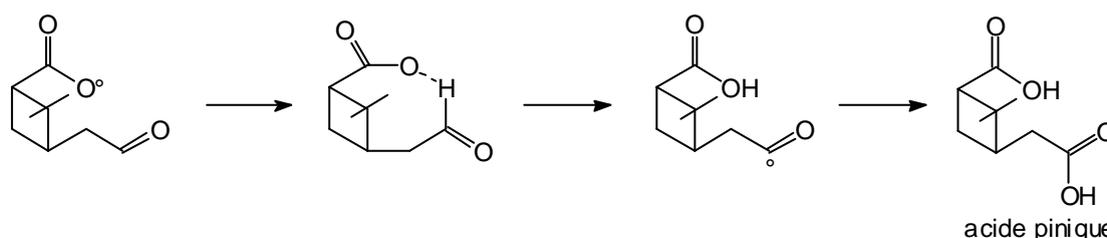


Figure II- 5 : Mécanisme de recombinaison à la base de la formation de l'acide pinique lors de l'oxydation de l' α -pinène (Jenkin *et al.*, 2000)

Vitesse de réaction

L'ensemble des constantes de vitesse rapportées dans la littérature est présenté dans le Tableau II- 9. La majorité de ces études s'accordent sur une constante de vitesse d'environ $8,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Tableau II- 9 : Constantes de la réaction (α -pinène+O₃) issues de la littérature

α -pinène + O ₃	k (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	T (K)
Khamaganov et Hites, 2001	$(4,8 \pm 2,4) \cdot 10^{-16} e^{(-528 \pm 150)/T}$	242 - 363
Atkinson <i>et al.</i> , 1990b	$8,7 \cdot 10^{-17}$	296
Nolting <i>et al.</i> , 1988	$(8,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-17}$	297
Atkinson <i>et al.</i> , 1982	$9,4 \cdot 10^{-16} e^{(-730 \pm 175)/T}$	276 - 324
Grimsrud <i>et al.</i> , 1974	$1,4 \cdot 10^{-16}$	295
Japar <i>et al.</i> , 1974	$(3,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-16}$	298

2.2.3. Réaction de l'a - pinène avec le radical NO₃

Cette réaction est peu documentée. D'après Hakola *et al.* (1994), le principal produit formé est le pinonaldéhyde (0,62 ± 0,04). Wängberg *et al.* (1997) sont les premiers à mesurer le taux de formation de produits nitrés (0,14).

Tableau II- 10 : Constantes de la réaction (α -pinène+NO₃) issues de la littérature

α -pinène + NO ₃	k (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	T (K)
Kind <i>et al.</i> , 1998	$(5,83 \pm 0,58) \cdot 10^{-12}$	298
Atkinson, 1991 ; Dlugokencky et Howard, 1989	$(1,19 \pm 0,44) \cdot 10^{-12} e^{(488 \pm 95)/T}$	261 - 384
Atkinson <i>et al.</i> , 1984	$(3,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-12}$	295

La vitesse de cette réaction peut être déduite de la littérature. La constante de vitesse, fonction de la température, rapportée par Dlugokencky et Howard (1989) et Atkinson (1991) peut être utilisée pour cette réaction.

2.2.4. Discussion

Globalement, les vitesses des réactions d'oxydation de l' α -pinène sont connues, les nombreuses mesures existantes ont tendance à converger.

Concernant les mécanismes de réaction et les taux de formation des produits, nous constatons de nombreuses incertitudes. Le principal carbonyle formé lors de l'oxydation de l' α -pinène dans la troposphère est le pinonaldéhyde. En ce qui concerne la réaction d'ozonolyse, son taux de formation varie beaucoup d'une étude à l'autre. La majorité des études s'accorde sur le taux de pinonaldéhyde formé par réaction avec OH, mais d'autres carbonyles dont la structure est inconnue sont également formés lors de cette réaction. La réaction avec NO₃ est une des principales voies de dégradation de l' α -pinène la nuit. Cette réaction est très peu étudiée.

Ces incertitudes sur la formation du pinonaldéhyde peuvent induire des erreurs sur la formation des PANs, formés par dégradation du pinonaldéhyde.

2.3. RÉACTIVITÉ DU β -PINÈNE

Le β -pinène est un composé abondamment émis par la végétation. Il est d'ailleurs souvent considéré comme le monoterpène le plus émis après l' α -pinène (Chapitre I). Ce composé présente des vitesses de réaction assez proches de celles de l' α -pinène, excepté avec l'ozone (Tableau II- 11). L'intérêt de l'étude de ce composé repose principalement sur son schéma de dégradation qui diffère de celui de l' α -pinène. En effet, son oxydation dans la troposphère produit généralement du formaldéhyde et une cétone alors que l'oxydation de l' α -pinène produit un aldéhyde, précurseur de PANs.

Tableau II- 11 : Temps de demi-vie du β -pinène dans la troposphère en présence de OH, O₃ et NO₃

COV biotique	Temps de demi-vie en présence de		
	OH ^a	O ₃ ^b	NO ₃ ^c
β -pinène	1,7 h	14 h	2,9 h

^a Concentration de OH de $1,5 \cdot 10^6$ molécules.cm⁻³ (0,06 ppt) ; ^b Concentration d'ozone de $7 \cdot 10^{11}$ molécules.cm⁻³ (30 ppb) et ^c Concentration de $2,4 \cdot 10^7$ molécules.cm⁻³ (1 ppt).

2.3.1. Oxydation du β -pinène par le radical OH

Mécanisme de la réaction

Le mécanisme de cette réaction est similaire aux mécanismes vus précédemment pour les alcènes, la première étape est indiquée Figure II- 6. Les deux radicaux formés réagissent ensuite avec l'oxygène de l'air. La décomposition des produits conduit à la formation de formaldéhyde et de nopinone. Un mécanisme détaillé de cette réaction est proposé en Annexe C.

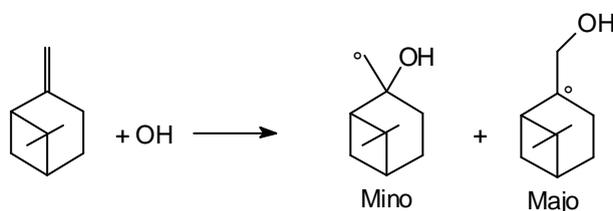


Figure II- 6 : Première étape de la réaction (β -pinène + OH)

Produits de la réaction

La réaction (β -pinène+OH) est peu documentée. Le Tableau II- 12 présente les taux de produits formés lors de cette réaction, issus de la littérature. Il est difficile de déduire une équation bilan, même simplifiée de cette réaction, puisque seules l'acétone et la nopinone ont été mesurées. On peut supposer que le formaldéhyde et le radical HO₂ sont formés conjointement à la nopinone, et que la voie qui mène à l'acétone conduit également à d'autres carbonyles secondaires. Cependant, même dans ce cas, le bilan de cette réaction présente 60 % de produits inconnus.

Tableau II- 12 : Taux de formation des produits de la réaction (**β -pinène+OH**) issus de la littérature

Produits	Arey ¹	Hakola ²	Aschmann ³	Larsen ⁴	Wisthaler ⁵
Acétone			0,085 ± 0,018	0,11±0,03	0,13 ± 0,02
Nopinone	0,30±0,05	0,27 ± 0,04			0,25 ± 0,03

(1) Arey *et al.*, 1990 ; (2) Hakola *et al.*, 1994 ; (3) Aschmann *et al.*, 1998 ; (4) Larsen *et al.*, 2001 ; (5) Wisthaler *et al.*, 2001

La constante de vitesse de cette réaction à 305 K est $k = (6,74 \pm 1,01) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Winer *et al.*, 1976). Elle a été mesurée en fonction de la température : $k = 2,36 \cdot 10^{-11} e^{(357 \pm 110)/T} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Kleindienst *et al.*, 1982 ; Atkinson, 1986). Plus récemment Gill et Hites (2002), ont rapporté la valeur suivante : $k = 1,47 \cdot 10^{-11} e^{(467/T)} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. L'ensemble de ces études converge vers une valeur de constante de réaction de $7\text{-}8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ environ.

2.3.2. Ozonolyse du β -pinène

Mécanisme de la réaction

L'addition de l'ozone sur la double liaison du β -pinène conduit à la formation d'un ozonide primaire. D'après Winterhalter *et al.* (2000), la décomposition de cet ozonide donne en majorité ($0,84 \pm 0,04$) le biradical de Criegee en C9 et HCHO, et dans une moindre mesure, de la nopinone ($0,16 \pm 0,04$) et le biradical (CH₂OO) (Figure II- 7).

Environ 40 % du biradical de Criegee en C9 se stabilisent et peuvent alors réagir avec H₂O. Cette réaction conduit à la formation de nopinone avec un taux de ($0,35 \pm 0,05$) et de H₂O₂ ($0,24 \pm 0,03$). Le biradical en C9 peut également se décomposer suivant deux voies et conduire alors à la formation du radical OH. Le taux de OH ainsi formé est estimé à 0,35 par Atkinson *et al.* (1992b). L'autre voie de décomposition conduit à la formation de CO₂ (0,16) et d'un biradical (Winterhalter *et al.*, 2000).

Comme lors de la réaction d'ozonolyse de l' α -pinène, ce biradical de Criegee en C9 est responsable de la formation d'acide pinique (Jenkin *et al.*, 2000), également formé suite à l'attaque de OH sur la nopinone.

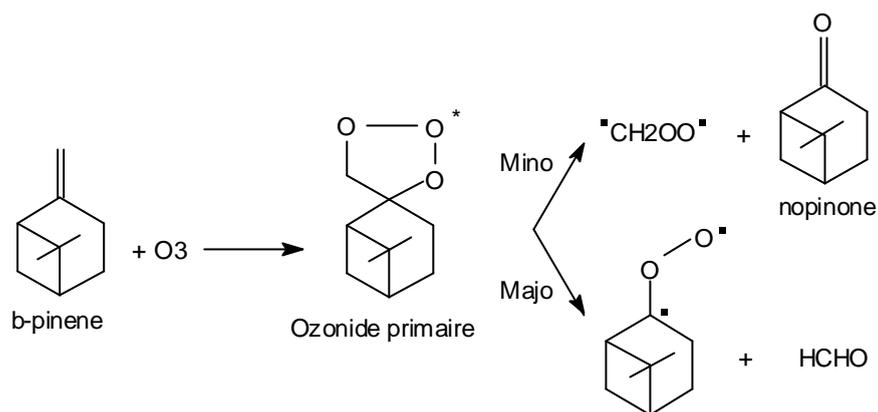


Figure II- 7 : Premières étapes de la réaction d'ozonolyse du β -pinène

Produits de la réaction

La réaction d'ozonolyse du β -pinène a fait l'objet d'études récentes (Barthelmie et Pryor, 1999 ; Winterhalter *et al.*, 2000). Les taux de produits formés sont résumés dans le Tableau II- 13. Le taux de formation de la nopinone est étroitement lié à la présence d'eau. Ainsi, d'après Winterhalter *et al.* (2000), en présence d'eau, le taux de nopinone formé varie de 0,16 à 0,51. Cette augmentation est due à la réaction entre l'eau et le biradical de Criegee en C9, qui forme également des molécules de H_2O_2 (0,35). Dans les conditions d'humidité caractéristiques de l'atmosphère, ces auteurs rapportent les taux de formation suivants : 0,51 pour la nopinone et 0,35 pour H_2O_2 . Dans ces conditions, la formation d'acide formique (0,11) est aussi à noter. Cet acide découle de la réaction entre l'eau et le biradical de Criegee (CH_2O_2).

Tableau II- 13 : Taux de formation des produits de la réaction (β -pinène + O_3) issus de la littérature

Produits	Atkinson ¹	Grosjean ²	Hakola ³	Barthelmie ⁴	Winterhalter ⁵
HCHO		0,42		0,7	0,84 ± 0,04
Nopinone		0,22	0,23 ± 0,05	0,37	0,16 - 0,51
3-OH-nopinone					0,15 ± 0,05
CO ₂					0,20 ± 0,04
acide pinique					0,02 ± 0,01
H ₂ O ₂				0,1	0,1 - 0,35
OH	0,35				

(1) Atkinson *et al.*, 1992b ; Grosjean *et al.*, 1993b ; (3) Hakola *et al.*, 1994 ; (4) Barthelmie et Pryor, 1999 ; (5) Winterhalter *et al.*, 2000

L'étude menée par Winterhalter *et al.* (2000), présente un schéma presque complet de la dégradation du β -pinène. Le taux de formation de OH, qui n'a pas été mesuré par ces auteurs l'a été par Atkinson *et al.* (1992b). Concernant le formaldéhyde, les taux de formation rapportés par Barthelmie et Pryor (1999) et Winterhalter *et al.* (2000) sont environ deux fois plus grands que celui tiré de l'étude de Grosjean *et al.* (1993).

Vitesse de réaction

La détermination de la constante de vitesse de la réaction (β -pinène + O₃) a fait l'objet de nombreuses études. Ces études convergent, seule la constante rapportée par Grimsrud *et al.* (1974) se démarque quelque peu des autres valeurs.

Tableau II- 14 : Constantes de la réaction (**β -pinène + O₃**) issues de la littérature

β -pinène + O ₃	k (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	T (K)
Khamaganov et Hites, 2001	$(1,74 \pm 0,41) \cdot 10^{-15} e^{(-1298 \pm 75)/T}$	242 - 363
Johnson <i>et al.</i> , 2000	$(2,35 \pm 0,27) \cdot 10^{-17}$	298
Atkinson <i>et al.</i> , 1990b	$(1,48 \pm 0,16) \cdot 10^{-17}$	296 \pm 2
Nolting <i>et al.</i> , 1988	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-17}$	297
Atkinson <i>et al.</i> , 1982	$(2,09 \pm 0,5) \cdot 10^{-17}$	296
Grimsrud <i>et al.</i> , 1974	$3,65 \cdot 10^{-17}$	295

2.3.3. Réaction du β -pinène avec le radical NO₃

La seule étude concernant les produits formés par cette réaction rend compte d'un taux de composés nitrés et de carbonyles respectivement de 0,61 et 0,14 (Hallquist *et al.*, 1999). La structure des carbonyles formés n'est pas connue et les produits de décomposition des composés nitrés non plus.

La structure du β -pinène laisse supposer que l'oxydation de ce composé par NO₃ produira de la nopinone et du formaldéhyde. Des études cinétiques ont été réalisées concernant la réaction (β -pinène + NO₃). Une valeur moyenne de $2,51 \cdot 10^{-12}$ peut en être déduite (Tableau II- 15).

Tableau II- 15 : Constantes de la réaction (**β -pinène + NO₃**) issues de la littérature

β -pinène + NO ₃	k (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	T (K)
Atkinson, 1991	$(2,51 \pm 1,00) \cdot 10^{-12}$	298
Barnes <i>et al.</i> , 1990	$(2,81 \pm 0,5) \cdot 10^{-12}$	298
Atkinson <i>et al.</i> , 1988	$(2,36 \pm 0,3) \cdot 10^{-12}$	297

2.3.4. Discussion

La dégradation du β -pinène est une source importante de formaldéhyde. En cela, le β -pinène se démarque fortement de l' α -pinène. De plus, les carbonyles formés à partir de ces deux monoterpènes sont différents, leur devenir dans la troposphère n'a pas le même impact sur la chimie atmosphérique. En cela, il semble important de considérer le β -pinène.

Néanmoins, la chimie de nuit avec le radical NO_3 est totalement méconnue. De plus, la réaction avec OH présente des incertitudes sur le taux de formation de formaldéhyde et de nopinone formés. Seule la réaction d'ozonolyse est bien documentée.

2.4. RÉACTIVITÉ DU D-LIMONÈNE

Le limonène est abondamment émis par la végétation (Chapitre I) et c'est un composé très réactif (Tableau II- 16). Sa structure, ainsi que sa réactivité le différencie très nettement de l' α -pinène. Il est donc intéressant d'étudier sa dégradation dans la troposphère.

Tableau II- 16 : Durée de vie du limonène dans la troposphère en présence de OH, O_3 et NO_3

COV biotique	Temps de demi-vie en présence de		
	OH ^a	O_3 ^b	NO_3 ^c
Limonène	48 mn	1,3 h	40 mn

^a Concentration de OH à 12 h de $1,5 \cdot 10^6$ molécules. cm^{-3} (0,06 ppt); ^b Concentration d'ozone moyennée sur 24 h de $7 \cdot 10^{11}$ molécules. cm^{-3} (30 ppb) et ^c Concentration de NO_3 moyennée sur 12 h de $2,4 \cdot 10^7$ molécules. cm^{-3} (1 ppt).

2.4.1. Réaction entre le radical OH et le D-limonène

Mécanisme de la réaction

La première étape de cette réaction est l'addition du radical OH sur une des deux doubles liaisons du D-limonène (Figure II- 8). Cette addition a lieu majoritairement sur la double liaison endocyclique. Dans ce cas, il y a perte du radical HO_2 et formation de limonon (Grosjean *et al.*, 1992). OH peut également réagir sur la double liaison exocyclique. Il y a alors perte de HO_2 et de formaldéhyde et formation du limona.

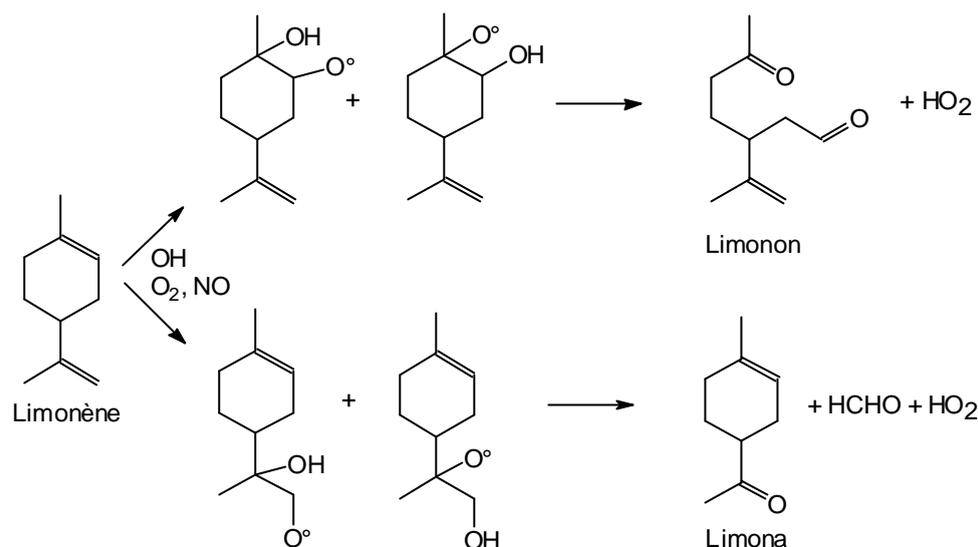


Figure II- 8 : Mécanisme de la réaction d'oxydation du D-limonène par OH

Produits de la réaction

La réaction (D-limonène + OH) produit majoritairement deux composés : la cétone limona (4-acétyl-1-méthyl-cyclohexène ou ACMH) et le limonon (3-isopropényl-6-oxo-heptanal). Le limonon est un carbonyle possédant une fonction aldéhyde et une fonction cétone. Le taux de formation de la limona correspond à $0,20 \pm 0,03$ et le limonon à $0,29 \pm 0,06$ du limonène initial (Hakola *et al.*, 1994). Ces taux de formation sont proches de ceux rapportés par Arey *et al.* (1990) : $0,174 \pm 0,028$ et $0,30 \pm 0,04$ respectivement pour la limona et le limonon. Le devenir d'environ 50 % du limonène initial n'est pas mentionné dans la littérature.

D'après le mécanisme supposé de cette réaction, HO₂ et HCHO seraient formés avec des taux respectifs de 0,5 et 0,2.

D'après Atkinson (1997), la constante de cette réaction est égale à $1,71 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est proche de celle rapportée par Winer *et al.* (1976) à 305 K : $k = 1,49 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Gill et Hites (2002) ont mesuré récemment cette constante en fonction de la température : $k(T) = (4,20 \pm 0,50) \cdot 10^{-11} \exp^{(401 \pm 43)/T} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

2.4.2. Ozonolyse du D-limonène

Mécanisme de la réaction

L'addition d'ozone sur le limonène a lieu majoritairement sur la double liaison la plus réactive : la double liaison endocyclique. L'addition d'ozone sur la double liaison exocyclique conduit à la formation de formaldéhyde (entre 5 et 10 %).

Les biradicaux formés lors de l'ozonolyse du limonène pourraient évoluer vers la formation de composés oxygénés possédant 9 ou 10 atomes de carbone, susceptibles de générer des aérosols.

En effet, la mesure du carbone particulaire formé lors de cette réaction représente 22% du carbone total du D-limonène (Grosjean *et al.*, 1993b). De nombreux acides carboxyliques sont également formés lors de l'ozonolyse du limonène (acide limononique, acide 7-hydroxy-limononique, acide céto-limononique, acide limonique et acide céto-limonique) qui sont également à l'origine de la formation de particules organiques (Larsen *et al.*, 2001).

Produits de la réaction

Globalement, très peu de données existent concernant les taux de produits formés lors de cette réaction. Grosjean *et al.* (1993b) ont mesuré les taux de formation du formaldéhyde (0,05 - 0,10) et du limona (0,2) (Tableau II- 17). Le taux de formaldéhyde mesuré par Ruppert *et al.* (1999) est plus élevé (0,19). Le radical hydroxyle est formé lors de cette réaction avec un taux compris entre 0,67 et 0,86.

Tableau II- 17 : Taux de formation des produits de la réaction (limonène+O₃) issus de la littérature

Produits	Atkinson ¹	Grosjean ²	Ruppert ³	Aschmann ⁴
HCHO		0,05 - 0,10	0,19	
Limona		0,2		
OH	0,86			0,67 ± 0,10

(1) Atkinson *et al.*, 1992b ; (2) Grosjean *et al.*, 1993b ; (3) Ruppert *et al.*, 1999 ; (4) Aschmann *et al.*, 2002

Vitesse de réaction

Tableau II- 18 : Constantes de la réaction limonène + O₃ issues de la littérature

limonène + O ₃	k (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	T (K)
Khamaganov et Hites, 2001	$(2,95 \pm 0,69) \cdot 10^{-15} e^{(-785 \pm 70)/T}$	242 - 363
Shu et Atkinson, 1994	$(2,01 \pm 0,06) \cdot 10^{-16}$	296
Atkinson <i>et al.</i> , 1990b	$(2,09 \pm 0,23) \cdot 10^{-16}$	296
Grimsrud <i>et al.</i> , 1974	$6,49 \cdot 10^{-16}$	296

La détermination de la constante de vitesse de la réaction (limonène + O₃) a fait l'objet de nombreuses études. Excepté la constante mesurée par Grimsrud *et al.* (1974), les autres études s'accordent sur une constante proche de $2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

2.4.3. Réaction du D-limonène avec le radical NO₃

Cette réaction est très peu documentée. A notre connaissance, seuls Hallquist *et al.* (1999) l'ont étudiée. Les produits formés sont la limonon avec un taux de 0,69 et des nitrates organiques 0,48. La constante de vitesse mesurée par Atkinson *et al.* (1997) est égale à $1,22 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Par la suite, Martinez *et al.* (1998) ont rapporté la valeur de $9,4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

2.4.4. Discussion

La réactivité du limonène présente de très nombreux points d'ombre. Les composés formés par réaction avec NO₃ ont été mesurés au cours d'une seule étude. Le bilan de la réaction d'ozonolyse indique que seuls 20 % du limonène initial conduisent à des composés de structures connues. La réaction avec OH est mieux documentée, néanmoins de nombreuses incertitudes subsistent, et en particulier sur le devenir de 50 % du limonène initial.

Le limonène est un composé intéressant à plusieurs niveaux. Il est émis en quantité importante par la végétation et il est très réactif. De plus, il possède deux doubles liaisons, et peut conduire à la formation de taux significatifs de PANs (par dégradation des aldéhydes secondaires) et de formaldéhyde.

C'est pourquoi malgré le manque de données, nous nous intéressons à l'impact de la dégradation de ce monoterpène sur la chimie atmosphérique.

2.5. RÉACTIVITÉ DU SABINÈNE

Le sabinène présente comme le β-pinène une double liaison exocyclique. Ainsi, il se différencie de l'α-pinène par sa structure. Sa dégradation dans la troposphère est source de formaldéhyde. Comme le limonène, c'est un monoterpène très réactif.

Tableau II- 19 : Temps de demi-vie du sabinène dans la troposphère en présence de OH, O₃ et NO₃

COV biotique	Temps de demi-vie		
	OH ^a	O ₃ ^b	NO ₃ ^c
Sabinène	1,1 h	3,4 h	48 min

^a Concentration de OH de $1,5 \cdot 10^6 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$ (0,06 ppt) ; ^b Concentration d'ozone de $7 \cdot 10^{11} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$ (30 ppb) et ^c Concentration de $2,4 \cdot 10^7 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$ (1 ppt).

La réactivité de ce monoterpène est très peu étudiée. L'importance de prendre en compte la réactivité de ce composé est apparue lors de la campagne de mesures effectuée en juin 2003 dans la région du fossé Rhénan (Chapitre IV). En effet, les mesures sur le *Fagus sylvatica*, arbre très abondant en France et en Europe, ont révélé que cette espèce était fortement émettrice de sabinène. Des études en laboratoire ont été réalisées par le LISA. Les principaux produits formés lors de l'oxydation de ce composé par l'ozone et le radical hydroxyle ont été déterminés ainsi que les constantes de vitesse associées à ces réactions.

2.5.1. Réaction entre le radical OH et le sabinène

La sabina cétone est connue pour être le principal carbonyle formé lors de l'oxydation du sabinène (Klawatsch-Carrasco, 2005). L'étude menée par le LISA a permis de déterminer les taux de formaldéhyde, de sabina cétone et d'acétone produits lors de cette réaction. Une des voies de décomposition du sabinène produit le formaldéhyde et la sabina cétone à un taux de 0,40. L'acétone, ainsi que d'autres composés carbonylés, sont produits à un taux de 0,35, suivant une autre voie de décomposition. La structure et le pourcentage d'autres carbonyles supérieurs formés lors de cette réaction sont actuellement à l'étude au sein du LISA.

La constante de cette réaction d'oxydation a été étudiée par Atkinson *et al.*, 1990a puis par Klawatsch-Carrasco (2005). Ces deux auteurs s'accordent sur la constante de vitesse $k=1,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, déterminée à 298K.

2.5.2. Ozonolyse du sabinène

L'ozonolyse du sabinène est la réaction la mieux documentée. En effet, Hakola *et al.* (1994) rapportent un taux de sabina cétone formé de 0,50 environ. La part de radicaux hydroxyle formés lors de cette réaction est de 0,30 (Chew et Atkinson, 1996). L'étude menée récemment par le LISA rend compte d'un taux de formation de formaldéhyde et de sabina cétone de 0,50 environ, ce qui est en bon accord avec l'étude de Hakola *et al.* (1994).

Dans les conditions humides caractéristiques de l'atmosphère, les biradicaux de Criegee sont hydratés en sabina cétone et formaldéhyde (Klawatsch-Carrasco, 2005). Ces deux composés représentent donc les principaux produits de l'ozonolyse du sabinène.

La constante de réaction déterminée par cet auteur est de $3,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, à 298K. Cette constante est plus faible que celle mesurée par Atkinson *et al.* (1990a) à $296 \pm 2 \text{ K}$: $k = 8,07 \pm 0,81 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.5.3. Oxydation du sabinène par le radical NO₃

A notre connaissance, les produits formés lors de cette réaction n'ont fait l'objet d'aucune étude. Seule la constante de vitesse de cette réaction est connue : $k = 1.10^{-11} \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ mesurée à $296 \pm 2 \text{ K}$ (Atkinson, 1997). Cette valeur a été confirmée par la suite par Martinez *et al.* (1999) $K = (2,3 \pm 1,3).10^{-10} e^{(-941 \pm 201)/T} \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour une température comprise entre 298 et 393 K.

2.5.4. Discussion

Le sabinène semble être le monoterpène qui présente le plus d'intérêt dans le cadre de cette étude. En effet, ce monoterpène est abondamment émis par la végétation (Chapitre IV) et il est très réactif. Sa structure est différente de celle de l' α -pinène, la position exocyclique de sa double liaison conduit à la formation de formaldéhyde. Ce composé devrait avoir une importance significative sur la production de polluants.

La réactivité de ce monoterpène avec NO₃ n'est pas documentée, néanmoins l'étude menée par le LISA concernant la réactivité de ce composé avec l'ozone et OH permet de mettre au point un schéma chimique réaliste de dégradation. En effet, l'oxydation du sabinène produit des quantités significatives de formaldéhyde et d'une cétone : la sabina cétone. La réaction de ce monoterpène avec le radical hydroxyle produit également de l'acétone et d'autres carbonyles. La réaction d'ozonolyse dans les conditions d'humidité caractéristiques de l'atmosphère conduit principalement à la formation de formaldéhyde et de sabina cétone.

3. LES AUTRES MONOTERPÈNES

Les monoterpènes étudiés dans ce chapitre (α - et β -pinène, limonène et sabinène) ne représentent que quelques-uns des monoterpènes émis par la végétation. Bien qu'ils soient considérés comme les plus abondamment émis, d'autres monoterpènes existent qui ne peuvent pas être négligés. Devant le manque de données concernant la réactivité des autres composés, il est nécessaire de procéder par « analogie » entre ces composés et les monoterpènes les plus étudiés. Les « autres » monoterpènes sont donc classés suivant leurs similitudes avec l' α -pinène, le β -pinène, le limonène ou le sabinène selon les critères suivants :

- la vitesse de réaction avec les différents oxydants de la troposphère (Tableau II- 20),
- la structure (Tableau II- 21).

Ces similitudes sont regroupées dans le Tableau II- 21. Lorsque le monoterpène considéré présente une structure ou une réactivité proche d'un composé type, le symbole « + » est indiqué, si les différences sont importantes, c'est le symbole « - ».

D'après le Tableau II- 21, le limonène et le sabinène, présentent des similitudes de réactivité avec de nombreux monoterpènes (2-carène, α -terpinène, γ -terpinène, terpinolène, α - et β -phellandrene, myrcène, ocimène, linalool, p-cymène). En effet, l'ensemble de ces composés est très réactif, leur temps de vie dans la troposphère est plus court que celui de l' α - ou du β -pinène.

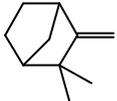
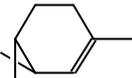
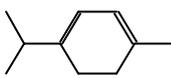
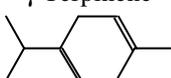
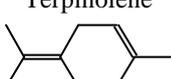
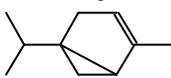
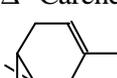
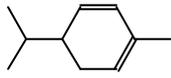
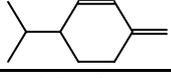
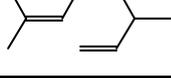
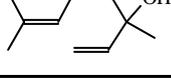
D'un point de vue structurel, les monoterpènes sont généralement « classés » en fonction de la position de leur double liaison.

Tableau II- 20 : Constantes de réaction des monoterpènes avec les radicaux OH, NO₃ et O₃

	+OH k (298K)	+NO ₃ k (298K)	+O ₃ k (298K)	Réf.
α -pinène	$5,4 \cdot 10^{11}$	$5,9 \cdot 10^{12}$	$8,7 \cdot 10^{17}$	a, b
β -pinène	$7,9 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{17}$	a, b
sabinène	$1,2 \cdot 10^{10}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	$8,7 \cdot 10^{17}$	a, b, c
limonène	$1,7 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{16}$	a, b
myrcène	$2,15 \cdot 10^{10}$	$1,3 \cdot 10^{11}$	$4,7 \cdot 10^{16}$	a, b
ocimène	$2,5 \cdot 10^{10}$	$2,2 \cdot 10^{11}$		a
camphène	$5,3 \cdot 10^{11}$	$6,6 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{18}$	a, b
2-carène	$8 \cdot 10^{11}$	$1,9 \cdot 10^{11}$	$2,3 \cdot 10^{16}$	a, b
3-carène	$8,8 \cdot 10^{11}$	$9,1 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{17}$	a
α -phellandrene	$3,1 \cdot 10^{10}$	$(4,2 - 7,3) \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{15}$	a,b
β -phellandrene	$1,7 \cdot 10^{10}$	$8,0 \cdot 10^{12}$	$4,7 \cdot 10^{17}$	a
α -terpinène	$3,6 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^{10}$	$2,1 \cdot 10^{14}$	a
?-terpinène	$1,8 \cdot 10^{10}$	$2,9 \cdot 10^{11}$	$1,4 \cdot 10^{16}$	a
terpinolène	$2,25 \cdot 10^{10}$	$9,7 \cdot 10^{11}$	$1,9 \cdot 10^{15}$	a
p-cymène	$1 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^{11}$	$1,65 \cdot 10^{16}$	a

a : Atkinson, 1997 ; b Martinez *et al.*, 1998 ; c : Klawatsch – Carrasco, 2005

Tableau II- 21 : Similitudes de réactivité et de structure entre les « autres » monoterpènes et les monoterpènes « type ». (-) différents ; (+) similaires.

	α-Pinène		β-Pinène		Limonène		Sabinène	
	Réactiv.	Struct.	Réactiv.	Struct.	Réactiv.	Struct.	Réactiv.	Struct.
Camphène 	+	-	+	+	-	-	-	+
2-Carène 	+	-	-	-	+	+	+	-
α - Terpinène 	-	+	-	-	+	+	+	-
γ-Terpinène 	-	+	-	-	+	+	+	-
Terpinolène 	-	+	-	-	+	+	+	-
α-Thujène 	?	+	?	-	?	+	?	-
Δ ³ -Carène 	+	+	+	-	-	+	-	-
α-Phellandrène 	-	+	-	-	+	+	+	-
β-Phellandrène 	-	-	-	+	+	+	+	+
Myrcène 	-	-	-	-	+	-	+	-
Ocimène 	-	-	-	-	+	-	+	-
Linalool 	-	-	-	-	+	-	+	-
p-Cymène 	-	+	-	-	+	+	+	-

4. LES AUTRES COV

Cette catégorie de composés inclut quelques espèces très réactives telles que les alcènes et les sesquiterpènes mais est généralement dominée par les composés oxygénés moins réactifs (Goldstein *et al.*, 1996). Peu d'études ont été menées sur les concentrations et la réactivité de ces composés, la plupart d'entre eux sont difficiles à quantifier dans les échantillonnages d'air (Puxbaum, 1997). Ces émissions pourraient être importantes pendant la floraison et la moisson (Arey *et al.*, 1991a et b).

4.1. LES SESQUITERPÈNES

Les sesquiterpènes ($C_{15}H_{24}$) sont des composés très réactifs dont la durée de vie en présence d'ozone ou du radical hydroxyle ne dépasse pas quelques minutes. En raison de cette forte réactivité, la quantité de sesquiterpènes émise par la végétation est largement sous-estimée dans la majorité des inventaires. Ces composés pourraient constituer des puits d'ozone au niveau de la canopée et être des sources significatives de radicaux hydroxyles et de composés secondaires dans l'atmosphère (Goldstein *et al.*, 2004).

La réactivité des sesquiterpènes n'a fait l'objet que de très rares études. Ainsi les réactions d'ozonolyse de l' α -cédrene et du β -caryophyllène ont été étudiées respectivement par Jaoui *et al.* (2004) et Calogirou *et al.* (1997). Des protocoles d'échantillonnage et d'analyse de ces molécules ont été publiés récemment par Fuentes *et al.* (2000) et Helmig *et al.* (2004).

Les sesquiterpènes seraient également d'importants précurseurs d'aérosols secondaires comme le rapportent Hoffmann *et al.* (1996). Malgré l'impact, probablement très important, des sesquiterpènes sur la chimie atmosphérique, ces composés ne sont pas étudiés dans ce document. En effet, les données d'émission et de réactivité les concernant sont quasi inexistantes, leur introduction dans le modèle CHIMERE est donc prématurée.

4.2. RÉACTIVITÉ DU MBO

Le MBO (2-méthyl-3-butène-2-ol) aurait une influence sur la concentration locale et régionale d'ozone car son oxydation par les agents oxydants de la troposphère produit de l'acétone et du formaldéhyde (Ferronato *et al.*, 1998 ; Schade *et al.*, 2000) qui sont des précurseurs de radicaux HOx (Singh *et al.*, 1995). Des émissions très abondantes de MBO ont été détectées dans plusieurs forêts d'Amérique du Nord. En Europe, ce composé n'a fait l'objet d'aucune étude poussée et n'a donc jamais été détecté. Durant la campagne de mesures associée à ce projet, nous avons envisagé de mesurer les émissions éventuelles de MBO par une espèce forestière : le Douglas vert. Toutefois, l'étude n'a pu être réalisée au moyen d'un protocole d'échantillonnage et d'analyse totalement validé au moment de la campagne. Une étude concernant la réactivité de ce composé a néanmoins été réalisée en vue d'une possible

insertion dans un modèle de qualité de l'air européen. Cette étude est fondée sur des données bibliographiques ainsi que sur des mesures en laboratoire effectuées par le LISA, concernant la réaction du MBO avec l'ozone et OH.

4.2.1. Oxydation du MBO par OH

D'après Alvarado *et al.* (1999), l'oxydation du MBO par OH produit de l'acétone avec un taux de $0,58 \pm 0,04$; du formaldéhyde $0,29 \pm 0,03$; du 2-hydroxy-2-méthyl-propanal $0,19 \pm 0,07$; du glycolaldéhyde $0,61 \pm 0,09$ et des composés organiques nitrés $0,05 \pm 0,02$ (Tableau II- 22). Ferronato *et al.* (1998) ont mesuré des taux de formation de $0,52 \pm 0,05$ pour l'acétone, de $0,50 \pm 0,05$ pour le glycolaldéhyde et de $0,35 \pm 0,04$ pour le formaldéhyde. Une partie du formaldéhyde formé réagit ensuite rapidement avec le radical HO_2 et conduit à la formation d'acide formique. Le formaldéhyde et le glycolaldéhyde peuvent également être oxydés par OH, la constante de ces deux réactions est égale à $1,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson, 1997). Le taux de formaldéhyde oxydé par OH ou HO_2 est de l'ordre de 0,20 ; tandis qu'une faible partie du glycolaldéhyde est oxydée (Ferronato *et al.*, 1998). La réaction entre l'acétone et le radical OH est très lente et peut donc être considérée comme négligeable à l'échelle locale.

Tableau II- 22 : Taux de formation des produits de la réaction (MBO+OH) issus de la littérature

Produits	Ferronato ¹	Alvarado ²	Klawatsch-Carrasco ³
Formaldéhyde	0,35±0,04	0,29±0,03	0,33±0,08
2-OH-2-méthylpropanal	0,35±0,04	0,19±0,07	0,31±0,11
Glycolaldéhyde	0,50±0,05	0,61±0,09	0,78±0,20
Acétone	0,52±0,05	0,58±0,04	0,67±0,05
Composés nitrés		0,05±0,02	

(1) Ferronato *et al.*, 1998 ; (2) Alvarado *et al.*, 1999 ; (3) Klawatsch-Carrasco, 2005

4.2.2. Réaction du MBO avec le radical NO_3

Les études concernant l'oxydation du MBO par les radicaux nitrate sont rares. D'après Fantechi *et al.* (1998) cette réaction conduit à la formation de carbonyles nitrés stables 0,12 - 0,13 et d'un taux important d'acétone $0,69 \pm 0,07$. Les carbonyles formés lors de cette réaction ont la particularité d'être stabilisés par liaison hydrogène (Figure II- 9), ils sont donc moins réactifs que les composés nitrés rencontrés jusqu'à présent. Leur devenir dans la troposphère n'a pas encore été étudié.

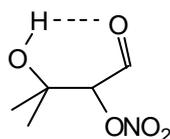


Figure II- 9 : Exemple de composés nitrés formés lors de la réaction (MBO + NO_3)

4.2.3. Ozonolyse du MBO

Lors de l'ozonolyse du MBO (Alvarado *et al.*, 1999), le taux de formation du formaldéhyde est $0,29 \pm 0,03$, ceux de 2-hydroxy-2-méthyl-propanal et de radical OH sont respectivement de $0,30 \pm 0,06$ et $0,19$ (avec un facteur d'incertitude de 1,5). L'acétone est un produit secondaire de l'ozonolyse du MBO.

Tableau II- 23 : Taux de formation des produits de la réaction (MBO+O₃) issus de la littérature

Produits MBO+O ₃	Grosjean ¹	Fantechi ²	Alvarado ³	Klawatsch ⁴
Formaldéhyde	$0,36 \pm 0,09$	$0,48^a$; $0,57^b$	$0,29 \pm 0,03$	$0,4 \pm 0,3$
2-OH-2-Me-propanal	$0,30 \pm 0,02$	$0,125^a$; $0,182^b$	$0,30 \pm 0,06$	
Acétone	$0,23 \pm 0,06$	0,8	$0,42 \pm 0,04$	$0,27 \pm 0,02$
OH			$0,19 \pm 0,10$	
CO		$0,295^a$; $0,50^b$	$0,11 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,01$
CO ₂		$0,44^a$; $0,295^b$	$0,09 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,02$

(1) Grosjean et Grosjean, 1995 ; (2) Fantechi *et al.*, 1998 ; (3) Alvarado *et al.*, 1999 ; a En présence de cyclohexane; b En présence de méthylcyclohexane; (4) Klawatsch-Carrasco *et al.*, 2004

Plus récemment, la réaction d'ozonolyse du MBO a été étudiée par Klawatsch-Carrasco *et al.* (2004). Le taux de formation de formaldéhyde mesuré lors de cette étude est similaire à celui mesuré par Grosjean et Grosjean (1995), soit de l'ordre de $0,40 \pm 0,04$. Les taux de formation d'acétone, de monoxyde et de dioxyde de carbone sont respectivement $0,27$; $0,11$ et $0,68$ (Tableau II- 23). La constante de cette réaction est égale à $7,5 \pm 0,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Klawatsch, 2002).

5. RÉACTIVITÉ DES COMPOSÉS ORGANIQUES SECONDAIRES EN PHASE GAZEUSE

Certains composés secondaires, tels que les carbonyles et les produits azotés, présentent une chimie complexe. Leur réactivité nécessite donc une étude approfondie. C'est le cas des composés suivants :

- la méthyl vinyle cétone et la méthacroléine, produits de l'oxydation de l'isoprène,
- le pinonaldéhyde, produit de l'oxydation de l' α -pinène, la nopinone, produit de l'oxydation du β -pinène et la sabina cétone.

5.1. RÉACTIVITÉ DES CARBONYLES SECONDAIRES : MVK ET MAC

L'oxydation de la méthacroléine (MAC) et de la méthyl vinyle cétone (MVK) peut conduire à la production d'ozone à proximité de la zone d'émission de l'isoprène (Tuazon et Atkinson, 1990a ; Gierczak *et al.*, 1997). La réactivité de ces composés carbonylés dépend fortement de la nature de l'agent oxydant. Le temps de résidence de MVK en présence de OH ou de O₃ est très nettement

inférieur à son temps de résidence en présence de NO₃. Cette dernière réaction est donc considérée comme négligeable. En revanche, la réaction entre NO₃ et MAC est relativement rapide et doit être prise en compte.

Tableau II- 24 : Temps de demi-vie de MAC et de MVK en présence de OH, O₃ et NO₃

	Temps de demi-vie		
	OH ^a	O ₃ ^b	NO ₃ ^c
MAC	4,8 h ^e	15 jours ^f	28 jours ^g
MVK	6,9 h ^e	3,4 jours ^f	> 2,1 ans ^h

^a Concentration de OH de 2,0.10⁶ molécules.cm⁻³ (0,06 ppt) ; ^b Concentration d'ozone de 7.10¹¹ molécules.cm⁻³ (30 ppb) et ^c Concentration de NO₃ de 2,5.10⁷ molécules.cm⁻³ (1 ppt) ; ^e Atkinson *et al.*, 1983 ; ^f Atkinson, 1994 ; ^g Chew *et al.*, 1998 ; ^h Rudich *et al.*, 1996.

5.1.1. Réaction d'oxydation de la méthyl vinyle cétone par le radical OH

La réaction d'oxydation de MVK par OH se déroule en plusieurs étapes. La première étape est une réaction d'addition du radical OH sur la double liaison de la méthyl vinyle cétone. Elle a lieu majoritairement sur le carbone le plus substitué (70 % des cas). C'est l'étape la plus rapide de la réaction, la constante de vitesse qui lui est associée est égale à 1,88.10⁻¹¹ cm³mol⁻¹s⁻¹ (Tuazon et Atkinson, 1989). Les radicaux formés réagissent par la suite avec le monoxyde d'azote. La constante de vitesse de cette étape est de 7,6.10⁻¹² cm³mol⁻¹s⁻¹ (Atkinson, 1990 ; Tuazon et Atkinson, 1989).

Les taux de produits formés sont rapportés dans le Tableau II- 25. Les principaux produits de cette réaction sont l'hydroxy acétaldéhyde (0,66) et le radical peroxy acétyle (0,68). La méthyl vinyle cétone est donc un important précurseur de PANs.

Tableau II- 25 : Taux de formation des produits lors de l'oxydation de MVK par OH

Produits	Tuazon ¹
Hydroxy acétaldéhyde	0,66
CH ₃ C(O)OO	0,68
Composés nitrés	0,08
Méthyl glyoxal	0,26
HCHO	0,26
HO ₂	0,26
NO ₂	1

(1) Tuazon et Atkinson, 1989

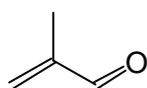
5.1.2. Réaction d'oxydation de la méthacroléine par le radical OH

La méthacroléine est formée lors de l'oxydation de l'isoprène par le radical OH et par l'ozone (Paulson *et al.*, 1992 a, b). La principale source de disparition de la méthacroléine est son oxydation par le radical OH (Tuazon et Atkinson, 1990b).

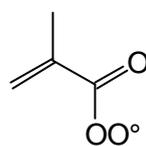
L'oxydation de la méthacroléine par le radical OH produit du monoxyde de carbone, de l'hydroxyacétone, du formaldéhyde et du peroxy méthacryloyle nitrate (MPAN) (Tuazon et Atkinson, 1990b ; Orlando *et al.*, 1999). En effet, l'attaque de OH sur la méthacroléine suit 2 voies.

Environ la moitié des attaques a lieu sur la double liaison, ce qui conduit à la formation d'un radical peroxy (RO₂). L'addition sur le carbone le moins substitué forme environ 0,40 ± 0,08 d'hydroxyacétone. Le monoxyde de carbone (CO) formé lors de cette addition atteint un taux supérieur à 0,40. L'addition de OH sur le carbone le plus substitué conduit à la formation de méthyl glyoxal et de formaldéhyde exclusivement. Le taux de méthyl glyoxal formé est de l'ordre de 0,08 et celui de formaldéhyde est compris entre 0,40 et 0,70 (Orlando *et al.*, 1999).

L'autre moitié des attaques conduit à l'élimination de l'hydrogène de la fonction aldéhyde, le produit formé est le radical peroxy méthacryloyle (Figure II- 10). Ce radical peut réagir avec NO₂ et former le peroxy méthacryloyle nitrate (MPAN). Le taux de MPAN formé n'est pas constant (entre 0,04 et 0,30) et dépend du rapport (NO)/(NO₂) et de la température. La constante de cette réaction est $k = 7,73 \cdot 10^{-12} e^{(379/T)} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Gierczak *et al.*, 1997).



Méthacroléine



Péroxy méthacryloyl

Figure II- 10 : Structure de la méthacroléine et du peroxy methacrylique acyle

5.1.3. Ozonolyse de la méthyl vinyle cétone et de la méthacroléine

Les réactions d'ozonolyse de la MVK et de la MAC conduisent à la formation de radicaux hydroxyle. Le taux de OH formé est (0,20 ± 0,10) lors de l'ozonolyse de la MAC et (0,16 ± 0,08) pour celle de MVK (Aschmann *et al.*, 1996). Grosjean *et al.* (1993a) ont observé la formation de méthyl glyoxal et de formaldéhyde lors de l'ozonolyse de la MVK et de la MAC. Les pourcentages de produits observés sont résumés dans le Tableau II- 26.

Les constantes de vitesse de ces réactions sont $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-18}$ et $(4,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement pour la MAC et la MVK à 298 K. Elles peuvent également être exprimées en fonction de la température, dans ce cas, $k(T) = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-15} e^{-(2112 \pm 131)/T}$ et $k(T) = (6,9 \pm 1,4) \cdot 10^{-16} e^{-(1521 \pm 78)/T} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement (Atkinson, 1994).

Tableau II- 26 : Taux de formation des produits lors de l'ozonolyse de MAC et de MVK.

Produits	MAC	MVK
OH	$0,20 \pm 0,10^1$	$0,16 \pm 0,08^1$
HCHO	$0,09 - 0,15^2$	$0,05^2$
Méthyl glyoxal	$0,52 - 0,64^2$	$0,82 - 0,92^2$

(1) Aschmann *et al.*, 1996 ; (2) Grosjean *et al.*, 1993a

Oxydation de la méthacroléine par le radical NO_3

La réaction d'oxydation de la méthacroléine par NO_3 produit de l'acide nitrique ainsi que le radical peroxy méthacryloyle (Figure II- 10). La constante de cette réaction est $K = 8,27 \cdot 10^{-15} \exp^{(-150/T)} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson, 1994).

5.1.4. Discussion

Les schémas de dégradation de la méthyl vinyle cétone et de la méthacroléine avec les oxydants de la troposphère sont parfaitement bien connus. Ces composés sont des précurseurs importants de PANs. En effet, la dégradation de la MVK produit un radical peroxy acétyle et des aldéhydes, qui, par oxydation avec OH vont former des PANs. Le principal produit de l'ozonolyse de ce composé est également un aldéhyde. La méthacroléine est un fort précurseur de PANs puisque son oxydation par OH et NO_3 forme le radical peroxy acyle, tandis que son ozonolyse forme un aldéhyde.

Ces composés ont donc un impact très significatif sur la chimie de l'atmosphère. L'isoprène, dont ces composés sont les produits, a donc un impact fort sur la production d'ozone, de formaldéhyde et de PANs.

5.2. LE PINONALDÉHYDE, LA NOPINONE ET LA SABINA CÉTONE

La réactivité des carbonyles formés lors de l'oxydation des principaux monoterpènes est présentée dans ce paragraphe. Les durées de vie de ces composés en présence des principaux oxydants de la troposphère sont rapportées dans le Tableau II- 27. Ces composés sont très peu réactifs avec l'ozone et les radicaux nitrate (en particulier la nopinone et la sabina cétone).

Tableau II- 27: Temps de demi-vie du pinonaldéhyde, de la nopinone et de la sabina cétone dans la troposphère, en présence de OH, O₃ et NO₃

	Temps de demi-vie en présence de		
	OH ^a	O ₃ ^b	NO ₃ ^c
Pinonaldéhyde	2,7 h	< 1,6 ans	16,7 jours
Nopinone	7,5 h	< 6,3 ans	< 0,5 an
Sabina cétone	1 jour	< 0,6 an	< 2,5 ans

^a Concentration de OH de $1,5 \cdot 10^9$ molécules.cm⁻³ (0,06 ppt) ; ^b Concentration d'ozone de $7 \cdot 10^{11}$ molécules.cm⁻³ (30 ppb) et ^c Concentration de $2,4 \cdot 10^7$ molécules.cm⁻³ (1 ppt).

5.2.1. Le Pinonaldéhyde

Le pinonaldéhyde est un aldéhyde formé lors de l'oxydation de l' α -pinène par les oxydants de la troposphère. La réactivité de ce carbonyle a récemment été étudiée par Vereecken et Peeters (2002). La réaction d'oxydation du pinonaldéhyde procède majoritairement par l'élimination de l'hydrogène de la fonction aldéhyde (60 %) par le radical hydroxyle. Le produit formé est de type peroxy acyle (RCO₃). Les deux autres voies de réaction correspondent à l'élimination de l'hydrogène du groupement -CH₂- exocyclique et de l'hydrogène tertiaire (Figure II- 11). Ces réactions impliquent respectivement 25 et 15 % du pinonaldéhyde initial.

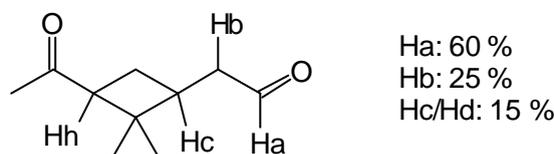


Figure II- 11 : Pourcentage d'hydrogène arraché par le radical hydroxyle (Vereecken et Peeters, 2002)

L'oxydation du pinonaldéhyde par OH produit majoritairement un composé du type (RCO₃) ainsi que, dans une moindre mesure, un composé de type (RO₂). La décomposition de ces composés conduit à une faible production d'acétone (environ 10 %) (Wisthaler *et al.*, 2001). La réaction entre le pinonaldéhyde et NO₃ forme un composé de type RCO₃ ainsi que de l'acide nitrique (HNO₃).

Le principal produit de la dégradation du pinonaldéhyde est un composé de type peroxy acyle, précurseur de PANs par réaction avec NO₂. L' α -pinène est donc un précurseur de PANs comme la majorité des monoterpènes cycliques possédant une double liaison endocyclique.

Le Tableau II- 28 regroupe les constantes de vitesse des réactions d'oxydation du pinonaldéhyde par OH, O₃ et NO₃. La réaction avec l'ozone est très lente, elle n'intervient quasiment pas dans la dégradation du pinonaldéhyde.

Tableau II- 28 : Constante de vitesse associée aux réactions de dégradation du pinonaldéhyde

Réactions	Constantes de vitesse, ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) T = 298 ± 5 k	Référence
Pinonaldéhyde + OH	$48 \pm 8 \cdot 10^{-12}$	Alvarado <i>et al.</i> , 1998b
Pinonaldéhyde + NO ₃	$2 \pm 0,9 \cdot 10^{-14}$	
Pinonaldéhyde + O ₃	$< 2 \cdot 10^{-20}$	

5.2.2. La nopinone

Le principal carbonyle formé lors de la dégradation du β-pinène est le nopinone. Ce composé possède 9 atomes de carbone et une fonction cétone (Figure II- 12).

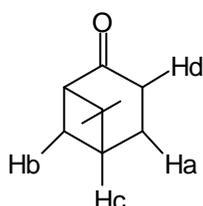


Figure II- 12 : Structure de la nopinone, les hydrogènes arrachés lors de la réaction avec OH sont Ha, Hb, Hc et Hd (Master Chemical Mechanism)

A notre connaissance il n'existe pas d'études réalisées en laboratoire sur le mécanisme de dégradation de la nopinone ni sur les produits formés. Seul le MCM (Master Chemical Mechanism, <http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/>) fournit un schéma de dégradation théorique de ce composé. Le « MCM » est un mécanisme complet qui décrit le rôle de chaque COV dans la chimie atmosphérique. Il prend en compte 124 COV, dont l'isoprène, l'α- et le β-pinène, qui donnent lieu à environ 4500 espèces chimiques et 12600 réactions.

D'après ce mécanisme, le principal hydrogène arraché par OH est Ha (0,53), puis Hb (0,2), Hc (0,13) et Hd (0,14). L'élimination des trois premiers hydrogène cités conduit à la formation de radicaux peroxy tandis que l'élimination du dernier produit un radical peroxy acyle. L'oxydation de la nopinone par O₃ ou NO₃ sont des réactions très lentes. La réaction avec OH est donc la principale voie de dégradation de ce carbonyle.

Tableau II- 29 : Constante de vitesse associée aux réactions de dégradation de la nopinone

Réactions	Constantes de vitesse, ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) T = 296 ± 2 k	Référence
Nopinone + OH	$1,7 \pm 0,2 \cdot 10^{-11}$	Calogirou <i>et al.</i> , 1999b
Nopinone + NO ₃	$< 2 \cdot 10^{-15}$	
Nopinone + O ₃	$< 5 \cdot 10^{-21}$	

5.2.3. La sabina cétone

Le mécanisme de dégradation de la sabina cétone est à ce jour inconnu. Néanmoins, Alvarado *et al.* (1998b) ont mesuré les constantes de vitesse de ce carbonyle avec OH, NO₃ et O₃. Comme pour la nopinone, la réaction avec OH est la principale voie de dégradation de la sabina cétone.

Tableau II- 30 : Constante de vitesse associée aux réactions de dégradation de la sabina cétone

Réactions	Constantes de vitesse, (cm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹) T = 296 ± 2 k	Référence
Sabina cétone + OH	5,1 ± 1,4 . 10 ⁻¹²	Alvarado <i>et al.</i> , 1998b
Sabina cétone + NO ₃	3,6 . 10 ⁻¹⁶	
Sabina cétone + O ₃	< 5 . 10 ⁻²⁰	

Les réactivités de la nopinone et de la sabina cétone sont globalement peu documentées. Néanmoins, ces carbonyles présentent des schémas de dégradation et des vitesses de réactions différents de ceux du pinonaldéhyde. En particulier, la formation de PANs est nettement plus faible à partir du β-pinène et du sabinène qu'à partir de l'α-pinène

6. CONVERSION GAZ/PARTICULES : FORMATION DES AÉROSOLS ORGANIQUES SECONDAIRES

6.1. GÉNÉRALITÉS

Les aérosols atmosphériques sont de fines particules liquides ou solides en suspension dans l'air. Ils peuvent être émis directement par l'homme (rejets industriels, échappements automobiles, combustions diverses...) ou bien naturellement (feux naturels, poussières désertiques, cendres volcaniques...).

Une autre source d'aérosols provient des réactions chimiques qui se produisent dans la troposphère suivies de la conversion gaz/particules par nucléation ou condensation. Il s'agit de sources secondaires de particules, formant des « Aérosols Organiques Secondaires » ou « AOS ».

Parmi les précurseurs gazeux, certains composés organiques secondaires proviennent de la dégradation des terpénoïdes. Ce sont majoritairement des carbonyles possédant 9 ou 10 atomes de carbone et des acides carboxyliques.

La matière organique particulaire représente 10 à 30 % de la masse particulaire totale. Une fraction significative de cette matière organique a une origine secondaire.

La taille des particules dans l'atmosphère est généralement comprise entre 1 nm et 10 μm . Elle est étroitement liée à leur mode d'émission ou de formation dans l'atmosphère. Le temps de séjour moyen des particules dans l'atmosphère varie d'une journée à quelques semaines, ceci en fonction de leur taille et de leur localisation dans l'atmosphère. Les mesures expérimentales de distributions en taille font apparaître trois principaux groupes de particules :

- **Mode de nucléation** < 0,1 μm .

Ces particules proviennent essentiellement des processus de conversion gaz/particules (nucléation, condensation), leur nombre est très élevé pour une contribution massique relative faible.

- **Mode d'accumulation** entre 0,1 et 1 μm .

Ces particules proviennent notamment de la coagulation des particules du mode de nucléation. L'ensemble de ces particules offre une surface d'échange avec la phase gazeuse importante. Ces particules ont une durée de vie élevée (faible dépôt).

- **Mode grossier** > 1 μm .

Ces particules proviennent de processus mécaniques d'attrition, des poussières, des embruns marins...

6.2. LES AOS BIOTIQUES

L'ozonolyse des monoterpènes est la principale réaction responsable de l'initialisation de la nucléation et donc de la formation de nouvelles particules (Moortgat et Hoffman, 2003). Les réactions d'oxydation par les radicaux hydroxyle et nitrate provoquent moins de nucléation. Les principaux composés secondaires responsables de la formation de nouvelles particules sont les acides carboxyliques possédant 9 à 10 atomes de carbone et formés majoritairement lors de l'ozonolyse (Figure II- 13). Les particules ainsi formées sont de petite taille (PM 0,1). Leur durée de vie est limitée, elles évoluent généralement vers la formation de particules de plus grosse taille par coagulation ou elles se déposent par diffusion.

Les carbonyles en C₉ ou C₁₀ (nopinone, pinonaldéhyde...) sont produits lors de l'oxydation des terpènes par l'ensemble des produits oxydants de la troposphère (OH, NO₃ et O₃). Ce sont des composés semi-volatils qui se partagent entre la phase gazeuse et la phase particulaire (Figure II- 13). Ils ne forment pas de nouvelles particules mais ont tendance à s'agréger à des particules préexistantes. Ils entrent dans la composition des particules de plus grosses tailles de type PM 2,5.

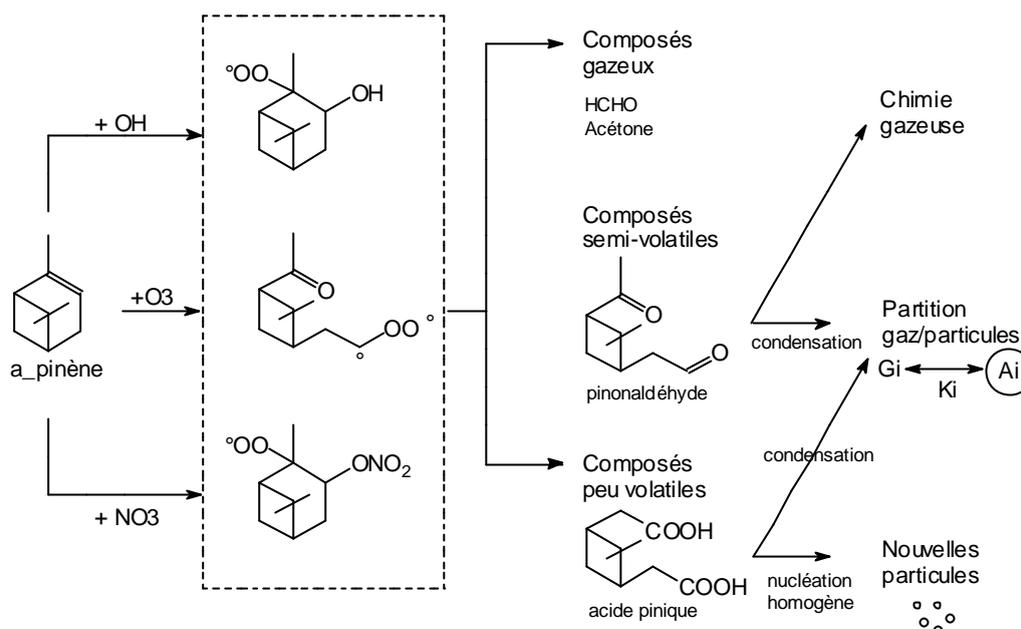


Figure II- 13 : Schéma simplifié de l'oxydation de l'a-pinène (Hoffman, 1999)

Pour l'ensemble de ces composés organiques secondaires qualifiés de semi-volatils, un coefficient de partition K_p peut être attribué (Pankow, 1994). Il est défini par la formule suivante :

$$K_p = \frac{A}{G \cdot TSP}$$

A étant la concentration de l'espèce concernée en phase particulaire, G, sa concentration en phase gazeuse et TSP, la concentration totale de matière en suspension. Toutes ces concentrations sont exprimées en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Ce coefficient K_p peut être déterminé mathématiquement par des données complexes de thermodynamique, mais il est généralement déterminé par l'expérience. Plus la température augmente, plus la concentration de l'espèce semi-volatile en phase gazeuse augmente (par évaporation) et plus le coefficient K_p diminue.

7. CONCLUSION DU CHAPITRE II

Cette étude bibliographique a permis de faire le point sur les incertitudes concernant les schémas réactionnels des principaux COV biotiques et de leurs produits de dégradation. De plus, les singularités attachées à chacun de ces COV ont été mises à jour, soulignant l'intérêt qu'ils peuvent présenter en chimie atmosphérique.

Globalement, la chimie nocturne des COV est peu documentée. Les réactions d'oxydation par le radical NO_3 ont fait l'objet de peu d'études. Concernant les réactions d'ozonolyse, des schémas chimiques peuvent être déduits de la littérature, néanmoins de nombreuses variations existent entre les mesures présentées, qui sont souvent fonction des conditions d'humidité du milieu.

La prise en compte de l' α -pinène, du β -pinène, du limonène et du sabinène se heurte souvent aux manques de données et aux incertitudes concernant les bilans réactionnels. Pour une même réaction, la formation des produits peut varier significativement d'une étude à l'autre.

Néanmoins, chacun de ces quatre monoterpènes présente des singularités, et ce, quelle que soit l'incertitude sur le bilan réactionnel.

L' α -pinène et le β -pinène sont ainsi des monoterpènes moins réactifs que le limonène et le sabinène. La dégradation de l' α -pinène produit plus de PANs que la dégradation des trois autres monoterpènes. Le β -pinène et le sabinène présentent une double liaison exocyclique, précurseur de formaldéhyde. Le limonène produit également du formaldéhyde, mais en quantité moindre, tandis que l' α -pinène en produit très peu.

Par leur réactivité et leur structure, le limonène et le sabinène sont les monoterpènes qui se différencient le plus de l' α -pinène. Ils permettent de décrire la réactivité de nombreux monoterpènes abondamment émis par la végétation (Tableau II- 21).

Il semble donc que l'association entre l'un de ces deux monoterpènes, et l' α -pinène, dans le code chimique présenté Chapitre III donnerait une bonne représentation de la réactivité des COV biotiques.

Il est à noter que ce travail porte sur la chimie gazeuse des composés biotiques, néanmoins, la formation d'aérosols à partir de ces composés devra être considérée par la suite.

CHAPITRE III : MODÉLISATION DES ÉPISODES DE POLLUTION PHOTOCHEMIQUE – LES OUTILS

La modélisation de la qualité de l'air a pour objectif de mieux comprendre les processus qui sont à l'origine des épisodes de pollution photo-oxydante se produisant à différentes échelles spatiales (locale, régionale, continentale). A l'heure actuelle, les modèles photochimiques existants, bien que simulant les concentrations d'ozone de manière correcte, peuvent être encore plus performants. L'une des voies d'amélioration possible est une meilleure prise en compte de la réactivité des COV et en particulier ceux d'origine naturelle et des incertitudes sur les inventaires d'émissions de ces COV.

A partir de l'analyse des composés biotiques intervenant dans la photochimie de l'atmosphère, des réactions qu'ils induisent et des produits qu'ils génèrent (Chapitre II), la mise à jour des modèles disponibles et utilisés, tant pour le calcul des émissions, que pour le calcul des concentrations, est effectuée. Cette opération a pour ambition de mieux décrire les processus de chimie atmosphérique impliquant des COV biotiques, tout en respectant les contraintes opérationnelles de mise en oeuvre des modèles, notamment par rapport au temps de calcul. Dans ce but, certains choix ont été privilégiés et sont décrits dans le présent chapitre.

Ainsi, dans le modèle de Chimie Transport CHIMERE utilisé dans le cadre de ces travaux, les COV biotiques sont modélisés dans le schéma d'origine par deux composés, l'isoprène et l' α -pinène qui représentent l'ensemble des terpénoïdes émis par la végétation. Leurs émissions sont cartographiées sur les domaines continentaux et régionaux du modèle. L'élaboration de ce cadastre d'émission des COV repose sur la connaissance :

- des bases de données d'occupation du sol de la végétation,
- des facteurs d'émission ; à chaque essence forestière est associé un facteur d'émission qui correspond à une moyenne des valeurs pertinentes disponibles dans la littérature (Simpson *et al.*, 1999).

Les modifications apportées au code chimique sont présentées ci-dessous. Elles concernent :

- 1) les réactions impliquant les COV biotiques initialement pris en compte dans CHIMERE (isoprène et α -pinène)
- 2) l'ajout de nouvelles espèces modèles et les réactions qu'elles induisent (β -pinène, limonène, sabinène) afin de décrire la diversité de structure et de réactivité des différents terpénoïdes.

L'ajout de ces monoterpènes est précédé d'une étude préliminaire permettant de classer artificiellement les monoterpènes émis par les espèces forestières de la zone d'étude, en espèces types. Pour ce faire, une spéciation des monoterpènes émis par la végétation a également été réalisée.

1. PRÉSENTATION GENERALE DU MODÈLE CHIMERE

Le comportement (formation/destruction) des nombreux composés présents dans la troposphère est régi par un ensemble de processus physico-chimiques dont les principaux sont :

- les émissions provenant de sources anthropiques ou naturelles,
- les transformations chimiques des composés directement émis dans l'atmosphère (composés primaires) pour former des composés secondaires (ozone, aérosols,...),
- le transport et la dispersion, l'évolution des concentrations de ces composés en fonction du temps et de l'espace dépend des phénomènes physiques que sont la turbulence, le déplacement des masses d'air et la convection,
- la chimie hétérogène qui qualifie la répartition entre deux phases : la phase gazeuse et les phases condensées (pluie, aérosols, nuages,...),
- les dépôts sec et humide (effets de puits) qui conduisent à l'élimination des composés par les processus de diffusion, de captation par les nuages, de dépôt sur la végétation et les matériaux...

Les réactions de formation et de destruction de polluants secondaires à partir des précurseurs émis dans la troposphère peuvent être représentées et simulées par des outils mathématiques. Ils permettent de mieux comprendre la chimie troposphérique et éventuellement de prévoir les pics de pollution. Dans un souci de gestion de la qualité de l'air à long terme, ces modèles permettent de tester divers scénarii de réduction des émissions.

Le modèle CHIMERE-Continental, est développé depuis 1996 par l'Institut Pierre et Simon Laplace (IPSL/CNRS). Il a été choisi par l'INERIS pour mener à bien des études de qualité de l'air dans le cadre de ses activités d'appui au Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD) pour les questions relevant de la pollution atmosphérique à grande échelle, et ce pour deux raisons :

- ses bonnes performances en terme de simulation des concentrations d'ozone (Schmidt *et al.*, 2001) qui en font une des références européennes actuelles (TNO ; Roemer *et al.*, 2003),
- son caractère opérationnel : grande souplesse d'utilisation, temps de calcul en accord avec les objectifs fixés (calculs sur du long terme), caractère "open-source" du code.

CHIMERE est un modèle de chimie-transport : il résout les équations régissant la formation et l'évolution des polluants photo-oxydants, sur un maillage tridimensionnel couvrant l'ensemble du domaine géographique (l'Europe de l'Ouest). A l'échelle continentale, la résolution horizontale est de 0,5° (50 km) en longitude et en latitude et il s'étend sur six niveaux verticaux depuis la surface jusqu'à 700hPa (environ 3500m), ces résolutions verticale et horizontale pouvant être accrues. Dans le cadre de cette étude (échelle régionale), la résolution horizontale est de 5km x 5km.

Le mécanisme chimique MELCHIOR (Modèle d'Etude Lagrangienne de la CHImie de l'Ozone à l'échelle Régionale) développé au Service d'Aéronomie du CNRS est utilisé dans CHIMERE pour la partie chimie gazeuse (Lattuati, 1997). Un module prenant en compte la formation d'aérosols secondaires a récemment été adjoint au modèle (Bessagnet *et al.*, 2004).

Le modèle CHIMERE-Continental ne calcule pas lui-même l'évolution des paramètres météorologiques - vitesse du vent, température... - qui servent à déterminer les flux de polluants liés aux mouvements de l'atmosphère, aux réactions chimiques et photo-chimiques... Ces paramètres constituent des données d'entrée fournies par des modèles météorologiques. CHIMERE peut être interfacé avec plusieurs d'entre eux : ARPEGE (Météo France), ECMWF (Centre de prévision météorologique européen) ou la chaîne AVN/MM5 utilisant les outils du Service National Météorologique Américain (National Weather Service) (<http://www.ncep.noaa.gov>).

Les données d'émission de base sur l'ensemble de l'Europe de l'Ouest sont issues du programme coopératif EMEP (CEE-NU) et téléchargeables sur le site <http://www.emep.int>. Dans le cas de la version régionale couvrant l'Alsace, les émissions sont spatialisées suivant les travaux de l'ASPA (Association de Surveillance de la Pollution Atmosphérique en Alsace). Les composés primaires pris en compte sont les oxydes de soufre (SOx), les oxydes d'azote (NOx), les Composés Organiques Volatils (COV) et l'ammoniac.

Les émissions biotiques de COV concernent principalement l'isoprène et les terpènes. Le cadastre des émissions des COV biotiques correspond à la cartographie des émissions d'isoprène et de monoterpènes sur des maillages continentaux et régionaux. Les potentiels d'émission sont ainsi rapportés en fonction du type de sol ou de l'espèce forestière. L'isoprène et les monoterpènes sont émis par les forêts et la végétation et le monoxyde d'azote est émis par les terres cultivées. Dans le modèle CHIMERE, l'inventaire des potentiels d'émission correspond à l'inventaire européen développé par (Simpson *et al.*, 1999).

Ces potentiels d'émission standards sont par la suite modulés en fonction des conditions météorologiques sur la période de simulation (rayonnement, température) à partir des algorithmes de Guenther (Guenther *et al.*, 1993, 1997). Cette étape permet d'obtenir les émissions biotiques spécifiques de la période de simulation.

CHIMERE incorpore enfin des concentrations aux limites du domaine de calcul : elles proviennent des données climatologiques (moyennes mensuelles), calculées par le modèle global de chimie-transport MOZART (Hauglustaine *et al.*, 1998) pour une douzaine d'espèces chimiques parmi lesquelles l'ozone, le dioxyde d'azote, des composés organiques volatils... Dans le modèle imbriqué, le domaine continental, couvrant le centre ouest de l'Europe, contraint, sur ses bords, le domaine régional, qui s'étend sur une centaine de kilomètres environ autour de Strasbourg.

2. CONSTRUCTION D'UNE BASE DE DONNÉES D'ÉMISSIONS BIOTIQUES

Pour les forêts, principale source de COV biotiques, le flux d'émission d'un COV donné F ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) est obtenu par la formule suivante :

$$F = \left\{ \sum_i P_i \left[\sum_j p_{ij} \cdot E_j \cdot D_j \right] \right\} \gamma \quad E \text{ III- } 1$$

P_i est la fraction de chaque type de forêt (conifère, caduque ou mixte) par point de grille, p_{ij} est la fraction de chaque essence d'arbre j par type de forêt i . Le potentiel d'émission E_j est défini pour une essence spécifique j , à une température de référence ($T = 303 \text{ K}$) et un PAR (Photosynthetically Active Radiation) de $1000 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. D_j est la densité de biomasse foliaire (en $\text{g}_{\text{nat. sèche}}\cdot\text{m}^{-2}$) de l'essence j . γ est le facteur correctif environnemental, il est sans dimension et caractérise l'effet de la température et du PAR sur les émissions.

La formulation de ce flux d'émission sera modifiée dans le cadre de cette étude à partir de la nouvelle méthodologie de calcul présentée dans le chapitre I.

2.1 LES BASES DE DONNÉES DE VÉGÉTATION

Le calcul du flux d'émission de COV biotiques passe tout d'abord par l'estimation de la couverture végétale par point de grille. Pour le domaine régional, le couvert végétal est obtenu à partir des données satellitaires ($1 \text{ km} \times 1 \text{ km}$) GLCF (Global Land Cover Facility, Hansen *et al.*, 2000). A l'échelle régionale (Alsace), le pourcentage de présence de chaque essence p_{ij} , associé à chaque point de grille CHIMERE est obtenu par redistribution des valeurs moyennes nationales.

Dans le cadre de notre étude, un inventaire spatialisé de chaque essence forestière par point de grille CHIMERE ($5 \text{ km} \times 5 \text{ km}$) nous a été fourni par l'ASPA (Association de Surveillance de la Pollution Atmosphérique en Alsace). Cet inventaire est spécifique de la région Alsace, il s'appuie sur les données de l'inventaire Forestier National (IFN).

2.2 POTENTIEL D'ÉMISSION EJET DENSITÉ DJ

Les potentiels d'émission standards de l'isoprène et des monoterpènes, ainsi que les densités de biomasse, sont extraits dans CHIMERE de l'inventaire européen mis au point par Simpson *et al.* (1999). Ces potentiels sont spécifiés pour chaque espèce émettrice.

L'utilisation d'un inventaire européen pour décrire des émissions à l'échelle régionale induit un nombre important d'approximations. Ainsi afin d'évaluer l'impact de ces incertitudes sur le résultat du modèle, un inventaire spécifique à la France développé par (Simon *et al.*, 2001) a été utilisé dans le cadre des présents travaux. Il a été ajusté pour le cas du Fossé Rhéna, en tenant compte des résultats de mesures effectuées dans la région durant le printemps 2003 et de la bibliographie récente.

L'inventaire européen (Simpson *et al.*, 1999) et l'inventaire spécifique de la France sont décrits plus en détail dans le Chapitre IV.

3. DESCRIPTION DU CODE CHIMIQUE DANS CHIMERE

3.1 LE CODE CHIMIQUE INITIAL : MELCHIOR 1

Le schéma chimique original, dans sa version complète (Lattuati, 1997) décrit plus de 300 réactions comprenant environ 80 espèces gazeuses (Annexe D et E). Ce schéma complet est nommé MELCHIOR1. Il a pour but l'étude de la chimie de l'ozone troposphérique à l'échelle régionale, pour des conditions représentatives de la couche limite et de la troposphère libre.

Le schéma de dégradation des hydrocarbures est similaire au mécanisme EMEP, en phase gazeuse. Des adaptations ont été faites, en particulier dans les cas de faibles concentrations de NO_x. Toutes les constantes de réactions sont tirées des articles de Atkinson *et al.* (1997) et de DeMore *et al.* (1997). Les espèces modélisées dans ce module sont regroupées en classes : NO, NO₂, CO, SO₂, le méthane (CH₄), l'éthane (C₂H₆), l'éthène (C₂H₄), le propène (C₃H₆), le butane (C₄H₁₀), l'o-xylène (OXYL), le formaldéhyde (HCHO), l'acétaldéhyde (CH₃CHO) et la méthyl éthyl cétone (CH₃COE). Les composés biotiques sont au nombre de deux : l'isoprène (C₅H₈) et l' α -pinène (APINEN) qui représente l'ensemble des monoterpènes. Dans les autres modèles de chimie-transport connus, les monoterpènes sont généralement représentés par deux composés. C'est le cas du modèle RACM (Stockwell *et al.*, 1997) dans lequel les monoterpènes sont regroupés en α -pinène et limonène et du modèle de Bey *et al.* (2001) qui prend en compte la réactivité de l' α -pinène et du β -pinène.

La chimie hétérogène a récemment été insérée dans le modèle CHIMERE (Bessagnet *et al.*, 2004). La formation de HONO par déposition de NO₂ sur les surfaces mouillées est maintenant considérée, suivant la formule mise au point par Aumont *et al.* (2003).

3.1.1 Chimie des hydrocarbures

Les hydrocarbures sont représentés par des espèces types. Chacune possède une chimie propre et simplifiée. Les étapes de dégradation successives, ainsi que les espèces secondaires qui en sont issues, sont majoritairement négligées. Dans le cas de l'isoprène, le mécanisme d'oxydation s'appuie sur le schéma proposé par Paulson *et al.* (1992 a, b). Il comprend vingt-sept réactions et quatorze espèces.

Le schéma global de dégradation des hydrocarbures est le même pour les espèces types. A titre d'exemple, la figure III- 1 présente la réaction (α -pinène + OH) telle qu'elle est insérée dans le code chimique MELCHIOR1. Le composé «APIOH» est le radical peroxyde spécifique de cette réaction. Les espèces les plus couramment formées, «CH₃CHO» et «CH₃COE», correspondent à l'acétaldéhyde et à la méthyl éthyl cétone. Ces deux carbonyles sont souvent utilisés dans le code chimique pour représenter des aldéhydes et des cétones de structure plus complexe. La réaction entre le radical peroxyde «APIOH» et l'hydroperoxyde (HO₂) forme le peroxyde «APIO₂H» qui sera détruit par photolyse ou par oxydation par le radical hydroxyle. Le radical peroxyde «APIOH» peut également réagir avec un ensemble de radicaux peroxyde (le méthyl-péroxyde CH₃O₂, le peroxy-acétyle CH₃CO(O)₂ et lui-même) dont le choix est détaillé par la suite. La réaction du radical peroxyde avec NO forme, entre autre, un composé nitré insaturé nommé «ISNI».

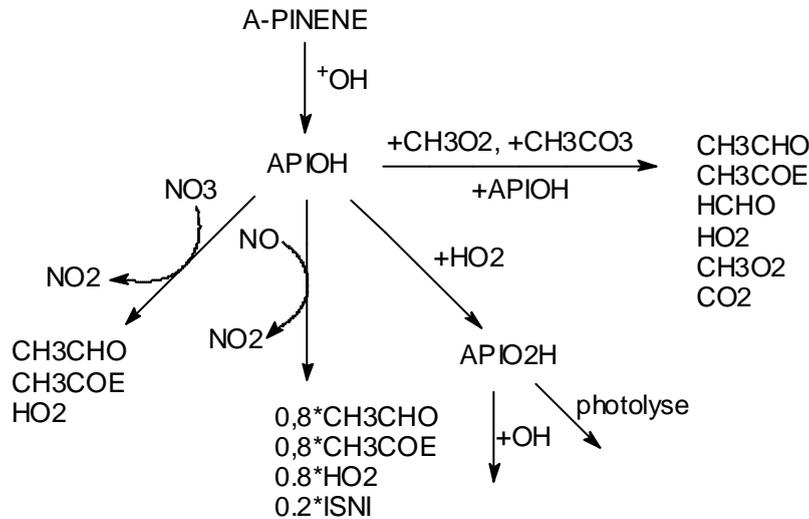
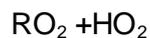


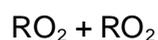
Figure III- 1 : Schéma de dégradation de l'a-pinène avec OH dans le code chimique MELCHIOR1

3.1.2 Les réactions de terminaison



Dans les cas de faibles teneurs en oxydes d'azote, caractéristiques des milieux peu pollués, les réactions de recombinaison des radicaux peroxyde (RO_2) avec les hydroperoxydes (HO_2) constituent la principale voie de dégradation des radicaux RO_2 . Elles conduisent principalement à la formation de composés peroxydes RO_2H , qui peuvent être dégradés suivant deux voies distinctes : par photolyse ou par oxydation par le radical OH (Lightfoot *et al.*, 1992).

Les constantes de vitesse des réactions de type ($RO_2 + HO_2$) sont actuellement mal connues. Dans le code chimique MELCHIOR, les constantes de vitesse utilisées pour l'ensemble de ces réactions correspondent à celles déterminées pour les réactions ($CH_3O_2 + HO_2$) et ($C_2H_5O_2 + HO_2$). L'erreur introduite par cette approximation devrait être faible dans la mesure où les constantes de vitesse des réactions $RO_2 + HO_2$ proposées dans la littérature varient peu d'un radical à l'autre (Lattuati, 1997).



Les réactions de terminaison des radicaux peroxyde sont très largement développées dans le code chimique MELCHIOR1, car elles sont prépondérantes pour de faibles teneurs en oxyde d'azote.

Le mécanisme général des réactions de terminaison $RO_2 + RO_2$ est le suivant :



RO_2 , RO , ROH , $R'COR''$ et $ROOR$ représentent respectivement les radicaux peroxyde, les radicaux alkoxyde, les alcools, les composés carbonylés (aldéhydes ou cétones) et les peroxydes. Dans ce schéma, les deux radicaux peroxyde peuvent être différents. Compte tenu du nombre important de radicaux peroxyde intervenant dans le code chimique MELCHIOR1, seuls trois types de réactions de terminaison ont été retenus :

- les réactions avec le radical méthyl peroxyde (CH_3O_2), qui est un radical très abondant,
- les réactions avec le radical peroxy acétyde (CH_3CO_3) qui est un composé très réactif,
- les réactions dans lesquelles les radicaux peroxyde réagissent entre eux.

La réaction *E III-4* n'est pas prise en compte dans le code chimique car le peroxyde $ROOR$ ne représente qu'une très faible contribution (< 10 %) par rapport à l'ensemble des composés produits.

Les constantes de vitesse des réactions de recombinaison de deux radicaux peroxyde différents sont déduites de l'article de Madronich et Calvert (1990). Dans le cas de la recombinaison de deux radicaux peroxyde R_1O_2 et R_2O_2 , la constante de réaction k_c est :

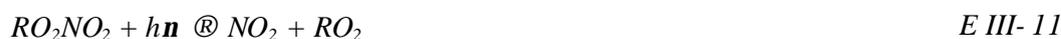
$$k_c = (k_1 * k_2)^{1/2}$$

avec k_1 constante de vitesse de la réaction de R_1O_2 avec lui-même et k_2 constante de vitesse de la réaction de R_2O_2 avec lui-même.

3.1.3 La chimie des nitrates organiques et des peroxy-nitrates

La chimie des nitrates organiques et des peroxy-nitrates est importante pour les COV tels que les alcanes supérieurs, l'isoprène et l' α -pinène. Le code chimique prend donc en compte les réactions de recombinaison des radicaux peroxy RO_2 avec le dioxyde d'azote NO_2 et le monoxyde d'azote NO . Ces réactions conduisent à la formation de nitrates organiques et de peroxy-nitrates.

Le mécanisme chimique général utilisé dans le schéma chimique MELCHIOR1 est le suivant :



RO_2 , $RONO_2$, $RO_2R'ONO_2$, RO_2NO_2 et $RCHO$ sont respectivement des radicaux peroxy, des nitrates organiques, des radicaux nitro-péroxy, des peroxy-nitrates et des carbonyles.

La réaction d'oxydation des nitrates organiques par le radical OH peut procéder selon deux voies (*E III- 7* et *E III- 8*), la voie dominante dépend de la taille de l'hydrocarbure de départ. Le schéma chimique ne tient compte que de la voie de réaction principale pour chacun des peroxy.

3.2 LE CODE CHIMIQUE RÉDUIT : MELCHIOR2

Afin de réduire le temps de calcul, le schéma chimique MELCHIOR1 a été simplifié par Derognat (2002) suivant le système des « opérateurs chimiques » développé par Carter (1990) et Aumont *et al.* (1996). Ce schéma réduit conserve la structure générale du code MELCHIOR1, caractérisée par une chimie en phase gazeuse composée de huit hydrocarbures. Néanmoins, le schéma réduit MELCHIOR2 ne comporte plus que 44 espèces impliquées dans environ 120 réactions.

Dans le code chimique réduit, les réactions considérées comme minoritaires ont été supprimées, suivant l'importance des différentes voies de réaction d'une même espèce.

L'utilisation d'« opérateurs chimiques » a permis de représenter de manière très condensée les réactions impliquant un ou plusieurs radicaux peroxy. La méthode repose sur l'utilisation d'un jeu d'espèces « modèles », de réactivité analogue aux radicaux peroxy.

La réaction détaillée précédemment (α -pinène + OH), est décrite ainsi dans le code réduit :



« obio » correspond à l'opérateur spécifique des espèces biotiques. Il réagit avec NO, NO₃, CH₃O₂, CH₃CO₃ et HO₂. Sa réaction avec HO₂ forme un autre opérateur, obioH, qui représente l'ensemble des radicaux peroxyde d'origine biotique. Cet opérateur est détruit par photolyse ou par oxydation par le radical hydroxyle.

La méthode des « opérateurs » est adaptée au régime « NOx fort », c'est-à-dire au cas où les peroxy réagissent prioritairement avec NO et non avec HO₂ ou d'autres peroxy. Dans les cas de « NOx faible », le schéma réduit induit une surestimation de la production des espèces carbonylées, espèces majoritairement formées par les réactions (peroxy + NO). Cette surestimation est d'autant plus forte que la concentration de NO est faible. Cependant, les tests effectués par Derognat (2002) ont montré que, quel que soit le milieu (milieux urbains, propres ou ruraux) les biais introduits n'excédaient pas 5% sur les concentrations en ppb de Ox, 10% sur OH et 15% sur les NOx et les HOx.

4. CRÉATION D'UN CODE CHIMIQUE SPÉCIFIQUE DES COV BIOTIQUES

Les travaux relatifs à une meilleure prise en compte des COV biotiques ont été menés sur le code chimique « complet » MELCHIOR1. En effet, la situation géographique du site d'étude laisse présager des situations courantes de régimes pauvres en NOx au-dessus des forêts.

Le but de ce travail étant d'évaluer l'impact des COV biotiques, et plus particulièrement des monoterpènes, sur la qualité de l'air, le code a été développé suivant trois voies principales :

- l'insertion de nouvelles étapes de réactivité afin d'intégrer les carbonyles secondaires et les acides carboxyliques,
- la mise au point d'un code plus développé concernant les espèces pré-existantes,
- l'ajout de trois monoterpènes au code chimique : le limonène, le β -pinène et le sabinène.

4.1 PRISE EN COMPTE DES CARBONYLES SECONDAIRES

Le code chimique initial ne prend en compte que les carbonyles de bout de chaîne de type acétaldéhyde et méthyl éthyl cétone. La prise en compte des carbonyles supérieurs, formés de 9 ou 10 atomes de carbone paraît nécessaire afin de décrire au mieux la réactivité des monoterpènes.

En effet, ces carbonyles présentent une réactivité spécifique et parfois complexe. La principale différence de comportement entre les carbonyles issus de monoterpènes différents est liée à la vitesse de réaction. Ainsi le sabinène réagit très vite en phase gazeuse tandis que son principal produit d'oxydation, la sabina cétone est peu réactive.

Le schéma global de formation des carbonyles présente la même architecture que le schéma initial, mais de nouvelles étapes réactionnelles sont insérées au code. Les réactions de dégradation des carbonyles supérieurs produisent les composés de bout de chaîne de type « CH₃COE » et « CH₃CHO ». A titre d'exemple, la Figure III- 2 représente la réaction « α-pinène + OH » telle qu'elle est insérée dans le nouveau code.

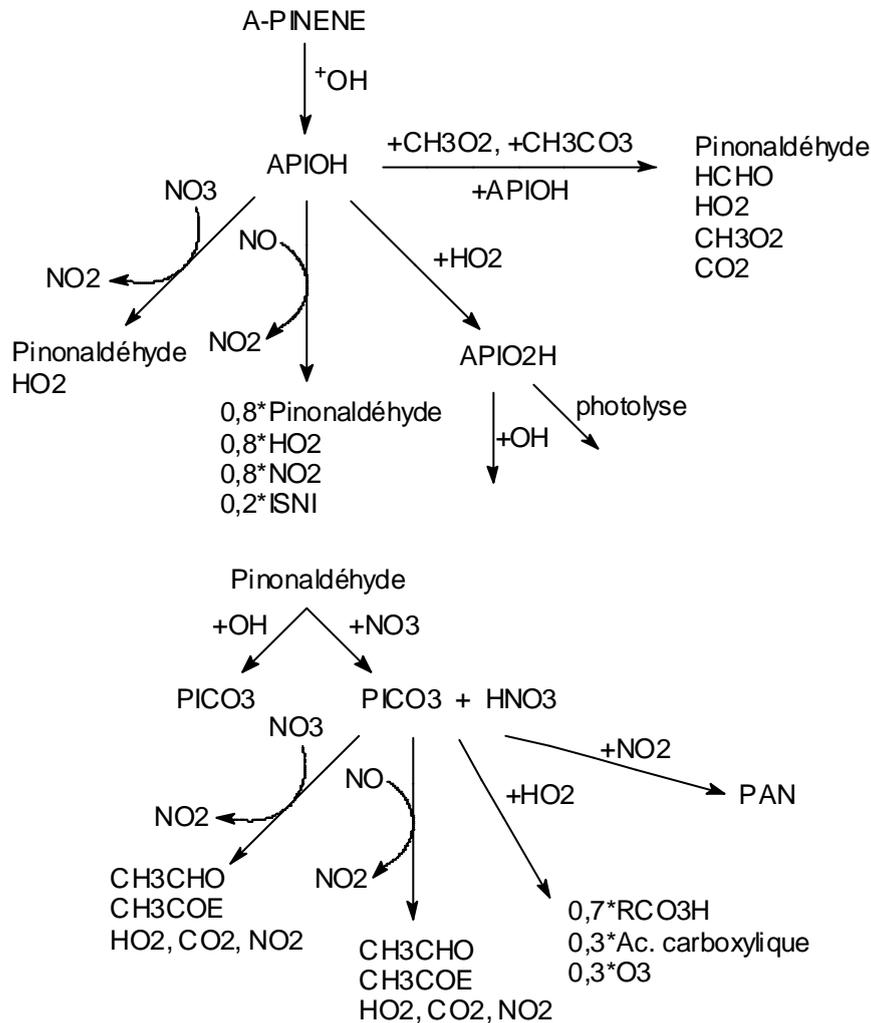


Figure III- 2: Schéma de dégradation de l'α-pinène avec OH dans le code chimique spécifique des COV biotiques

4.2 RÉACTION DE RECOMBINAISON DE RADICAUX

Les réactions de recombinaison de radicaux sont peu modifiées par rapport au code chimique initial. Elles s'appuient principalement sur l'étude menée par Lightfoot *et al.* (1992). Quelques remises à jour ont néanmoins été effectuées pour les radicaux peroxy issus des COV biotiques, à partir d'une bibliographie plus récente.

4.2.1 RO₂+NO

Lorsqu'elles sont connues, les constantes de vitesse des réactions entre les radicaux peroxy et le monoxyde d'azote sont directement intégrées au code spécifique des COV biotiques. Néanmoins, dans la majorité des cas, ces réactions n'ont pas été étudiées.

Dans le cas des radicaux peroxy acyle, De Gouv et Howard (1997) suggèrent que la constante de réaction de NO avec ces radicaux n'est pas sensible à la structure du groupement R. Donc, la constante de vitesse déterminée par Villalta et Howard (1996) pour la réaction CH₃C(O)O₂ + NO est utilisée pour l'ensemble des radicaux peroxy acyles :

$$k = A \exp^{(-B/T)} ; A=8,1.10^{-12} , B=-270 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

A 298 K, cette constante est équivalente à celle initialement présente dans le code ($k = 2.10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Dans le cas des autres radicaux peroxy, la constante de vitesse utilisée est définie par la relation :

$$k = A \exp^{(-B/T)} ; A=2,54.10^{-12} , B=-360 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

Cette constante est tirée du « Master Chemical Mechanism », elle est déduite des valeurs rapportées par Atkinson *et al.* (1999) pour CH₃O₂ et C₂H₅O₂ et des observations effectuées par Eberhard et Howard (1996, 1997) pour les peroxy alkyle en C₃ ou C₅. Elle peut être utilisée pour l'ensemble des réactions de type (RO₂+NO) puisque la vitesse de ces réactions n'est pas dépendante de la taille du groupement R. A 298 K, cette valeur est plus importante que celle initialement utilisée dans le modèle pour les réactions de type RO₂+NO ($k = 4.10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

4.2.2 RO₂+NO₃

Les réactions entre le radical NO₃ et les radicaux peroxy sont peu documentées. Pour la réaction CH₃O₂+NO₃, Biggs *et al.* (1995a), Daele *et al.* (1995) et Helleis *et al.* (1996) s'accordent sur une constante de vitesse de $1,1.10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ environ.

Une constante de $2,5.10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ peut être retenue pour C₂H₅O₂ + NO₃ (Biggs *et al.*, 1995b ; Ray *et al.*, 1996). Cette valeur sera utilisée dans le code chimique pour les réactions de type RO₂ + NO₃, impliquant des biotiques, qui ne sont pas documentées.

La constante de vitesse utilisée pour les réactions entre les radicaux peroxy acyle et NO_3 est $k = 4,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est tirée des mesures effectuées par Canosa - Mas *et al.* (1996) pour la réaction entre le radical peroxy acétyl $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et NO_3 .

Les constantes de réaction initialement présentes dans le code chimique sont respectivement $1,2 \cdot 10^{-12}$ et $4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les réactions $\text{RO}_2 + \text{NO}_3$ et $\text{R C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{NO}_3$.

4.2.3 $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$

Comme dans le schéma initial, la constante de vitesse utilisée pour les réactions entre les radicaux peroxy acyle et HO_2 est la constante rapportée par Atkinson *et al.* (1999) pour $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{HO}_2$:

$$k = A \exp^{(-B/T)} ; A=4,3 \cdot 10^{-13} , B=-1040$$

Dans le cas des autres radicaux peroxy, Andrew Rickard et Stephen Pascoe (MCM) ont développé la formule suivante à partir des mesures effectuées par Rowley *et al.* (1992), Jenkin et Hayman (1995), Boyd *et al.* (1996) et Atkinson *et al.* (1999) :

$$k(T) = [2,91 \cdot 10^{-13} \exp^{(1300/T)}] \cdot [1 - \exp(-0,245n)]$$

avec n le nombre d'atomes de carbone.

La dépendance à la température est basée sur les valeurs rapportées par Rowley *et al.* (1992) et Boyd *et al.* (1996) pour les alkyles possédant plus de deux atomes de carbone et les radicaux β -hydroxy peroxy.

4.3 DESCRIPTION DU CODE CHIMIQUE SPÉCIFIQUE DES COV BIOTIQUES

Considérant la synthèse bibliographique présentée au Chapitre II, il est possible d'implanter dans le modèle les comportements de trois nouveaux monoterpènes : le β -pinène, le sabinène et le limonène.

Le Tableau III- 1 regroupe les pourcentages de monoterpènes émis par les principales espèces de la région d'étude, le fossé Rhénan. A partir de ce tableau, les monoterpènes seront regroupés en fonction de leurs similitudes avec les quatre grandes classes de monoterpènes étudiés (Tableau II- 21).

Les codes développés dans cette étude s'appuient sur l'étude bibliographique réalisée Chapitre II. Dans ce Chapitre, seules les réactions de dégradation faisant intervenir le radical NO sont présentées. Le code chimique complet est fourni en Annexe F.

Tableau III- 1 : Pourcentage des principaux monoterpènes émis par les espèces forestières de la zone d'étude (mis au point par V. Simon)

Espèces végétales	a-pin	b-pin	a-th	3 car	cam	euc	lim	myrc	a-phel	b-phel	sab	a-terp	lin	g-terp	Cam	ciso	transo	p-cym	cin	terp	A	Ref.
<i>Abies alba</i>	15				25	18	42															M05b
<i>Abies grandis</i>	56,7	17,9	0	0,7	10		4,1	5,1	3,6		1,3			0							0,6	G00
<i>Abies nordmanniana</i>	100																					
<i>Acer campestre</i>	21,1	4,3	0,8	25	5,1		13	7,9			21,5	0,5		0,7		0		0				G00
<i>Alnus</i>	12	44	2	0	0		21	0			0	0		0		19		2				H99, Ge00
<i>Betula pendula</i>	13,6	3,9		7,0	7,5		1,2	0,0			16,8					13,9	35,4			0,5		Ha98
<i>Carpinus betulus</i>	100																					
<i>Castanea sativa</i>	3	54			3		4	4											16		16	P93
<i>Fagus sylvatica</i>	2,8	8,5	1,5				2,8	2,9		7,9	74,4	0,6		7,5						1,0		K95, T96, L99, M05a
<i>Larix decidua</i>	100																					
<i>Picea abies</i>	37	18			2,4		20	12		6	2 (T)	3,5										K96, C00
<i>Picea sitchensis</i>	17,3	10			2,2		0,1	51,6		18,8												E82, E85 ; S96
<i>Pinus nigra</i>	97,2			2,8																		G00
<i>Pinus laricio</i>	50	15		10			15	10														
<i>Pinus strobus</i>	25,3	19,7		0,1	14,2		0,1	29,1		6,8	0,8					3,9						G00, H99
<i>Pinus sylvestris</i>	52	8		26	7		4	4														J99, R00, J01
<i>Populus tremuloides</i>	32,1	7,5		0,9	16,9		27,1	2,7				0,9						12				G00
<i>Populus tremula</i>	16,0	5,7		22,4	1,1		20,1				5,7					3,2	25,7					Ha98
<i>Pseudotsuga menziesii</i>	11	8					4				48	11								16		cette étude
<i>Quercus petraea</i>	4,4						86,3														9,2	K95
<i>Quercus pubescens</i>	14,3	14,3		14,3		14,3	14,3	14,3			14,3											S04, BEMA97
<i>Quercus robur</i>	34,8	6,1		0,4	6,8		13,4	0,4			0,7						14,7	10,9		11,7		G00
<i>Quercus rubra</i>	34,8	6,1		0,4	6,8		13,4	0,4			0,7						14,7	10,9		11,7		G00
<i>Robinia pseudoacacia</i>	0	0						100														G00
<i>Salix alba</i>	10,9						21,4										48	19,6				G00
<i>Corylus avellana</i>	33,3	33,3					16,7	16,7														
cerisier	36	14,1		0,2	10,4		8,6	7,4									23,3	0,1				A91, H99, G00
noyer	29	51,6					12,9	6,5														G00
tilleul	0	0	0	0																		-
autres fruitiers																						
vignoble	5,1	8,8	6,2				22,3	3,0		3,5	51,2											K95
prairie	20,6	21,7	1,8		4,0		17,8				15,6			3,7		1,5					13,3	K95
Tournesol	36						28				36											S97

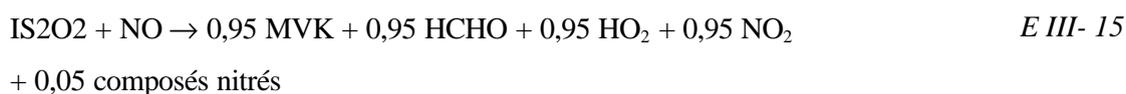
par analogie avec d'autres espèces de la même famille ou par manque d'infos ; a-pin : α -pinène ; b-pin : β -pinène ; a-th : α -thujène ; 3 car : ?3-carène ; cam : camphène ; euc : eucalyptol ; lim : limonène ; myrc : myrcène ; a-phel : α -phellandène ; b-phel : β -phellandène ; sab : sabinène ; a-terp : α -terpinène ; lin : linalool ; g-terp : ?-terpinène ; cam : camphor ; transo : trans-ocimène ; ciso : cis-ocimène ; p-cym : para-cymène ; cin : 1.8-cinéole ; terp : terpinolène ; A : autres monoterpènes ; M05a et b : cette étude et Moukhtar *et al.*, 2005a et b ; G00 : Geron *et al.*, 2000 ; H99 : Helmig *et al.*, 1999a ; 1999b ; Ha98 : Hakola *et al.*, 1998, P93 : Pio *et al.*, 1993 ; K95 : König *et al.*, 1995 ; T96 : Tollsten et Müller, 1996 ; L99 : Luchetta, 1999 ; MS2 : cette étude et Moukhtar *et al.*, soumis-a ; K96 : Kempf *et al.*, 1996 ; C00 : Christensen *et al.*, 2000 ; E82 : Evans *et al.*, 1982 ; E85 : Evans *et al.*, 1985 ; S96 : Street *et al.*, 1996 ; J99 : Janson *et al.*, 1999 ; R00 : Rinne *et al.*, 2000 ; J01 : Janson et de Serves, 2001 ; S04 : Simon *et al.*, 2004 ; A91 : Arey *et al.*, 1991.

4.3.1. L'isoprène

Le schéma de dégradation de l'isoprène a été développé, afin de prendre en compte l'ensemble des réactions principales et les intermédiaires réactionnels.

Isoprène + OH

L'addition de OH sur l'isoprène conduit majoritairement à trois radicaux peroxy différents (E III- 13). L'addition sur la double liaison la moins substituée (0,25) produit un peroxy (IS3O2) dont la dégradation conduit à la formation de méthacroléine (MAC) et de formaldéhyde. L'addition sur la liaison la plus substituée forme deux radicaux peroxy (IS1O2 et IS2O2) qui évoluent, après réaction avec NO, soit vers la formation de Méthyl Vinyle Cétone (MVK) et de formaldéhyde (0,5), soit vers la formation d'un aldéhyde (0,25).



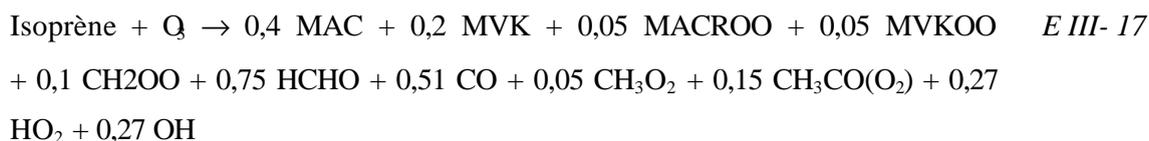
L'aldéhyde formé lors de la réaction (E III- 14) peut réagir avec OH ou NO₃ et former un radical peroxy acyle ou former du méthyl glyoxal par ozonolyse.

Isoprène + NO₃

Cette réaction produit un radical peroxy (ISNO3) qui forme, après réaction avec NO, un aldéhyde. Celui-ci présente le groupement (-ONO₂). Sa dégradation produit un radical peroxy et un radical peroxy acyle possédant toujours un atome d'azote. Les réactions finales génèrent du glyoxal, du méthyl glyoxal et du NO₂. Le mécanisme complet de cette réaction est présenté en Annexe F.

Isoprène + O₃

Cette réaction produit du formaldéhyde, de la méthacroléine ainsi que de la méthyl vinyle cétone. Trois biradicaux de Criegee sont également formés lors de la première étape (MVKOO, MACROO et CH₂OO) qui peuvent réagir avec NO ou NO₃ et former de la méthyl vinyle cétone, de la méthacroléine ou du formaldéhyde (E III- 17).



4.3.2. L'a-pinène

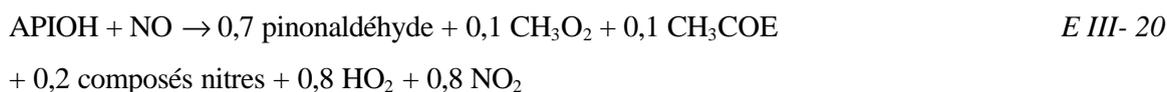
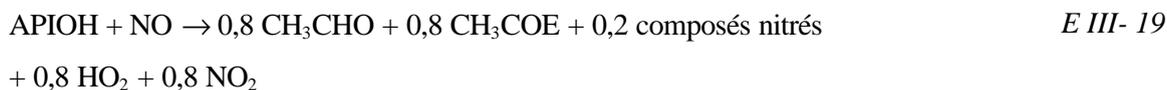
α -pinène + OH

Comme dans le code initial, la réaction entre l' α -pinène et OH forme un radical peroxy (APIOH). Dans le code développé dans cette étude, la réaction entre APIOH et NO produit du pinonaldéhyde avec un taux de 0,7. Le pinonaldéhyde regroupe ici l'ensemble des carbonyles possédant 9 ou 10 atomes de carbone. Cette réaction produit également de l'acétone avec un taux de 0,10 (Chapitre II) et un radical peroxy présentant une fonction cétone. L'acétone n'est pas pris en compte dans le code chimique, sa durée de vie dans l'atmosphère est trop longue. Le radical peroxy possédant une fonction cétone est représenté par $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{COE}$.

La réaction entre l' α -pinène et OH (E III- 18) est commune au deux codes chimiques, initial et spécifique des COV biotiques :



Puis, la réaction initiale entre APIOH et NO (E III- 19) devient (E III- 20) :



α -pinène + NO_3

La réaction d'oxydation de l' α -pinène par NO_3 est commune aux deux codes chimiques (E III- 21) :

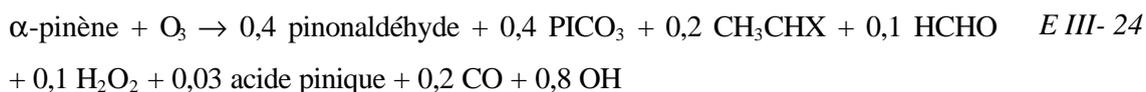


Puis la réaction initiale (E III- 22), est modifiée en (E III- 23) :

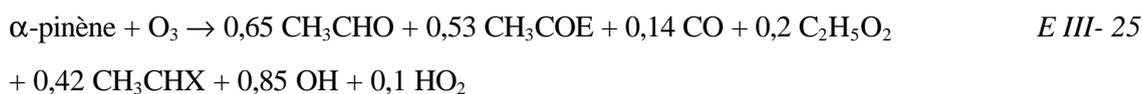


α -pinène + O₃

La réaction d'ozonolyse de l' α -pinène est présentée par l'équation bilan (E III- 24). Elle est déduite de l'étude bibliographique réalisée Chapitre II et du mécanisme de dégradation rapporté par Jenkin *et al.*, 2000. Le radical peroxy acyle formé lors de cette réaction est un aldéhyde. Néanmoins, sa structure est proche de celle du radical PICO₃, possédant une fonction cétone et produit lors de la dégradation du pinonaldéhyde. Ces deux composés seront donc regroupés. Un radical peroxy noté « CH₃CHX » est également formé lors de cette réaction. Sa réactivité avec NO est présentée ici.

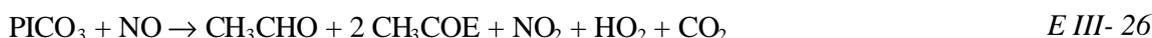


Initialement, la réaction d'ozonolyse de l' α -pinène était décrite par l'équation (E III- 25) :



Le pinonaldéhyde

Le nouveau code prend en compte la réactivité propre du pinonaldéhyde ainsi que les constantes de vitesse qui lui sont associées. Il peut réagir avec le radical hydroxyle ou le radical nitrate (la réaction avec l'ozone est très lente et peut donc être négligée). Le produit majoritairement formé lors de cette réaction est un radical peroxy acyle (PICO₃). Nous ferons l'approximation que seul PICO₃ est formé. La réaction de ce radical avec NO ou NO₃, forme les carbonyles de bout de chaîne (E III- 26). La réaction avec le dioxyde d'azote forme des PANs tandis que la réaction avec HO₂ produit des acides peroxy-acétiques (0,7), des acides carboxyliques (0,3) et de l'ozone (0,3).



Les constantes de réaction

Les constantes de vitesse de recombinaison des radicaux peroxy entre eux, et avec les radicaux CH₃O₂ et CH₃C(O)O₂, n'ont pas été modifiées dans ce code.

Tableau III- 2 : Constantes de réaction de l' α -pinène et de ses produits de dégradation dans le code initial et dans le code « biotique »

Type de réaction	Code initial	Code "biotique"	Réf.
α -pinène + OH	$k(T) = 1,21 \cdot 10^{-11} \exp^{(444/T)}$	idem	a
α -pinène + NO ₃	$k(T) = 1,19 \cdot 10^{-12} \exp^{(490/T)}$	idem	a
α -pinène + O ₃	$k(T) = 1,0 \cdot 10^{-15} \exp^{(-736/T)}$	idem	b
Pinonald. + OH		$k = 4,8 \cdot 10^{-11}$	c
Pinonald. + NO ₃		$k = 2 \cdot 10^{-14}$	c
Pinonald. + hv		idem CH ₃ COE + hv	d
Recombinaison de radicaux			
APIOH + NO	$k = 4 \cdot 10^{-12}$	$k(T) = 2,4 \cdot 10^{-12} \exp^{(360/T)}$	e
APINO ₃ + NO			
APIOH + NO ₃	$k = 1,2 \cdot 10^{-12}$	$k = 2,5 \cdot 10^{-12}$	e
APINO ₃ + NO ₃			
APIOH + HO ₂	$k(T) = 2,7 \cdot 10^{-13} \exp^{(-1000/T)}$	$k(T) = 2,6 \cdot 10^{-13} \exp^{(-1300/T)}$	e
APINO ₃ + HO ₂			
PICO ₃ +NO		$k(T) = 8,1 \cdot 10^{-12} \exp^{(270/T)}$	e
PICO ₃ +NO ₃		$k = 5 \cdot 10^{-12}$	e
PICO ₃ +HO ₂		$k(T) = 4,3 \cdot 10^{-13} \exp^{(1040/T)}$	f

(a) Atkinson, 1997; (b) Atkinson, 1994 ; (c) Alvarado *et al.*, 1998 ; (d) Bey *et al.*, 2001; (e) voir le paragraphe 3.2 ; (f) MCM

4.3.3. Le β -pinène

Afin de mieux décrire la réactivité du β -pinène, on introduit la principale espèce intermédiaire : la nopinone.

β -pinène + OH

La réaction entre le β -pinène et OH forme un radical peroxyte noté BPIOH. Sa réaction avec NO ou NO₃ forme la nopinone et le formaldéhyde (E III- 27) :



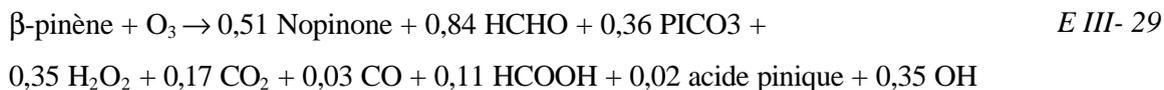
β -pinène + NO₃

Le radical BPINO₃ est formé lors de l'oxydation du β -pinène par NO₃. Ce composé est ensuite réduit en nopinone et en formaldéhyde par NO et NO₃ (E III- 28) :



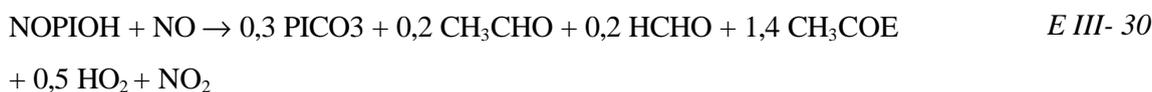
β -pinène + O₃

L'ozonolyse du β -pinène produit de la nopinone ainsi qu'un radical peroxy acyle. Ce radical a la même structure que celui obtenu lors de l'ozonolyse de l' α -pinène (E III- 29) .



La nopinone

La nopinone est un composé peu réactif avec l'ozone et les radicaux nitrate. Ces réactions sont donc négligées. L'oxydation de la nopinone par OH conduit à quatre radicaux peroxy différents regroupés sous le nom NOPIOH. La réduction de ce composé produit des carbonyles de fin de chaîne et un radical peroxy acyle de structure proche de PICO₃ (E III- 30) .



Les constantes de réaction

Les vitesses de réaction du β -pinène avec les principaux oxydants de la troposphère sont présentées Chapitre II. Concernant les réactions entre les radicaux peroxy et NO, NO₃ et HO₂ les constantes de réaction utilisées sont présentées paragraphe 3.2.

Spéciation des monoterpènes en α - et β -pinène

La spéciation de l'ensemble des monoterpènes en deux espèces « α -pinène » et « β -pinène » est effectuée à partir du Tableau II- 21 et du Tableau III- 1 présentant les pourcentages de monoterpènes émis, par espèce forestière. Les similitudes de structure ont été le premier critère de classement en α - ou en β -pinène. A structure équivalente, les espèces « réelles » ont été classées suivant leurs réactivités. L' α - et le β -pinène présentent des réactivités très proches, seule la structure des composés a donc joué pour ce classement. Les pourcentages obtenus sont regroupés dans le Tableau III- 3.

Avec le système de spéciation utilisé dans cette étude, la majorité des espèces forestières reste principalement émettrice d' α -pinène, excepté le hêtre, et quelques espèces peu abondantes telles que le châtaignier, le peuplier et le douglas. Le β -pinène présente une structure différente de celle de l' α -pinène. Sa prise en compte apporte une amélioration dans la représentation des structures de monoterpènes. Néanmoins, sa réactivité, très proche de celle de l' α -pinène ne permet pas de décrire le comportement des autres monoterpènes et en particulier celle du sabinène, principal monoterpène émis par *Fagus sylvatica*.

Tableau III- 3 : Pourcentages d'**a**- et de **b**-pinène émis par les espèces forestières dans le fossé

Rhénan

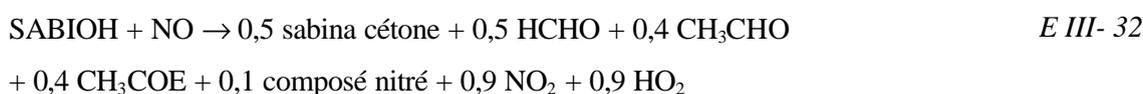
Nom latin	Nom français	% α -pinène	% β -pinène
<i>Quercus robur</i>	chêne pédonculé	86,3	13,7
<i>Quercus petraea</i>	chêne rouvre	100	0
<i>Quercus rubra</i>	chêne rouge	86,3	13,7
<i>Quercus pubescens</i>	chêne pubescent	71,5	28,5
<i>Fagus sylvatica</i>	hêtre	19	81
<i>Castanea sativa</i>	châtaignier	27	73
<i>Carpinus betulus</i>	charme	100	0
<i>Betula pendula</i>	bouleau	71,8	28,2
<i>Alnus</i>	grand aulne	56	44
<i>Robinia pseudoacacia</i>	robinier	100	0
<i>Acer campestre</i>	petit érable	69	31
<i>Prunus padus</i>	cerisier	75,6	24,4
	autres fruitiers	0	100
<i>Populus tremula</i>	tremble	87,5	12,5
<i>Salix alba</i>	saule	100	0
<i>Juglans regia</i>	noyer	48,4	51,6
<i>Corylus avellana</i>	noisetier	66,6	33,4
<i>Populus nigra/deltoides</i>	peuplier	0	100
<i>Pinus sylvestris</i>	pin sylvestre	86	14
<i>Pinus laricio</i>	pin laricio	85	15
<i>Pinus nigra</i>	pin noir	100	0
<i>Pinus strobus</i>	pin weymouth	58,5	41,5
<i>Abies alba</i>	sapin pectiné	75	25
<i>Picea abies</i>	épicéa	72,5	27,5
<i>Larix decidua</i>	melèze	100	0
<i>Pseudotsuga menziesii</i>	douglas	42	58
<i>Abies nordmanniana</i>	sapin de Nordmann	100	0
<i>Abies grandis</i>	sapin de Vancouver	70,8	29,2
<i>Picea sitchensis</i>	épicéa de Sitka	69	31

4.3.4. Le sabinène

Les réactions d'oxydation du sabinène telles qu'elles sont introduites dans le nouveau code chimique sont déduites de l'étude menée par le LISA sur le sujet (Klawatsch – Carrasco, 2005). Le mécanisme de dégradation de la sabina cétone n'est pas connu à ce jour. Ce composé est donc assimilé à la nopinone, de structure proche.

Sabinène + OH

Cette réaction forme de la sabina cétone, du formaldéhyde et de l'acétone. Des carbonyles de structure inconnue à ce jour sont également produits. Le schéma de dégradation du sabinène avec OH, tel qu'il a été inséré au nouveau code chimique est le suivant :



SABIOH représente l'ensemble des radicaux peroxyde formés lors de l'oxydation du sabinène par OH.

Sabinène + NO₃

Le mécanisme de dégradation du sabinène en présence de NO₃ n'a jamais été étudié. La réaction suivante est déduite de la réaction (sabinène + OH) :



SABNO₃ représente l'ensemble des radicaux peroxyde formés lors de la première étape de la réaction (sabinène + NO₃).

Sabinène + O₃

Cette réaction forme principalement de la sabina cétone et du formaldéhyde (Chapitre II). L'équation E III- 35 représente la réaction telle qu'elle a été introduite dans le code chimique.



La sabina cétone

Le mécanisme de dégradation de ce carbonyle est assimilé à celui de la nopinone dans le code chimique.

Spéciation des monoterpènes

Lorsque l'ensemble des monoterpènes est classé artificiellement en α -pinène et sabinène (Tableau III- 4), la majorité des espèces forestières est émettrice de sabinène. C'est le cas du hêtre, de l'épicéa et du sapin pectiné, très abondants dans la zone d'étude. C'est également le cas de l'ensemble des chênes.

Tableau III- 4 : Pourcentages d' α -pinène et de sabinène émis par les espèces forestières de la zone

Nom latin	Nom français	% α -pinène	% sabinène
<i>Quercus robur</i>	chêne pédonculé	46	54
<i>Quercus petraea</i>	chêne rouvre	14	86
<i>Quercus rubra</i>	chêne rouge	46	54
<i>Quercus pubescens</i>	chêne pubescent	43	57
<i>Fagus sylvatica</i>	hêtre	13	87
<i>Castanea sativa</i>	châtaignier	19	81
<i>Carpinus betulus</i>	charme	100	0
<i>Betula pendula</i>	bouleau	21	79
<i>Alnus</i>	grand aulne	16	84
<i>Robinia pseudoacacia</i>	robinier	0	100
<i>Acer campestre</i>	petit érable	48	52
<i>Prunus padus</i>	cerisier	36	64
	autres fruitiers	0	100
<i>Populus tremula</i>	tremble	38	62
<i>Salix alba</i>	saule	30	70
<i>Juglans regia</i>	noyer	30	70
<i>Corylus avellana</i>	noisetier	33	67
<i>Populus nigra/deltoides</i>	peuplier	0	100
<i>Pinus sylvestris</i>	pin sylvestre	78	22
<i>Pinus laricio</i>	pin laricio	60	40
<i>Pinus nigra</i>	pin noir	100	0
<i>Pinus strobus</i>	pin weymouth	25	75
<i>Abies alba</i>	sapin pectiné	33	67
<i>Picea abies</i>	épicéa	40	60
<i>Larix decidua</i>	mélèze	100	0
<i>Pseudotsuga menziesii</i>	douglas	22	78
<i>Abies nordmanniana</i>	sapin de Nordmann	100	0
<i>Abies grandis</i>	sapin de Vancouver	57	43
<i>Picea sitchensis</i>	épicéa de Sitka	17	83

4.3.5. Le limonène

Il existe très peu de données concernant la réactivité du limonène. Nous nous sommes donc inspirés du schéma de dégradation mis au point par Stockwell *et al.*, 1997 pour le RACM.

L'oxydation du limonène forme deux composés majoritaires : la limona et le limonon. Le limonon présente une fonction aldéhyde, une fonction cétone et une double liaison. Cette structure laisse envisager plusieurs réactions concurrentes avec OH :

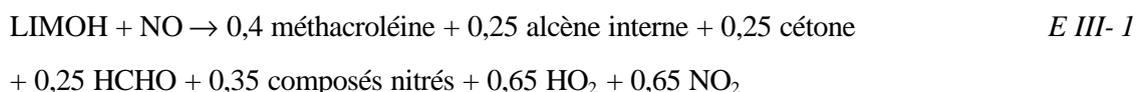
- élimination du H de l'aldéhyde,
- addition sur la double liaison exocyclique,
- élimination du H en β de l'aldéhyde,
- élimination du H en α de l'aldéhyde.

Comme Stockwell *et al.*, 1997, nous assimilons le limonon à la méthacroléine, car ces deux composés présentent une fonction aldéhyde et une double liaison.

L'autre carbonyle formé, la limona, présente une double liaison endocyclique et une fonction cétone. La fonction cétone est assimilée au composé «CH₃COE » tandis que l'espèce «OLI » correspondant à la fonction alcène interne est introduite dans le code chimique. La dégradation du composé «OLI » présente les mêmes caractéristiques que la dégradation de l' α -pinène. Les produits de dégradation sont donc assimilés à «APIOH » et «APINO₃ », peroxyde formés lors de l'attaque de OH et NO₃ sur l' α -pinène.

Limonène + OH

La réaction entre le radical hydroxyle et le limonène forme le peroxyde «LIMOH ». Ce peroxyde réagit avec NO ou NO₃ et forme la limonon et la limona à des taux de 0,40 et 0,25 respectivement. A partir des simplifications vues précédemment, cette réaction peut s'écrire :



Limonène + NO₃

Cette réaction n'est pas documentée. La réaction E III- 38 est déduite de la réaction avec OH.

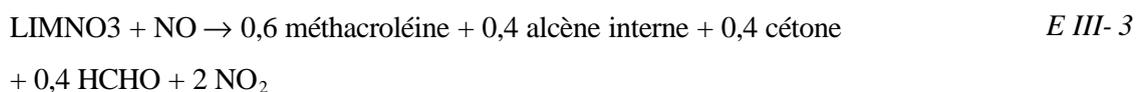
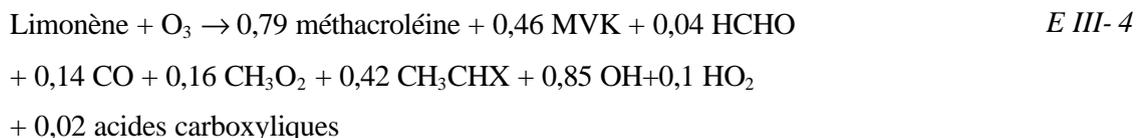


Tableau III- 5 : Pourcentages d' α -pinène et de limonène émis par les espèces forestières de la zone d'étude

Nom latin	Nom français	% α -pinène	% limonène
<i>Quercus robur</i>	chêne pédonculé	48	52
<i>Quercus petraea</i>	chêne rouvre	14	86
<i>Quercus rubra</i>	chêne rouge	48	52
<i>Quercus pubescens</i>	chêne pubescent	57	43
<i>Fagus sylvatica</i>	hêtre	13	87
<i>Castanea sativa</i>	châtaignier	76	24
<i>Carpinus betulus</i>	charme	100	0
<i>Betula pendula</i>	bouleau	32	68
<i>Alnus</i>	grand aulne	58	42
<i>Robinia pseudoacacia</i>	robinier	0	100
<i>Acer campestre</i>	petit érable	69	31
<i>Prunus padus</i>	cerisier	75,6	24,4
	autres fruitiers	0	100
<i>Populus tremula</i>	tremble	57	43
<i>Salix alba</i>	saule	10	90
<i>Juglans regia</i>	noyer	80	20
<i>Corylus avellana</i>	noisetier	67	33
<i>Pinus sylvestris</i>	pin sylvestre	92	8
<i>Pinus laricio</i>	pin laricio	75	25
<i>Pinus nigra</i>	pin noir	100	0
<i>Pinus strobus</i>	pin weymouth	60	40
<i>Abies alba</i>	sapin pectiné	58	42
<i>Picea abies</i>	épicéa	57	43
<i>Larix decidua</i>	mélèze	100	0
<i>Pseudotsuga menziesii</i>	douglas	20	80
<i>Abies nordmanniana</i>	sapin de Nordmann	100	0
<i>Abies grandis</i>	sapin de Vancouver	85	15
<i>Picea sitchensis</i>	épicéa de Sitka	30	70

Limonène + O₃

La réaction d'ozonolyse du limonène est déduite de l'article de Stockwell *et al.*, 1997.



Les constantes de réaction

Les constantes de vitesse de dégradation du limonène et de ses produits de réaction sont présentées dans le Chapitre II. Les réactions entre les radicaux peroxy et NO, NO₃ et HO₂ sont présentés paragraphe 3.2.

Spéciation des monoterpènes en α -pinène et limonène

Le limonène est nettement plus réactif que l' α - et le β -pinène. Sa prise en compte permet de décrire un nombre important de composés de forte réactivité (myrcène, β -phellandrène, terpinolène...). De plus, sa structure est particulière puisqu'il possède deux double liaisons. Il permet donc de décrire un nombre important de monoterpènes. C'est pourquoi la spéciation des monoterpènes en α -pinène et limonène conduit à des pourcentages importants de limonène émis pour de nombreuses espèces (Tableau III- 5).

5. CONCLUSION DU CHAPITRE III

Ce chapitre a permis de présenter le modèle eulérien de Chimie Transport CHIMERE qui sera utilisé lors de l'étude présentée au Chapitre V. Il couvre verticalement la couche limite atmosphérique (\approx 3500 m) et horizontalement, la région Alsace avec une résolution de 5 par 5 km.

Le code chimique initial prend en compte deux COV biotiques, l'isoprène et l' α -pinène, à travers un nombre restreint de réactions (environ 80 dont 50 pour l'isoprène). L'ensemble des monoterpènes est représenté par l' α -pinène qui est l'espèce la plus abondamment émise par la végétation. Dans ce chapitre, la réactivité de l'isoprène a été développée afin de prendre en compte un nombre plus important d'intermédiaires réactionnels. La réactivité de l' α -pinène a également fait l'objet de développements. Les mécanismes de dégradation de trois monoterpènes supplémentaires, le β -pinène, le limonène et le sabinène ont été insérés au code chimique. Pour chacun de ces monoterpènes, la répartition des émissions par espèce forestière a été indiquée.

Tableau III- 6 : Pourcentages d'**a**- et de **b**-pinène, de sabinène et de limonène émis par les espèces forestières de la zone d'étude

Latin name	Nom français	% α -pinène	% β -pinène	% limonène	% sabinène
<i>Quercus robur</i>	chêne pédonculé	35,2	12,9	51,1	0,7
<i>Quercus petraea</i>	chêne rouvre	13,7	0	86,3	0
<i>Quercus rubra</i>	chêne rouge	35,2	12,9	51,1	0,7
<i>Quercus pubescens</i>	chêne pubescent	43	14,3	28,6	14,4
<i>Fagus sylvatica</i>	hêtre	46	27	12	15
<i>Castanea sativa</i>	châtaignier	4,3	8,5	14,88	82,3
<i>Carpinus betulus</i>	charme	19	57	8	0
<i>Betula pendula</i>	bouleau	100	0	0	0
<i>Alnus</i>	grand aulne	20,7	11,4	51,1	16,8
<i>Robinia pseudoacacia</i>	robinier	14	44	42	0
<i>Acer campestre</i>	petit érable	0	0	100	0
<i>Prunus padus</i>	cerisier	0	0	0	0
	autres fruitiers	0	0	0	0
<i>Populus tremula</i>	tremble	33	24,3	42,7	0
<i>Salix alba</i>	saule	0	0	0	0
<i>Juglans regia</i>	noyer	46,9	9,5	22,1	21,5
<i>Corylus avellana</i>	noisetier	36,2	24,5	39,4	0
<i>Pinus sylvestris</i>	pin sylvestre	38,4	6,8	49,1	5,7
<i>Pinus laricio</i>	pin laricio	10,9	0	89	0
<i>Pinus nigra</i>	pin noir	29	51,6	19,4	0
<i>Pinus strobus</i>	pin weymouth	33,3	33,3	33,3	0
<i>Abies alba</i>	sapin pectiné	0	0	0	0
<i>Picea abies</i>	épicéa	78	15	8	0
<i>Larix decidua</i>	mélèze	60	15	25	0
<i>Pseudotsuga menziesii</i>	douglas	100	0	0	0
<i>Abies nordmanniana</i>	sapin de Nordmann	25,4	33,9	33,1	7,6
<i>Abies grandis</i>	sapin de Vancouver	33	25	42	0
<i>Picea sitchensis</i>	épicéa de Sitka	37	20,4	35,5	8

La mise au point de ces mécanismes se heurte aux nombreuses incertitudes discutées dans le Chapitre II. Cependant, ces codes permettent de rendre compte des spécificités de chacun de ces composés.

Le β -pinène présente une structure différente de l' α -pinène, et donc un schéma de dégradation différent. Néanmoins, l' α - et le β -pinène ont des vitesses de réaction très proches. Les autres monoterpènes, de réactivité plus importante (limonène, sabinène, myrcène, Δ^3 -carène...) sont donc mal représentés par cette association.

Le limonène et le sabinène sont des composés très réactifs qui présentent des structures différentes de l' α -pinène. L'ajout de l'un de ces composés au code chimique prenant déjà en compte l' α -pinène permet de décrire un panel important de monoterpènes (Tableau III- 6). La prise en compte du limonène se heurte néanmoins au manque d'études et de références le concernant. En revanche, le schéma de dégradation du sabinène a été récemment étudié par le LISA et un schéma chimique peut être déduit de cette étude.

CHAPITRE IV : DÉTERMINATION DE FACTEURS D'ÉMISSION BIOTIQUES APPLICATION A LA RÉGION DU FOSSE RHÉNAN

La fiabilité des modèles de la qualité de l'air dépend en grande partie de la qualité des paramètres d'entrée utilisés et en tout premier lieu de ceux caractérisant les sources émettrices tant au plan qualitatif que quantitatif. Or, si de nombreux efforts ont été faits concernant les inventaires des sources anthropiques, les sources naturelles font encore l'objet de très nombreuses incertitudes.

Dans le cas du modèle CHIMERE, les potentiels d'émission biotiques utilisés sont tirés de l'inventaire européen réalisé par Simpson *et al.* (1999). Ils correspondent à une moyenne des potentiels d'émission présentés dans la littérature, pour une essence d'arbre donnée. Cette classification peut engendrer une incertitude importante, en particulier lorsque l'on s'intéresse aux phénomènes à une plus fine résolution telle que la région.

En effet, nombreux sont les facteurs susceptibles de modifier le taux d'émission et la densité de biomasse pour une espèce végétale donnée. Citons parmi ceux-ci, la période de l'année, l'âge des arbres, leur nombre à l'hectare, l'altitude, la fertilité du sol, l'exposition, l'acidité du sol, la situation géographique, la pollution (Cannell, 1982), les stress divers (Guenther *et al.* 1995 ; Guenther 1997), sans compter les écarts induits par les protocoles et techniques expérimentales de détermination.

Lors de travaux précédents, Luchetta (1999) et Simon *et al.* (2001) ont réalisé un inventaire des potentiels d'émission spécifiques de la forêt française avec une approche statistique succincte sur certains taux d'émission et densités de biomasse. Ces travaux ont permis de fixer, avec un degré de confiance suffisant, les domaines de variabilité de +/-200% pour les taux d'émission d'isoprène et de monoterpènes et de +/-50% pour la densité de biomasse. Pour les taux d'émission des « autres COV », une incertitude de +/-500% est attribuée en raison d'un manque flagrant de données.

Afin d'optimiser l'utilisation de cet inventaire pour une région française donnée, le Fossé Rhéna, une campagne de mesures de terrain propre au domaine d'investigation a été dimensionnée. Elle a pour objet de déterminer expérimentalement les taux d'émission locaux n'ayant pas ou insuffisamment fait l'objet de déterminations préalables. Ainsi, les émissions de *Abies alba*, *Fagus sylvatica* et *Pseudotsuga menziesii* ont été étudiées. Cette mise à jour a également pour ambition de déterminer les conditions d'émission biotiques réalistes pour la région afin d'évaluer au mieux les développements effectués dans le modèle CHIMERE.

1. LE PROJET « QUALITÉ DE L'AIR DANS LE RHIN SUPÉRIEUR »

1.1 LES FINALITÉS DU PROJET ; DESCRIPTION GÉNÉRALE DE LA CAMPAGNE DE MESURES

Le projet « qualité de l'air dans le Rhin supérieur » est un projet européen INTERREG III d'évaluation de la qualité de l'air dans la région du Fossé Rhéna, coordonné en France par l'ASPA (Association de Surveillance de la Qualité de l'Air pour l'Alsace) et en Allemagne par l'UMEG (Agence locale de l'Environnement).

Les principaux objectifs de ce programme sont de mettre en place une information permanente sur la qualité de l'air dans l'espace du Rhin supérieur et d'améliorer la compréhension des phénomènes de pollution photochimique aiguë et chronique, concernant notamment l'ozone dans cet espace. Une plate-forme de modélisation propre à la région sera mise en place à l'issue du projet afin de contribuer à une représentation des immissions.

La campagne de mesures associée au programme d'évaluation a pour but de déterminer les paramètres indispensables au fonctionnement de ce système de modélisation. Les paramètres météorologiques et les concentrations de polluants dans l'air caractéristiques de la région du Rhin supérieur ont été mesurés.

1.1.1 Le site

Le site de la campagne est la vallée du Rhin, à la frontière entre l'Allemagne, la France et la Suisse (Figure IV- 1). Cette zone englobe les villes de Strasbourg, Karlsruhe, Freiburg, Mulhouse, Bâle et Colmar.

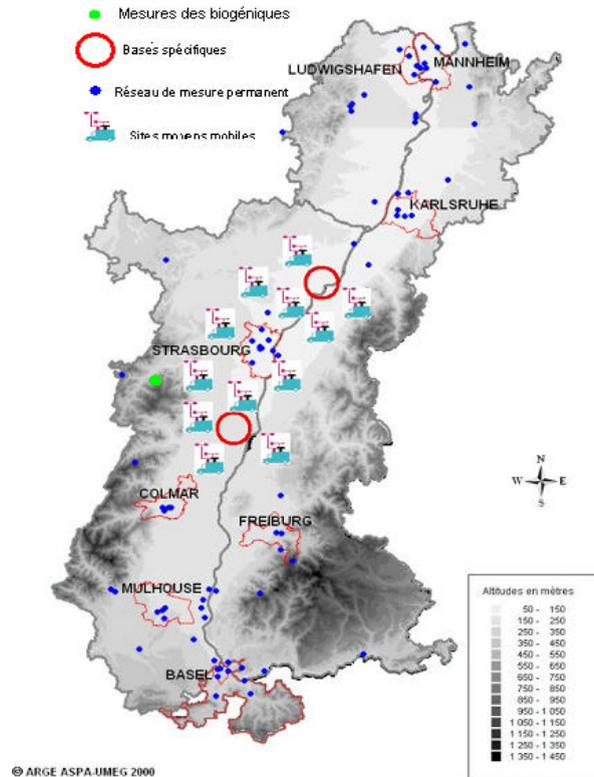


Figure IV-1 : Carte d'implantation des stations fixes et temporaires dans le domaine d'étude.

1.1.2 Période des mesures

La campagne de mesures a été programmée, pour l'ensemble des équipes de recherche, du 19 mai au 16 juin 2003. Cette période a été choisie en fonction de la forte probabilité d'apparition de pics de pollution d'ozone et d'autres polluants secondaires. Deux Périodes d'Observations Intensives (POI) ont été déclenchées lorsque les conditions météorologiques étaient favorables aux épisodes de pollution photochimique. Les POI ont eu lieu entre le 2 et le 5 juin et entre le 10 et le 12 juin car les températures étaient très élevées et le ciel dégagé. Durant ces périodes, certaines équipes ont augmenté la cadence de leurs mesures et deux avions ont survolé le domaine de la campagne. L'ensemble des conditions météorologiques du 12 juin 2003 est fourni en Annexe G.

La première POI

Les concentrations d'ozone mesurées par l'équipe METAIR lors de la première POI ont tout juste dépassé le seuil d'information (92 ppb, environ $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) le 3 juin 2003. Les autres jours de la POI, les pics d'ozone ne dépassaient pas $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Les vents étaient orientés Sud-Est le 03 juin et Sud / Sud-Ouest le 4 juin. Durant ces deux jours, la vitesse du vent était de l'ordre de $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (données METAIR). La vitesse élevée des vents durant cette première POI a limité les effets de la pollution. Nous avons utilisé le programme HYSPLIT (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>) développé par la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) afin d'estimer l'origine et le parcours de la masse d'air que l'on retrouve à Strasbourg le 03 juin 2003 à midi (Figure IV- 2). Les rétrotrajectoires présentées Figure 1a représentent le parcours des masses d'air à partir du 31 mai 2003. Les trois masses d'air (représentées pour des altitudes de 2000, 1000 et 50 m) proviennent du Sud-Ouest. La masse d'air la plus élevée était dans l'Est de l'Espagne le 31 mai tandis que la masse d'air intermédiaire était au-dessus de la Méditerranée.

La deuxième POI

Lors de la deuxième POI, les concentrations d'ozone ont atteint des valeurs nettement plus importantes. Le 10 et le 11 juin, elles ont dépassé le seuil d'alerte. Le 12 juin, elles ont nettement augmenté. La concentration maximale enregistrée par l'équipe METAIR qui a survolé la zone d'étude est alors supérieure à $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (125 ppb). Ce pic d'ozone correspond au panache de pollution situé au Nord de Strasbourg. Une dégradation orageuse le 12 juin vers 16 h, met fin à cet épisode de pollution.

Durant les trois jours de POI, le vent était globalement faible et orienté Sud-Ouest. Les rétrotrajectoires présentées Figure IV- 2 indiquent le parcours des masses d'air à partir du 9 juin 2003. Elles proviennent du Sud-Ouest. Les plus élevées (1000 et 2000 m) proviennent du sud de l'Espagne et du sud du Portugal. La masse d'air la plus basse (50 m) provient du centre de la France.

1.1.3 Mesures effectuées durant les POI

La campagne de mesures a mobilisé 16 unités mobiles de mesure (dont 2 avions) et 19 équipes scientifiques. Les concentrations d'ozone et de NOx ont été mesurées toutes les 15 minutes en plus de 20 points de la zone d'étude. Deux bases principales de mesures spécifiques étaient installées (Figure IV- 1 – sites indiqués par des cercles rouges). La base Nord, à Neuhaeusel, est située au nord de Strasbourg afin d'être sous le panache de la ville par vent de Sud-Ouest et sous le panache de Karlsruhe par vent de Nord-Est. La base Sud, à Rossfeld, est située au sud de Strasbourg afin d'être sous le panache de Strasbourg par vent de Nord-Est.

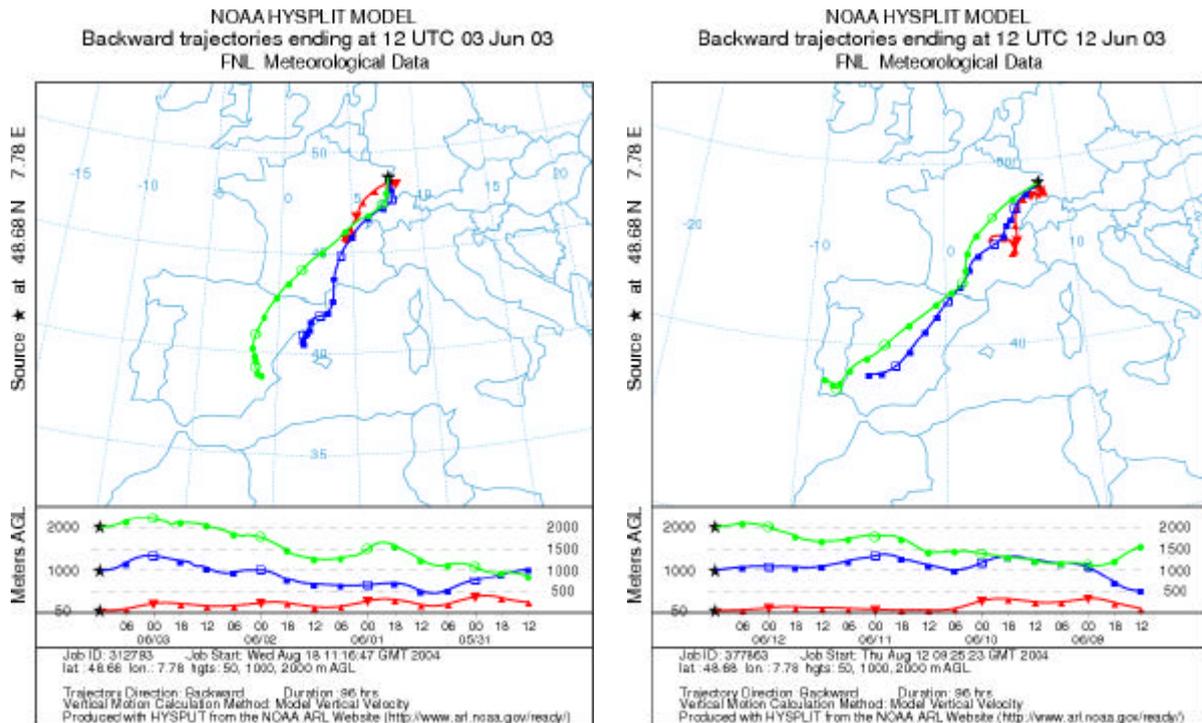


Figure IV-2 : Rétrotrajectoires obtenues à partir du programme HYSPLIT développé par la NOAA, le 03 juin 2003 à 12 h TU et le 12 juin 2003 à 12h TU. Les altitudes de ces masses d'air sont 50 m, 1000 m et 2000m.

1.2 COMPOSITION FORESTIÈRE DE LA ZONE D'ÉTUDE

La répartition des principales espèces présentes sur la zone d'étude (Haut-Rhin, Bas-Rhin, une partie des Vosges) est représentée sur la Figure IV- 3 (données IFN). Cette zone est divisée en plusieurs domaines. Le domaine « 679 » correspond à la plaine de Hagueneau, composée d'environ 26 % de forêt. Les principales espèces présentes sont le pin sylvestre (42 %), le chêne pédonculé (26 %), le hêtre (10 %) et le chêne rouvre (10 %). Les domaines « 887 » et « 888 » correspondant respectivement aux Hautes-Vosges gréseuses et aux Vosges cristallines sont composés à plus de 70 % de forêts. Les principales espèces présentes sont le sapin pectiné et l'épicéa, et, dans une moindre mesure, le hêtre. Au sud du département du Haut-Rhin, se trouve le domaine de Sundgau «682 » dont 26 % de la surface est recouverte de forêt. Les principales espèces présentes sur ce domaine sont le hêtre (40 %), le frêne (25 %) et le chêne pédonculé (10 %).

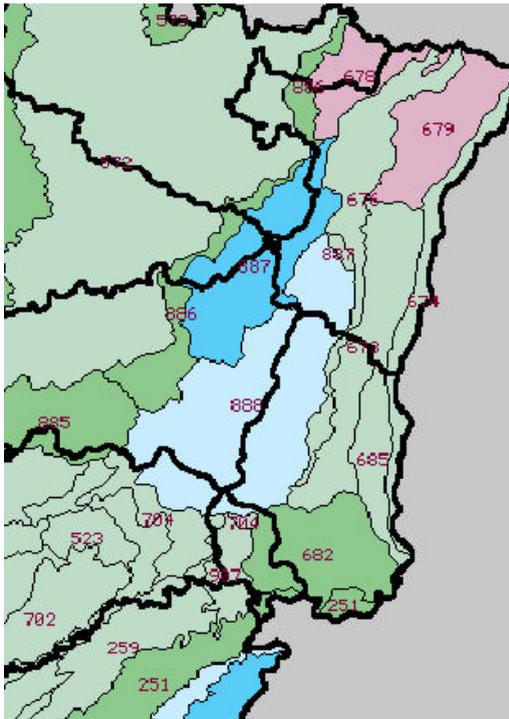
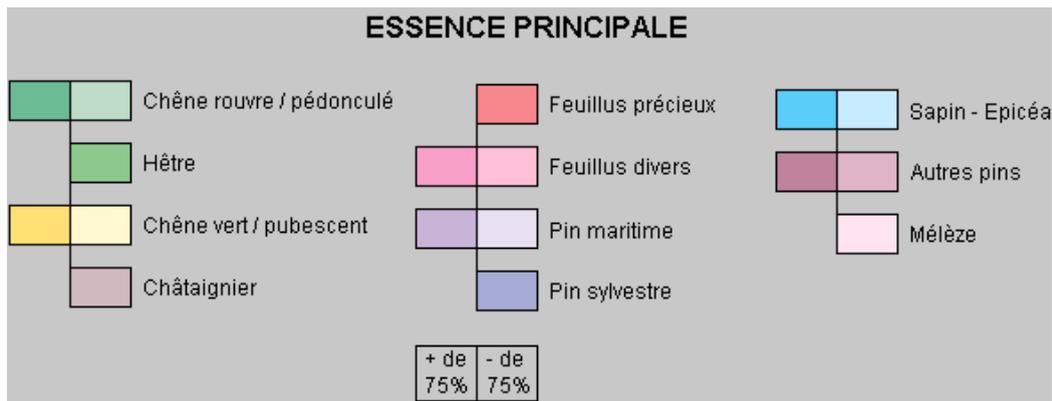


Figure IV-3 : Données IFN – Principales espèces forestières du Haut Rhin et du Bas Rhin.



Les autres domaines de la zone d'étude sont principalement composés de feuillus et plus particulièrement de chênes. Sur les collines Sous-Vosgiennes « 676 », les chênes représentent presque 50 % des 20 % de forêts, le hêtre en représente 23 %. Sur le plan de l'Ill «678 », dont 15 % du territoire est recouvert de forêt, les principales espèces sont le frêne (40 %) et le chêne pédonculé (25 %). Sur le domaine de l'Hardt, les chênes représentent 40 % des 38 % de forêts. Les pins sylvestre sont également présents, ils représentent environ 20 % de ces forêts. Enfin, les forêts de la vallée du Rhin «674 » sont composées majoritairement de feuillus, peupliers, chênes pédonculés, frênes et hêtres.

Dans le cadre du présent projet, les émissions biotiques ont été mesurées à environ 80 km au Sud-Ouest de Strasbourg (Figure IV- 1 – site indiqué par un rond vert), dans la zone notée « 887 ». Cette zone a été choisie en raison de l'abondance et de la diversité de sa végétation. Les mesures ont eu lieu sur le col du Donon pour deux espèces forestières (*Abies alba* et *Fagus sylvatica*) et dans la vallée du petit Wisches pour la troisième espèce (*Pseudotsuga menziesii*).

1.3 POTENTIEL D'ÉMISSION BIOTIQUE SUR LA ZONE ÉTUDIÉE

La zone étudiée recèle une grande diversité d'espèces et de couverts végétaux dont les principales espèces sont *Abies alba*, *Pinus sylvestris*, *Picea abies*, *Quercus robur*, *Quercus petraea* et *Fagus sylvatica*.

Le Tableau IV- 1 présente les valeurs des taux d'émission normalisés issues de la bibliographie pour ces espèces. Certaines, (Es), sont calculées sous les conditions standards de température (30°C), tandis que d'autres (Is), sont calculées pour une température de 30°C et un PAR de 1000 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Parfois des conditions spécifiques des mesures sont indiquées.

Certaines des espèces abondantes de la zone d'étude ont fait l'objet de nombreuses mesures (*Pinus sylvestris*, *Picea abies*, *Quercus robur*) et un taux d'émission pertinent peut être déduit de la littérature. Concernant d'autres espèces, telles que *Abies alba* et *Fagus sylvatica*, une étude bibliographique ne permet pas de déduire un facteur d'émission représentatif des émissions en France. Dans l'optique de la mise au point d'un inventaire d'émission spécifique de la zone d'étude et de la France, la campagne de mesures a été ciblée sur l'étude des émissions terpéniques de *Fagus sylvatica*, *Abies alba* et *Pseudotsuga menziesii*.

Le paragraphe suivant décrit les mesures effectuées durant la campagne ainsi que les taux d'émission qui en ont été déduits. A partir de ces valeurs, un inventaire des taux d'émission spécifiques de la zone d'étude est mis au point à partir de l'inventaire « France » Simon *et al.* (2001) et de données bibliographiques récentes.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1. LES PÉRIODES DE MESURES

Les prélèvements débutent avant le lever du soleil et finissent après le coucher du soleil (de 5h30 à 21h30 généralement). Des mesures préliminaires, de nuit, ont permis d'estimer la pertinence des mesures nocturnes. Les émissions de monoterpènes durant la nuit étaient très faibles pour les trois arbres. Les prélèvements sont espacés d'environ 1h – 1h30 le matin et en fin de journée, quand les émissions sont faibles. Ils sont rapprochés, environ toutes les 45 minutes, en milieu de journée. Les mesures rapportées ont été obtenues après une stabilisation d'environ 48 h de l'ensemble cuvette-branchette.

Tableau IV- 1 : Taux d'émission ($\mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matière}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) associés aux principales espèces forestières de la zone d'étude

Nom latin	Taux d'émission		Lieu	Saison	Références	
	Isoprène Is ¹	Monoterpènes Es ² Is ¹				
<i>Abies alba</i>	<0,1		L		Steinbrecher <i>et al.</i> , 1993	
		48,1 ^{a,b}	Bf		Isidorov, 1992	
<i>Fagus sylvatica</i>		21,7	Es	juin	Luchetta, 1999	
		0,28	Sl		Tollsten et Müller, 1996	
		0,47	Au	août	König <i>et al.</i> , 1995	
<i>Fraxinus excelsior</i>	<0,1		L		Steinbrecher <i>et al.</i> , 1993	
	0	0	0	GB	Hewitt et Street, 1992	
<i>Picea abies</i>	0,4		Su	mai-juin	Janson et de Serves, 2001	
	3,22		UScal	juillet-sept.	Benjamin et Winer, 1998	
	0,39		USwas	mai-dec.	Kempf <i>et al.</i> , 1996	
		0,98	Su	print- aut	Lindskog et Potter, 1995	
	1,13		Al		Steinbrecher et Ramong, 1994	
		1,23 4,8	Su I	mai-oct.	Janson, 1993 Knöppel <i>et al.</i> , 1981	
<i>Pinus sylvestris</i>		0,9	Su, Fl		Janson et de Serves, 2001	
		1,2	Bf		Rinne <i>et al.</i> , 2000	
			2,4	UScal	juillet-sept.	Benjamin et Winer, 1998
			3,42 ^c	P	print-été	Pio <i>et al.</i> , 1993
		1,4	Bf		Janson, 1993	
		1,97	Su	mai-oct.	Janson, 1992	
		1,6-19 ^{a,d}	Bf	été	Isidorov <i>et al.</i> , 1985 Isidorov, 1992	
	5,8	I		Knöppel <i>et al.</i> , 1981		
<i>Pseudotsuga menziesii</i>		0,45	USA		Pressley <i>et al.</i> , 2004	
	0,45		1,09	UScal	juillet-sept.	Benjamin et Winer, 1998
		0,6	PB		Duizer, 1993	
		0,06	USA		Lamb <i>et al.</i> , 1985	
		0,07	USA		Winer <i>et al.</i> , 1982	
	14,8	I		Knöppel <i>et al.</i> , 1981		
<i>Quercus petraea</i>	87		GB		Street <i>et al.</i> , 1997	
	<0,17-7 ^c		I		Steinbrecher <i>et al.</i> , 1997	
	70		L		« Steinbrecher, com. pers » cité par Luchetta <i>et al.</i> , 2000	
<i>Quercus robur</i>	24,4	0,2	UScal	juillet-sept.	Benjamin et Winer, 1998	
	40		USA		Guenther <i>et al.</i> , 1994	
	46 ^c		P	printemps-été	Pio <i>et al.</i> , 1993	
	1,6-36,2 ^{a,f}		Bf	juin	Isidorov <i>et al.</i> , 1985, 1992	

(1) Les taux d'émission Is de l'isoprène et de certains monoterpènes sont normalisés à 30°C et 1000 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$; (2) Les émissions de monoterpènes Es sont normalisées à 30°C ; (a) Déterminé en fonction de la masse de matière fraîche; (b) Calculé ici à partir des algorithmes de "Guenther" ou de "Tingey »; (c) Recalculé à partir du taux mesuré à 25°C et 500 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$; (d) déterminé pour une température : 14°C<T<28°C ; (e) Mesuré pendant une journée nuageuse et pluvieuse, 15,1<T<22,7°C et PAR = 295 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$; (f) Déterminés pour 15°C<T<26°C. Abréviations des lieux : Al : Allemagne ; Au : Autriche ; Bf : forêt boréale ; Es : Espagne ; GB : Grande-Bretagne ; F : France ; Fl : Finlande ; I : Italie ; L : laboratoire ; P : Portugal ; PB : Pays-Bas ; UScal : Californie (USA) ; USwas : Washington (USA) ; Su : Suède.

2.2. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

2.2.1. La méthode des cuvettes

La cuvette utilisée est une cuvette semi-rigide recouverte d'un film téflon FEP de 0,05 mm d'épaisseur. Cette cuvette est de forme cylindrique et est maintenue par une structure en inox et en PVC, elle a un volume de 21 L (Figure I- 9). Elle a été montée sur un ensemble de barres orientables accrochées à un échafaudage. La cuvette est continuellement balayée par de l'air ambiant à un débit d'environ $11 \text{ L}_N.\text{mn}^{-1}$.

Deux sondes HTR1 (PP SYSTEMS, France) positionnées à l'intérieur et à l'extérieur de la cuvette, permettent de mesurer le PAR, la température de l'air et l'humidité relative. La température foliaire est mesurée à l'aide de thermocouples K « fine wire precision » (Chromega Alomega 5SC-TT-K-36-36, OMEGA, France) fixés sur les feuilles en deux ou trois points de la branche. Un analyseur de CO_2 (WMA II, PP SYSTEMS, France) permet de mesurer les concentrations de CO_2 à l'intérieur et à l'extérieur de la cuvette et de déterminer ainsi l'assimilation nette de CO_2 par le végétal. L'acquisition de ces paramètres se fait toutes les 5 minutes au moyen d'une centrale d'acquisition de données SA32 (AOIP, France).

A la fin de l'expérience la branche est coupée, les feuilles sont séchées à 80°C jusqu'à l'obtention d'un poids sec constant.

2.2.2. Conditions analytiques

Les COV biotiques émis par les branches sont échantillonnés sur des cartouches de Tenax TA (60–80 mesh) puis analysés *in situ* au moyen d'un passeur d'échantillons (Thermodésorbteur TurboMatrix, Perkin Elmer). Le volume d'air échantillonné varie entre 0,1 et 1,5 L afin d'optimiser le rapport chromatographique signal / bruit sans dépasser le volume de perçage spécifique de chaque composé (Simon *et al.*, 1995 ; 1996). La colonne chromatographique contient une phase CP-Wax (Chrompack) ($60 \text{ m} * 0,32\text{mm} * 1,2\mu\text{m}$) ; elle est utilisée en mode programmation de température. La température initiale du four (40°C) est maintenue pendant 8 minutes, puis la température augmente de $4^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ jusqu'à un palier de 150°C . La température augmente ensuite de $35^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ jusqu'à la température finale de 220°C , maintenue pendant 10 minutes. Les autres paramètres analytiques sont (Simon *et al.*, 2004) :

- température du détecteur : 250°C ,
- température de la ligne de transfert : 230°C ,
- débit d'hélium : $1,4 \text{ ml}.\text{mn}^{-1}$ (à 30°C),
- débit gaz hydrogène : $45 \text{ ml}.\text{mn}^{-1}$,
- débit gaz air : $450 \text{ ml}.\text{mn}^{-1}$,

Les limites de détection pour l'isoprène et les monoterpènes sont respectivement de 10 et 20 pptv pour un volume d'atmosphère gazeuse de 1 L. L'étalonnage du chromatographe Autosystem XL GC (Perkin Elmer) a été effectué au laboratoire durant les mois de mars et d'avril à partir de cellules à perméation et à diffusion. Cette technique d'étalonnage est utilisée depuis de nombreuses années au sein de l'équipe Chimie Energie et Environnement du laboratoire de Chimie Agro-Industrielle de l'ENSIACET. Les détails de cette technique sont décrits avec précision par Clément (1990) et Simon (1993). Nous n'avons pas apporté de modification à cette méthode dans le cadre de cette étude. L'identification des COV est fondée sur la comparaison des temps de rétention obtenus à partir de composés standards étalons (Extrasynthèse – France) injectés sur site ainsi que par des analyses GC-MS (Hewlett Packard 5890 et 5971A) réalisées au laboratoire. Des mélanges étalons sont régulièrement injectés durant la période d'analyse afin de vérifier la stabilité du coefficient de réponse des différents composés. L'incertitude globale associée à la détermination du taux d'émission est d'environ 20 %.

3. RESULTATS

3.1. ETUDE DE *ABIES ALBA*

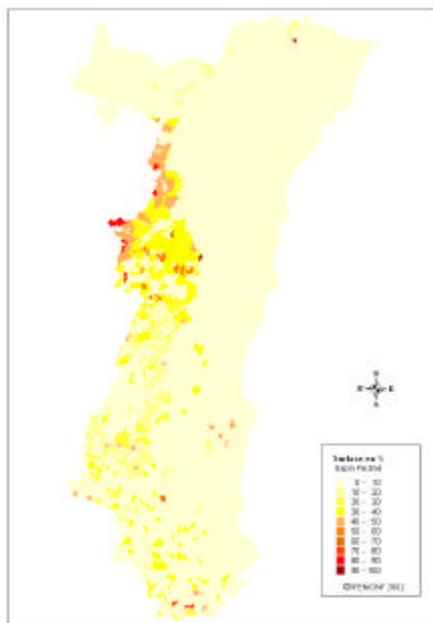


Figure IV- 4 : Répartition de *Abies alba* Mill. en Alsace (%) – Carte fournie par l'ASPA et réalisée à partir des données de l'IFN (Institut Forestier National)

Abies alba ou *Abies pectinata* ou sapin pectiné est originaire des zones montagneuses d'Europe centrale et méridionale. C'est un arbre abondant en France puisqu'il représente plus de 12 % de l'ensemble des conifères. Il est très répandu dans les Vosges, les Préalpes et le Jura, et un peu moins dans les Pyrénées et le Massif Central. Dans la zone du Fossé Rhéna, *Abies alba* est le conifère le plus abondant avec *Picea abies* (sapin argenté). Ils représentent chacun environ 13,5 % de l'ensemble des arbres présents sur la zone (Figure IV- 4).

Le sapin pectiné est un très grand arbre qui peut atteindre 50 m de haut et 2 m de diamètre à la base. Sa croissance est lente pendant les dix premières années puis s'accélère. Cette espèce peut vivre jusqu'à 500 ans. *Abies alba* est souvent utilisé dans les cas de reforestation, c'est un conifère très résistant qui est particulièrement tolérant à l'ombre (Robakowski *et al.*, 2002).

Malgré son abondance, *Abies alba* reste une espèce très peu étudiée. Une seule étude rapporte un taux d'émission de monoterpènes (Isidorov, 1992). Cependant, cette valeur n'est pas utilisable dans un inventaire des émissions biotiques puisque les émissions sont déterminées en fonction du poids de matière fraîche de la feuille tandis qu'il est d'usage de considérer des valeurs déterminées en fonction du poids de matière sèche de la feuille. Il n'existe donc, à notre connaissance, aucune valeur disponible des émissions de monoterpènes par *Abies alba*.

Les mesures sur *Abies alba* ont eu lieu sur le site du col du Donon du 25 au 30 mai 2003. Globalement, les conditions météorologiques ont été peu favorables aux émissions de COV biotiques. Elles ont été particulièrement mauvaises les 25 et 26 mai, les températures étaient faibles (moins de 18°C) et le ciel très couvert (PAR maximum proche de 300 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). De fines pluies, très fréquentes rendaient l'air particulièrement humide (humidité souvent proche de 100 %). Le 27 mai, la situation s'est améliorée, mais les conditions météorologiques n'ont été bonnes que les 28 et 29 mai. Le 30 mai, le ciel était très couvert, un orage a éclaté à 15h environ, mettant fin aux mesures.

3.1.1. Nature des COV émis

Les terpènes présents dans la cuvette et identifiés sont le limonène, l' α -pinène, le camphène et l'eucalyptol. Les 25 et 26 mai 2003, seuls les trois premiers ont été détectés et le limonène représente environ la moitié des émissions de *Abies alba*. Les 27, 28, 29 et 30 mai 2003, les quatre monoterpènes sont émis. Dans ce cas, le limonène représente environ 45 % des émissions, l' α -pinène, 18 % et le camphène et l'eucalyptol respectivement 24 et 13 % des émissions journalières totales (Figure IV- 5).

3.1.2. Dépendance des émissions au PAR et à la température

Les Figures IV- 6 a, b, c, d et e représentent l'évolution de la température foliaire, du PAR, et de la transpiration, ainsi que celle des taux d'émission pour les cinq jours de mesures. Notons que les températures foliaires sont des températures moyennes obtenues à partir de deux feuilles appartenant à la branche enfermée dans la cuvette instrumentée.

Les 25 et 26 mai, la température foliaire ne dépasse pas 18°C et le PAR est très faible. L'influence des paramètres micrométéorologiques sur les émissions est peu visible (Figures IV- 6a et b). Lorsque les conditions météorologiques s'améliorent le 27 mai, les courbes de température et d'émission semblent suivre une évolution similaire (Figure IV- 6c). Les 28, 29 et 30 mai, les conditions météorologiques sont optimales, les profils sont alors très similaires (Figures IV- 6d et e).

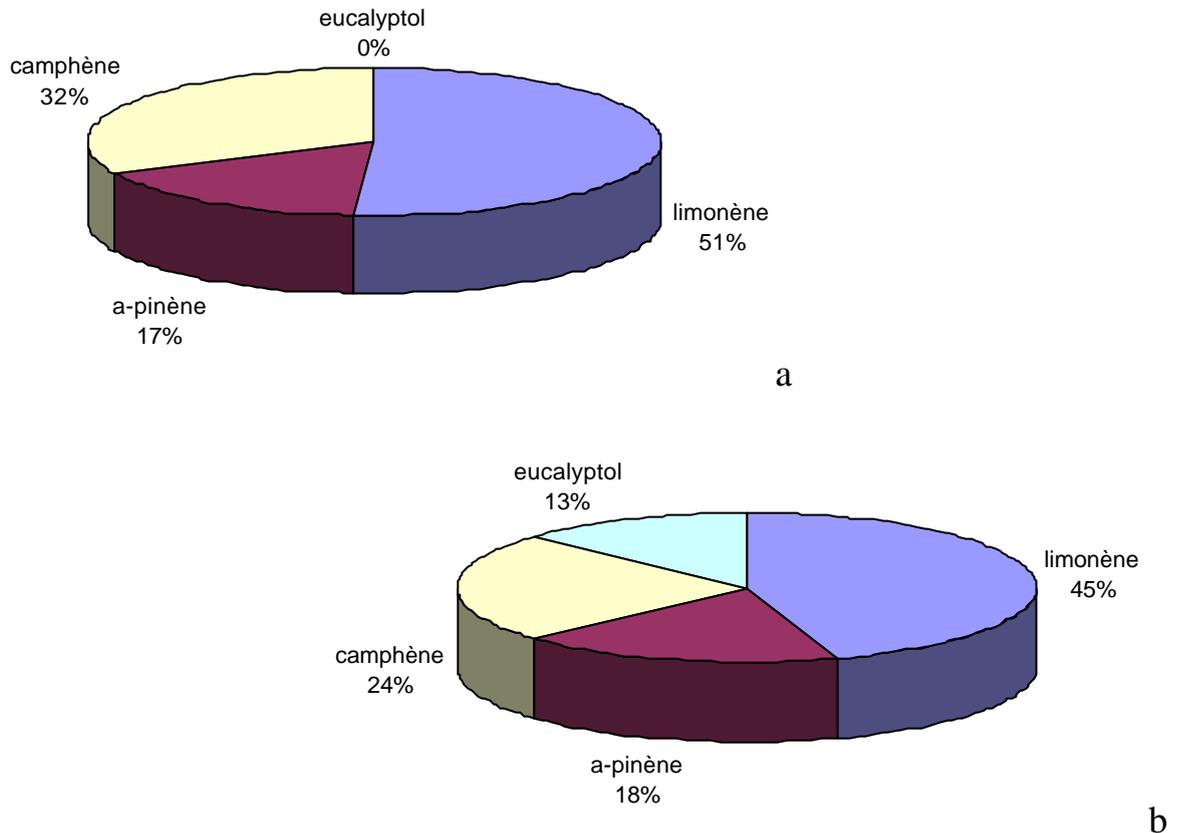


Figure IV- 5: Pourcentage des principaux composés émis par *Abies alba*, (a) les 25, 26, et (b) les 27, 28, 29 et 30 mai 2003

Le 27 mai, les pics d'ensoleillement correspondent à des pics d'émission, avec un léger décalage cependant. Les 28 et 29 mai, les profils de PAR et de taux d'émission sont bien corrélés. Les émissions monoterpéniques sont faibles mais non nulles pendant la nuit. Le 30 mai, les profils de taux d'émission et du PAR présentent des différences.

Il semble exister un lien entre les émissions de terpènes par *Abies alba* et la transpiration. Ce lien est particulièrement visible les 28 et 29 mai 2003 (Figure IV- 7). Les jours précédents, il paraît moins bien établi, probablement en raison des conditions météorologiques (Figures IV- 6a et b).

Les profils de transpiration sont dépendants des profils d'ouverture stomatale. Sur les deux jours présentant des conditions météorologiques optimales (28 et 29 mai), la bonne corrélation ($R^2 = 0,77$) obtenue entre les processus d'émission d'eau et de monoterpènes (Figure IV- 7) indique que les COV sont probablement émis à travers les stomates (Guenther *et al.*, 1991).

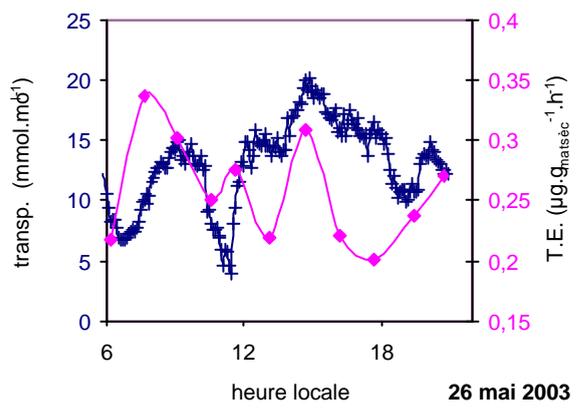
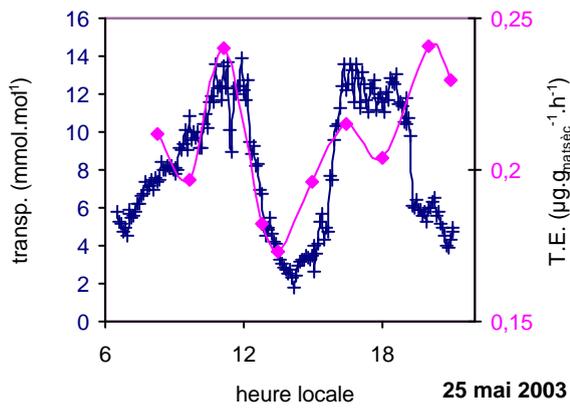
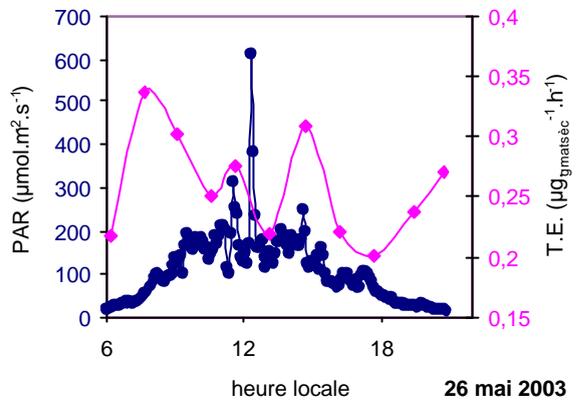
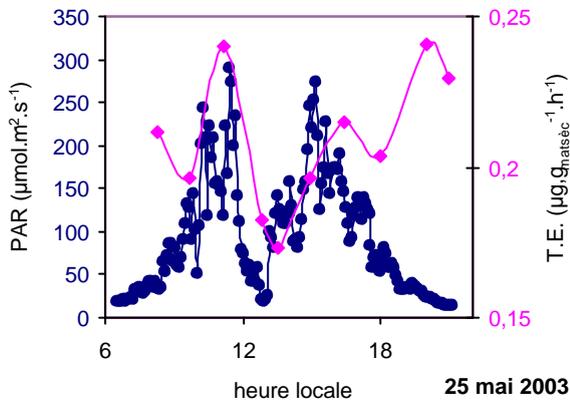
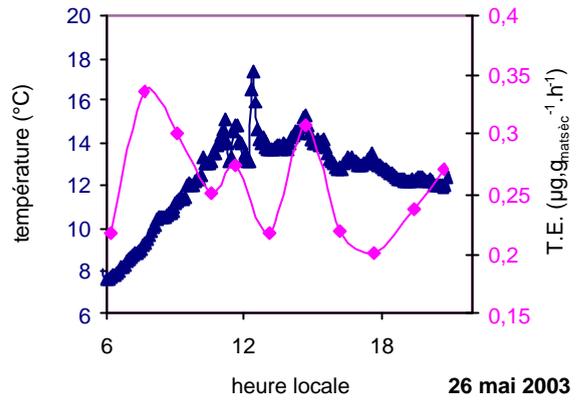
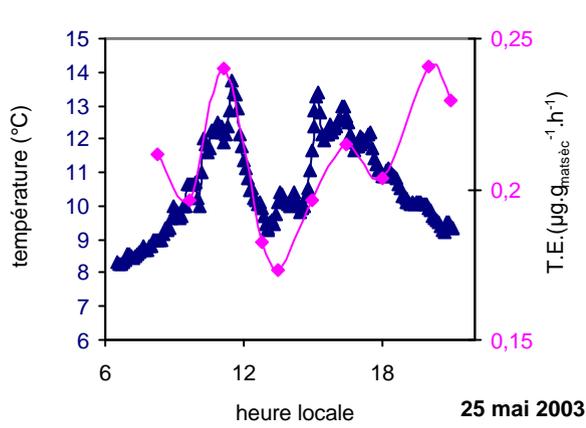


Figure IV- 6a

Figure IV- 6b

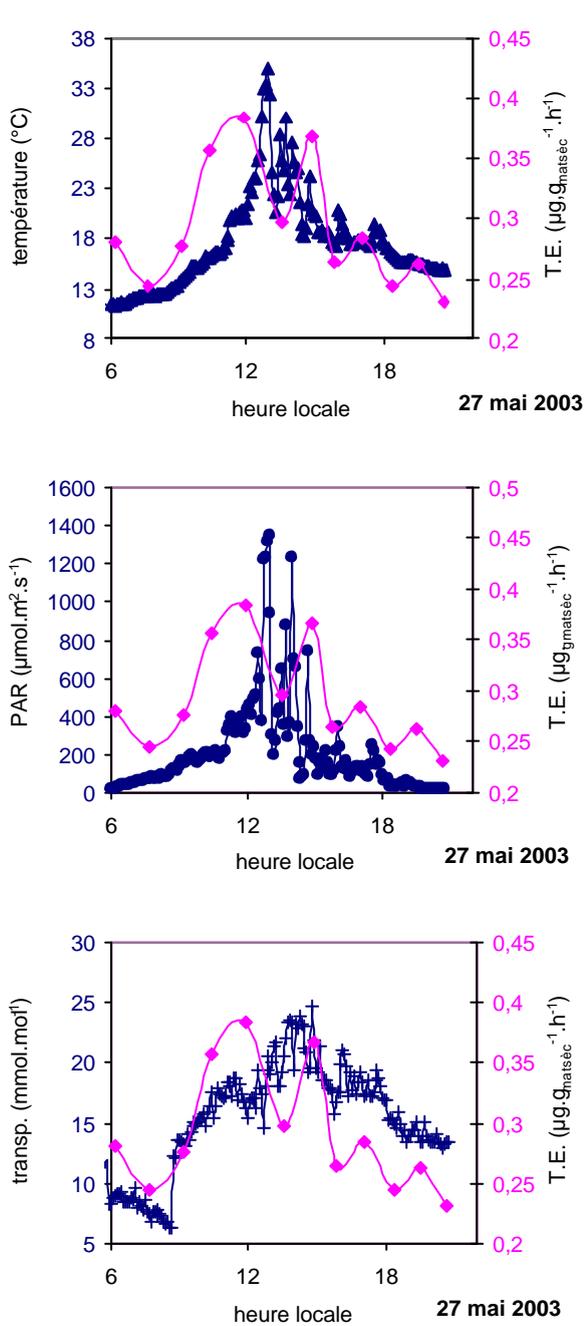


Figure IV- 6c

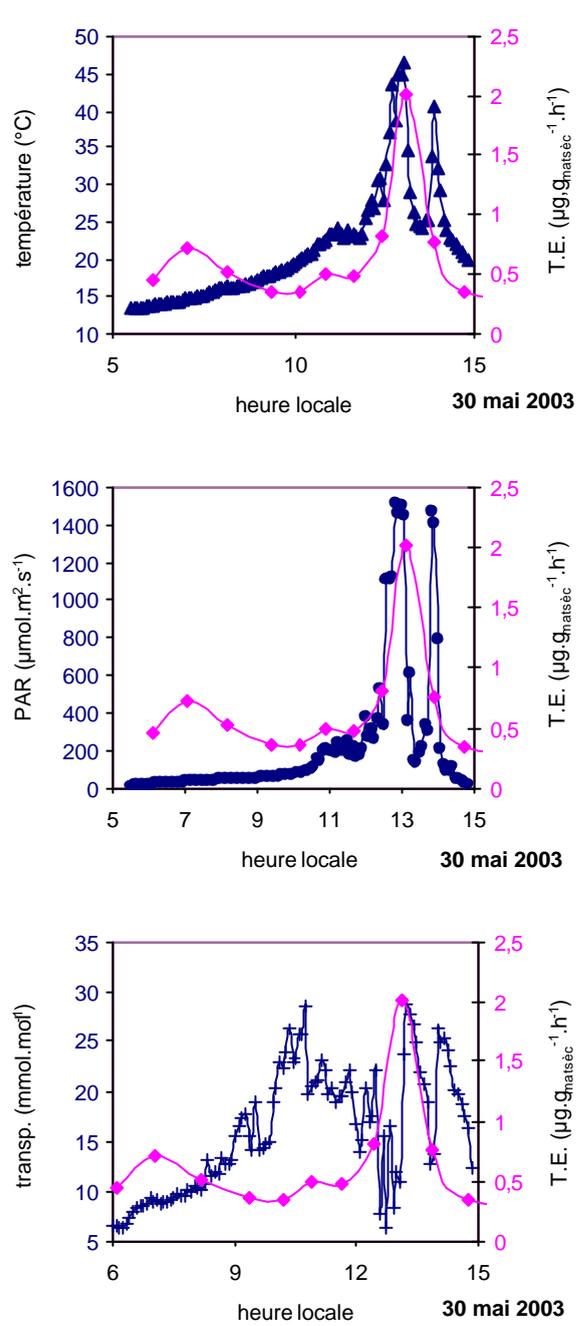


Figure IV- 6d

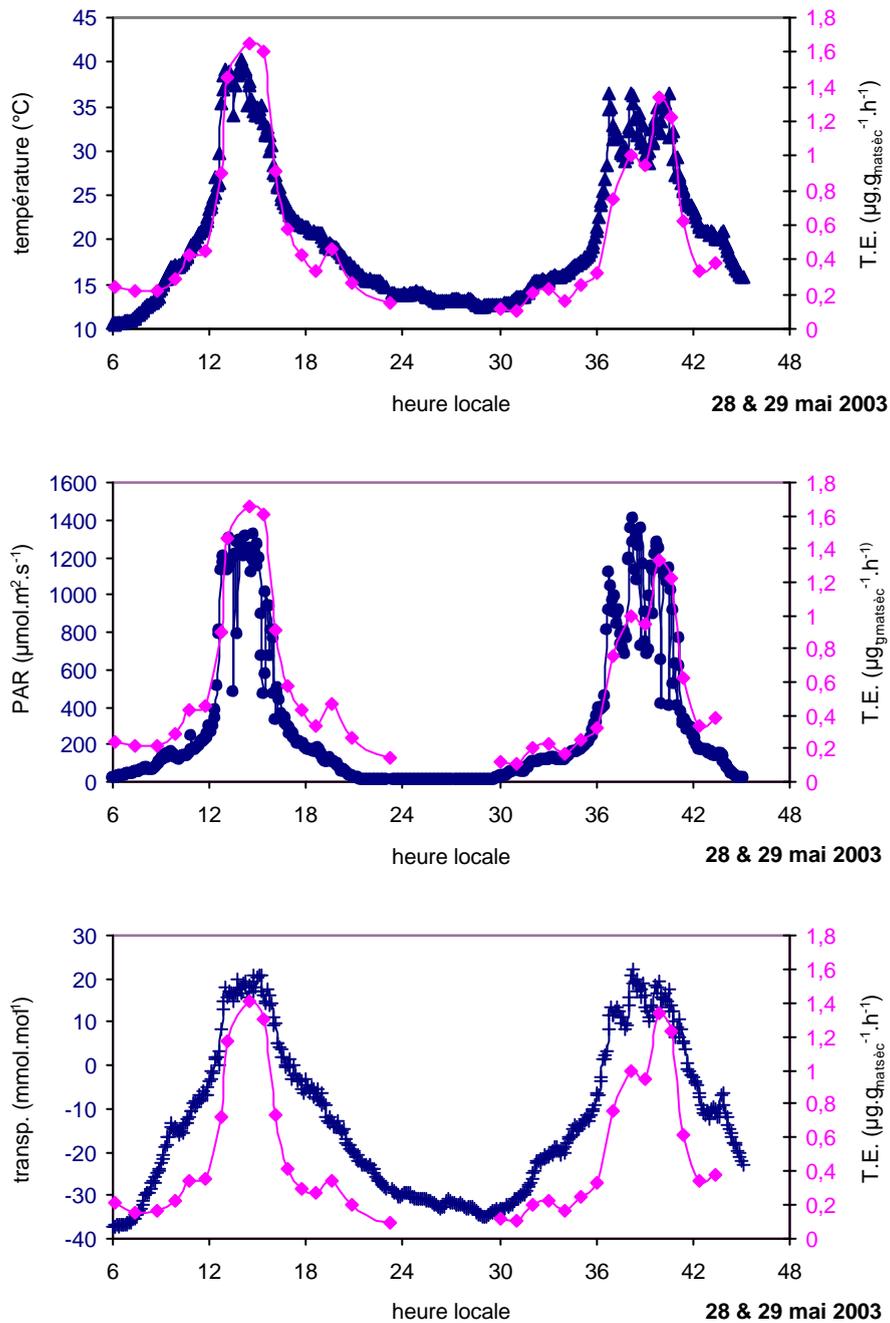


Figure IV- 6e

Figure IV- 6 : Superposition des profils de taux d'émission (?) avec la température foliaire (?), le PAR (?) et la transpiration (+) les 25 mai (a), 26 mai (b), 27 mai (c), 30 mai (d) et 28 et 29 mai 2003 (e).

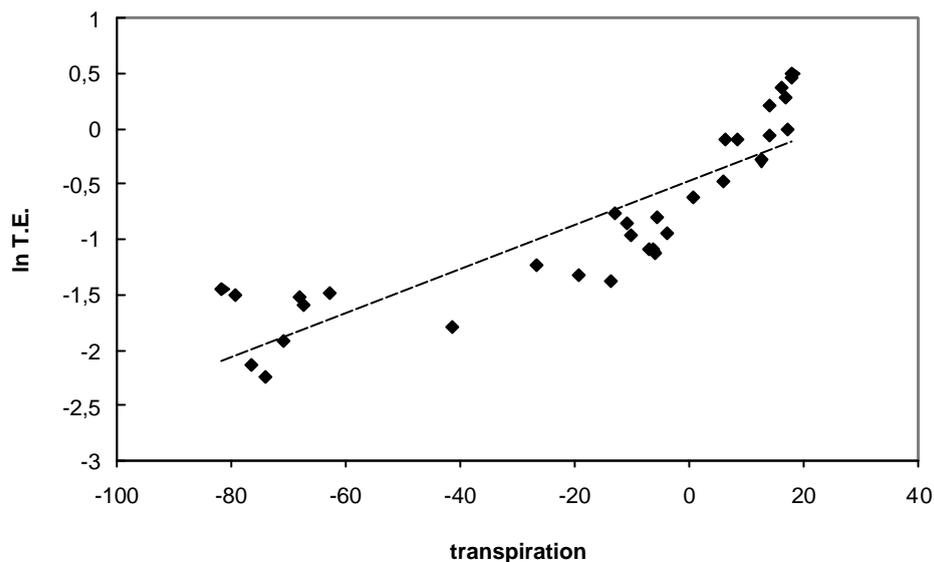


Figure IV-7 : Droite de régression linéaire entre le logarithme népérien du taux d'émission et la transpiration (mmol.mol^{-1}), les 28 et 29 mai 2003

3.1.3. Application des algorithmes

L' « algorithme de Tingey »

Abies alba émet majoritairement 4 monoterpènes : le limonène, l' α -pinène, le camphène et l'eucalyptol. Dans la majorité des cas, les émissions de monoterpènes sont dépendantes de la tension de vapeur saturante des composés émis qui elle-même augmente en fonction de la température foliaire. Ceci ramène à la formule développée par Tingey *et al.* (1980) : le logarithme népérien du taux d'émission croît linéairement avec la température foliaire. Pour chacun des quatre monoterpènes, la droite représentant l'influence de la température sur les émissions est représentée (Figure IV- 8).

Le Tableau IV- 2 regroupe les coefficients de corrélation, ainsi que les coefficients β , calculés pour chacun des monoterpènes à partir de l'algorithme de Tingey (EI- 1) : $\text{Ln } E = \text{Ln } E_s + \beta (T-303)$.

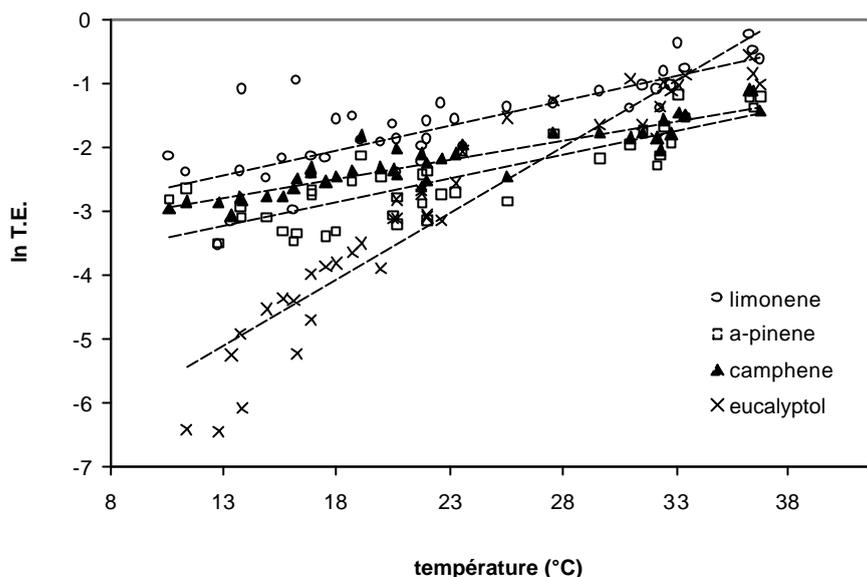


Figure IV- 8 : Droites de régression linéaire entre le logarithme népérien du taux d'émission ($\mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{mats}\ddot{\text{e}}\text{che}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) et la température foliaire ($^{\circ}\text{C}$), les 25, 26, 27, 28, 29 et 30 mai 2003.

Les quatre monoterpènes présentent un comportement différent vis-à-vis de la température foliaire. Les droites de régression linéaire obtenues avec le limonène, l' α -pinène et le camphène ont des allures très proches, leurs coefficients β sont du même ordre de grandeur : 0,06 ; 0,07 et 0,05 K^{-1} respectivement. Ces droites sont obtenues avec des coefficients de corrélation corrects : 0,67 ; 0,71 et 0,78 pour les trois monoterpènes (Tableau IV- 2). Le coefficient de corrélation obtenu dans le cas du limonène est plus faible, ce qui peut être dû aux deux points « aberrants » obtenus pour des températures faibles.

Tableau IV- 2 : Taux d'émission standard (E_s), coefficient b , coefficient de corrélation R^2 et nombre de points expérimentaux (Figure IV-8), dans le cas du limonène, de l' α -pinène, du camphène et de l'eucalyptol.

Monoterpènes	Algorithme de Tingey :			R^2	n
	$\text{Ln } E = \text{Ln } E_s + b (T-303)$				
	$\text{Ln } E_s$	E_s	$b (K^{-1})$		
		$(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{mat.}\ddot{\text{s}}\text{ec.}\text{h}^{-1})$			
Limonène	-1,16	0,32	0,06	0,67	62
α -pinène	-1,98	0,14	0,07	0,71	62
Camphène	-1,79	0,17	0,05	0,78	62
Eucalyptol	-1,49	0,23	0,22	0,87	51

L'eucalyptol présente un comportement différent des trois autres monoterpènes. Le coefficient β obtenu par corrélation entre le logarithme népérien du taux d'émission de l'eucalyptol et la température foliaire, diffère beaucoup de celui obtenu avec les autres monoterpènes. Sa valeur ($0,22 \text{ K}^{-1}$) est supérieure à la valeur moyenne rapportée par Guenther *et al.* (1993) ($0,09 \text{ K}^{-1}$). L'eucalyptol se distingue également par son comportement les jours de mauvais temps. En effet, les 25 et 26 mai, le limonène, le camphène et l' α -pinène sont émis en faible quantité tandis que l'eucalyptol n'est pas détecté.

Il semblerait que malgré la corrélation évidente entre les émissions d'eucalyptol et la température foliaire ($R^2=0,87$), d'autres facteurs interviennent dans le processus d'émission. Afin d'étudier l'influence du PAR sur les émissions des 4 monoterpènes, l'algorithme développé par Guenther *et al.* (1991, 1993) est appliqué : $I = I_s \cdot C_L \cdot C_T$ (EI- 2). L'influence de la température et du PAR sur les émissions est testée à travers les facteurs correctifs C_L et C_T .

L'« algorithme de Guenther »

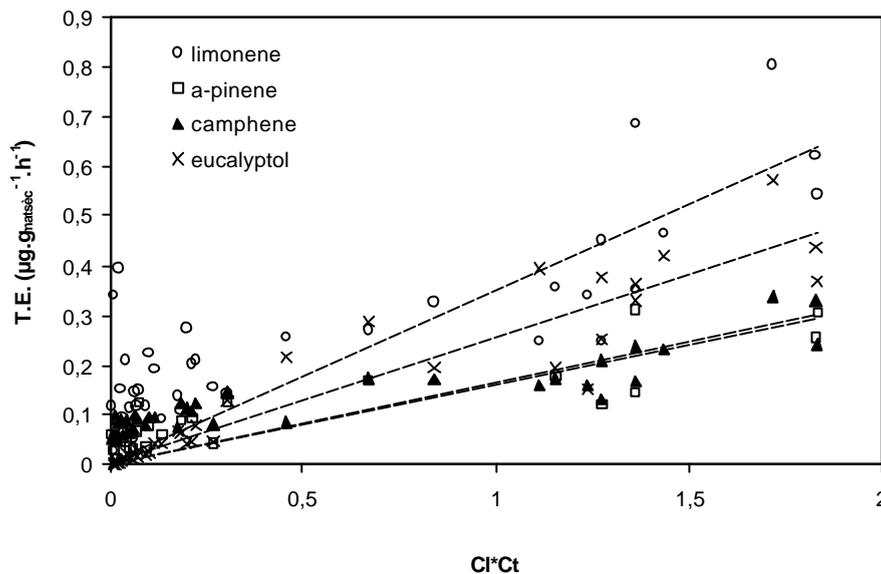


Figure IV- 9 : Droites de régression linéaire entre le produit $C_L \cdot C_T$ et les taux d'émission du limonène, de l' α -pinène, du camphène et de l'eucalyptol les 25, 26, 27, 28, 29 et 30 mai 2003.

Les droites de régression linéaire représentant les valeurs du taux d'émission en fonction du produit $C_L \cdot C_T$ sont tracées Figure IV- 9. L'influence de la luminosité sur les émissions de limonène, d' α -pinène et de camphène paraît faible. En effet, les coefficients de corrélation obtenus entre les taux d'émission de ces trois monoterpènes et le produit $C_L \cdot C_T$ sont plus faibles que ceux obtenus précédemment, respectivement 0,38 ; 0,50 et 0,14. En revanche, l'influence de la luminosité sur les émissions d'eucalyptol est bien établie : le coefficient de corrélation entre ces émissions et « $C_L \cdot C_T$ » atteint 0,89 (Tableau IV- 3).

Ces résultats montrent que les émissions de limonène, de camphène et d' α -pinène sont dépendantes principalement de la température foliaire tandis que les émissions d'eucalyptol sont influencées par la température foliaire et le PAR. Afin de confirmer cette hypothèse, les données expérimentales sont comparées qualitativement aux valeurs calculées à partir des deux algorithmes.

Tableau IV- 3 : Taux d'émission standard I_s calculés par l'algorithme de Guenther, coefficients de corrélation R^2 et nombre de points expérimentaux (n)

Monoterpenes	Algorithme de Guenther $I = I_s \cdot C_L \cdot C_T$	R^2	n
	I_s ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ mats\`eche} \cdot \text{h}^{-1}$)		
Limonène	0,36	0,38	62
α -pinène	0,16	0,50	62
Camphène	0,17	0,14	62
Eucalyptol	0,26	0,89	51

3.1.4. Discussion

Comparaison des profils d'émission expérimentaux et algorithmiques

Les valeurs des taux d'émission standard E_s et des coefficients β sont désormais connues dans le cas de *Abies alba* (Tableau IV- 3). Pour valider l'utilisation de l'algorithme de Tingey, nous comparons les taux d'émission expérimentaux avec les taux d'émission algorithmiques (Figure IV- 10).

Les résultats obtenus sont satisfaisants dans le cas du limonène. Mais l'algorithme de Tingey sous-estime légèrement les pics d'émission, les 28 et 30 mai (le 28 mai à 13h07, $T=36,7^\circ\text{C}$; le 28 mai à 14h25, $T=36,4^\circ\text{C}$ et le 30 mai à 13h09, $T=36,2^\circ\text{C}$). Il en est de même en ce qui concerne l' α -pinène et le camphène. L'algorithme de Tingey sous-estime les émissions de monoterpènes dans le cas de températures très élevées.

En ce qui concerne l'eucalyptol, la tendance s'inverse puisque lorsque la température dépasse 35°C , le modèle surestime largement les émissions d'eucalyptol. Le 28 mai, les valeurs calculées à partir de l'algorithme sont deux fois supérieures aux mesures de terrain.

Afin de déterminer l'influence du PAR sur les émissions de monoterpènes, nous comparons les taux d'émission obtenus sur le terrain avec les taux d'émission calculés à partir de l'algorithme de Guenther (Figure IV- 11).

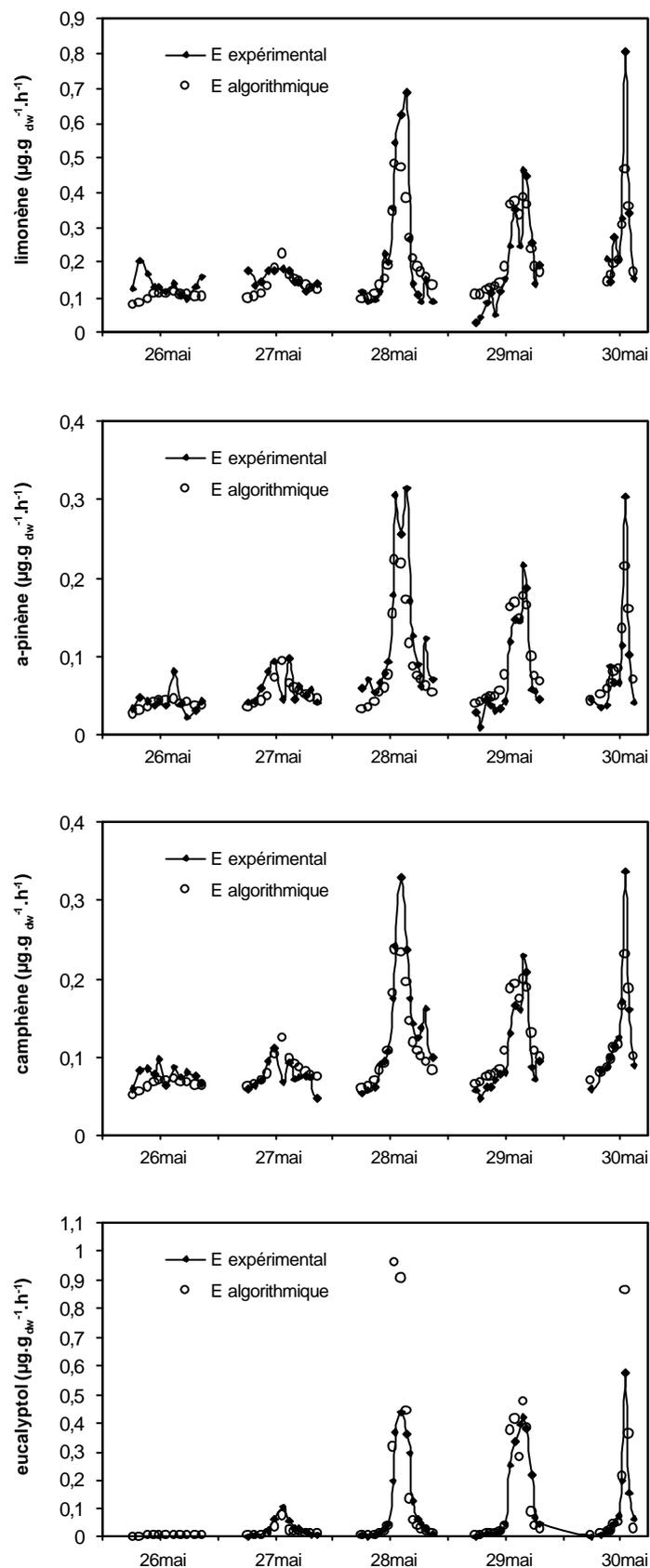


Figure IV-10 : Comparaison entre les taux d'émission algorithmiques calculés avec l'algorithme de Tingey et les taux d'émission expérimentaux des quatre monoterpènes émis par *Abies alba*, les 26, 27, 28, 29 et 30 mai 2003.

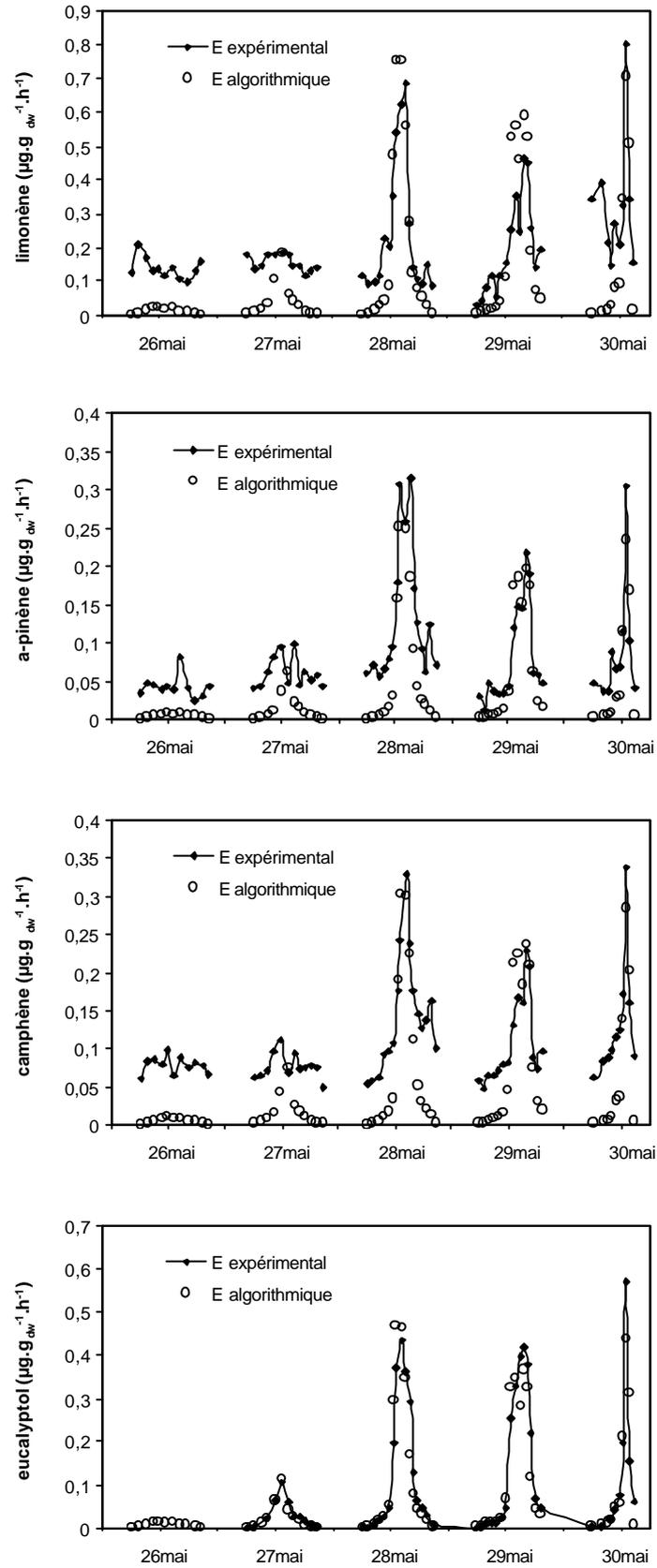


Figure IV-11 : Comparaison entre les taux d'émission algorithmiques calculés avec l'algorithme de Guenther et les taux d'émission expérimentaux des quatre monoterpènes émis par *Abies alba*, les 26, 27, 28, 29 et 30 mai 2003.

Dans le cas du limonène, du camphène et de l' α -pinène, les taux d'émission expérimentaux et calculés à partir de l'algorithme de Guenther présentent de nombreuses différences, en particulier pour les températures basses et moyennes. Le modèle sous-estime les taux d'émission dans ce cas. Ceci est particulièrement visible les 26 et 27 mai. Durant les trois autres jours, seuls les taux d'émission correspondant à des températures et à une luminosité élevées sont bien simulés par l'algorithme de Guenther. Dans le cas de l' α -pinène et du camphène, on observe le même phénomène qu'avec le limonène : le modèle sous-estime les valeurs de taux d'émission pour les températures inférieures à 25°C environ.

Dans le cas de l'eucalyptol, la simulation obtenue par le modèle de Guenther donne des résultats très satisfaisants. Les surestimations observées avec le modèle de Tingey sont évitées. Quelle que soit la gamme de température, les taux d'émission expérimentaux et les taux d'émission algorithmiques sont très bien corrélés.

Des observations similaires concernant le comportement de l'eucalyptol ont été faites par Staudt *et al.* (1997). En effet, ces auteurs ont observé que, dans le cas de *Pinus pinea* L., le limonène, le myrcène et l' α -pinène sont émis aussi bien le jour que la nuit tandis que l'eucalyptol n'est émis que le jour. Les auteurs en déduisent que l'algorithme développé pour l'isoprène (Guenther *et al.*, 1991 ; 1993) est plus approprié pour décrire les émissions d'eucalyptol.

Taux d'émission standards

Finalement, au regard des analyses présentées ci-dessus, l'algorithme de Tingey est utilisé pour calculer les taux d'émission standards du limonène, de l' α -pinène et du camphène. Pour ces trois monoterpènes, ce taux global est $E_s = 0,63 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, le coefficient β correspondant est proche de $0,06 \text{ K}^{-1}$. Ces valeurs sont établies avec un coefficient de corrélation (R^2) de l'ordre de 0,75. L'algorithme de Guenther est utilisé pour calculer le taux d'émission standard de l'eucalyptol, $I_s = 0,26 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, avec un coefficient de corrélation de 0,89 entre les valeurs expérimentales et simulées. Les taux d'émission calculés pour chacun de ces monoterpènes sont présentés dans le Tableau IV- 4.

Tableau IV- 4: Taux d'émission (T.E.) standards calculés avec l'algorithme de Tingey (*) et taux d'émission standard calculé avec l'algorithme de Guenther (**). Ces taux d'émission ont été calculés à partir des mesures du 26 au 30 mai 2003.

Monoterpènes	T.E. normalisé à 30°C*		T.E. normalisé à 30°C et 1000 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ **
	$E_s (\mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$b (\text{K}^{-1})$	$I_s (\mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$
Limonène	0,32	0,060	
Camphène	0,14	0,053	
α -pinène	0,17	0,072	
Eucalyptol			0,26

3.1.5. Conclusion

Les émissions de COV par *Abies alba* ont été étudiées à partir de la méthode des cuvettes. *Abies alba* est un émetteur de monoterpènes, nous n'avons pas détecté d'émission d'isoprène. Les principaux monoterpènes émis par *Abies alba* et détectés dans la cuvette sont le limonène, le camphène, l' α -pinène et l'eucalyptol. Ils présentent des caractéristiques différentes vis-à-vis des paramètres micrométéorologiques. Cette différence de comportement implique l'utilisation de deux algorithmes de modélisation des émissions. Les émissions de limonène, de camphène et d' α -pinène peuvent être décrites par l'algorithme de Tingey développé pour les émissions monoterpéniques. Dans le cas de l'eucalyptol, l'algorithme de Guenther, développé pour décrire les émissions d'isoprène est plus approprié.

Ainsi, pour le limonène, l' α -pinène et le camphène, le taux d'émission standard global, normalisé à une température de 30°C, est égal à $0,63 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Le coefficient β correspondant est proche de $0,06 \text{ K}^{-1}$. Le taux d'émission standard de l'eucalyptol, calculé pour une température de 30°C et un PAR de $1000 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, est égal à $0,26 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

Abies alba peut donc être classé dans la catégorie des faibles émetteurs de monoterpènes contrairement à ce qui avait été rapporté antérieurement (Isidorov, 1992). Le taux d'émission mesuré par cet auteur est cependant rapporté en fonction de la masse fraîche de la feuille. Or, cette unité n'est pas valable dans la démarche classique de calcul des facteurs d'émission. Les inventaires qui se sont appuyés sur cette valeur ont donc largement surestimé les émissions d'hydrocarbures par *Abies alba*.

3.2. ETUDE DE *FAGUS SYLVATICA*

Fagus sylvatica ou hêtre commun est le feuillu le plus abondant de la forêt française (plus de 11 %) après les chênes (25 %). C'est également un feuillu très répandu en Europe (Chalupa, 1996) et dans la région d'étude. Son domaine propre est l'Europe occidentale et centrale. Cette essence se développe dans les climats océaniques, tempérés et assez pluvieux. En France, il est abondant dans les plaines du nord et sur les montagnes des Vosges, du Jura, des Alpes et des Pyrénées.

Fagus sylvatica serait la principale espèce émettrice de la région Alsace. En effet, le hêtre est classé dans la catégorie des forts émetteurs de monoterpènes ($> 8 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) (Luchetta, 1999) et des faibles émetteurs d'isoprène ($< 0,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) (Steinbrecher *et al.*, 1993). Ce classement prend en considération, pour les monoterpènes, les résultats obtenus par Luchetta (1999) en Navarre – Espagne. Or, les autres résultats publiés dans la littérature (König *et al.*, 1995 ; Tollsten et Müller, 1996) rendent compte d'un taux d'émission monoterpénique beaucoup plus faible. La valeur mentionnée dans CORINAIR (1999) est, en effet, de $0,65 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{mat. sec}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

Les émissions de monoterpènes par *Fagus sylvatica* sont donc difficiles à extrapoler pour la France à partir de la bibliographie. Etant donné l'abondance de cette espèce en France et sur la zone d'étude (Figure IV- 12), il paraît important d'étudier de manière détaillée les émissions de *Fagus sylvatica*.

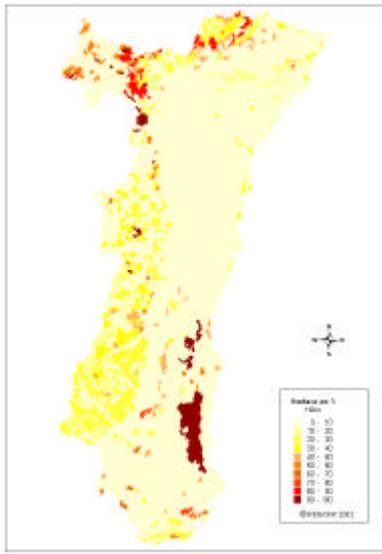


Figure IV- 12 : Répartition de *Fagus sylvatica* en Alsace (%) – Carte fournie par l'ASPA et réalisée à partir des données de l'IFN

3.2.1. Le site et la période des mesures

Fagus sylvatica a été étudié, comme *Abies alba*, sur le site du col du Donon (Figure IV-1). Les mesures ont été réalisées du 2 au 6 juin 2003 après une stabilisation d'environ 48 h de l'ensemble cuvette-branch. Aucune mesure n'a été effectuée le 4 juin, notre matériel ayant été endommagé par un violent orage qui a eu lieu le 3 juin en fin de journée.

Deux branches du même arbre ont été enfermées à l'intérieur de la cuvette à deux périodes différentes. La première branche, d'une masse foliaire sèche de 5 g a été étudiée les 2 et 3 juin 2003, et la seconde, d'une masse foliaire sèche de 5,5 g a été étudiée les 5 et 6 juin.

3.2.2. Conditions météorologiques

Les conditions météorologiques ont été bonnes avec un temps chaud mais orageux. Le 2 juin et le 3 juin, la température foliaire dépassait souvent 35°C. Un orage important a eu lieu le 3 juin à partir de 15 h. Les 5 et 6 juin, le temps était plus contrasté. La température foliaire dépassait rarement 30°C.

3.2.3. Nature des COV émis

Les COV émis par *Fagus sylvatica* et identifiés dans la cuvette sont le sabinène, l' α -pinène, le β -pinène et le limonène. Le principal COV émis est le sabinène puisqu'il représente plus de 90 % des émissions journalières de *Fagus sylvatica* (Figure IV- 13). Cette étude confirme celles de Kahl *et al.* (1999) et de Luchetta (1999). Selon ces auteurs, les émissions de sabinène représentent environ 95% des émissions monoterpéniques du hêtre. Nous n'avons pas détecté d'émission d'isoprène.

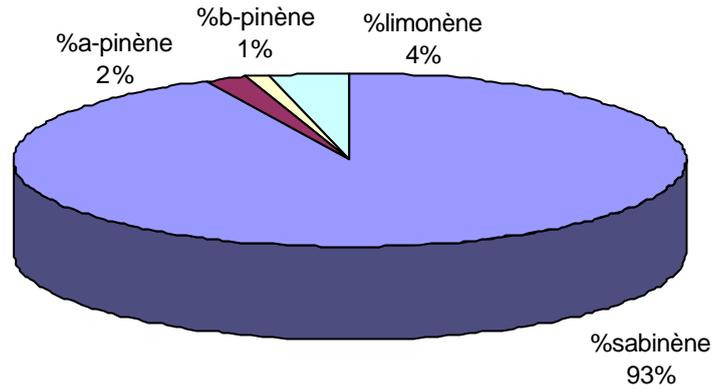


Figure IV- 13 : Proportion relative moyenne des principaux monoterpènes, le sabinène, le limonène, l'a-pinène et le b-pinène, émis par *Fagus sylvatica* les 2, 3, 5 et 6 juin 2003

3.2.4. Relation entre les taux d'émission et les paramètres micrométéorologiques

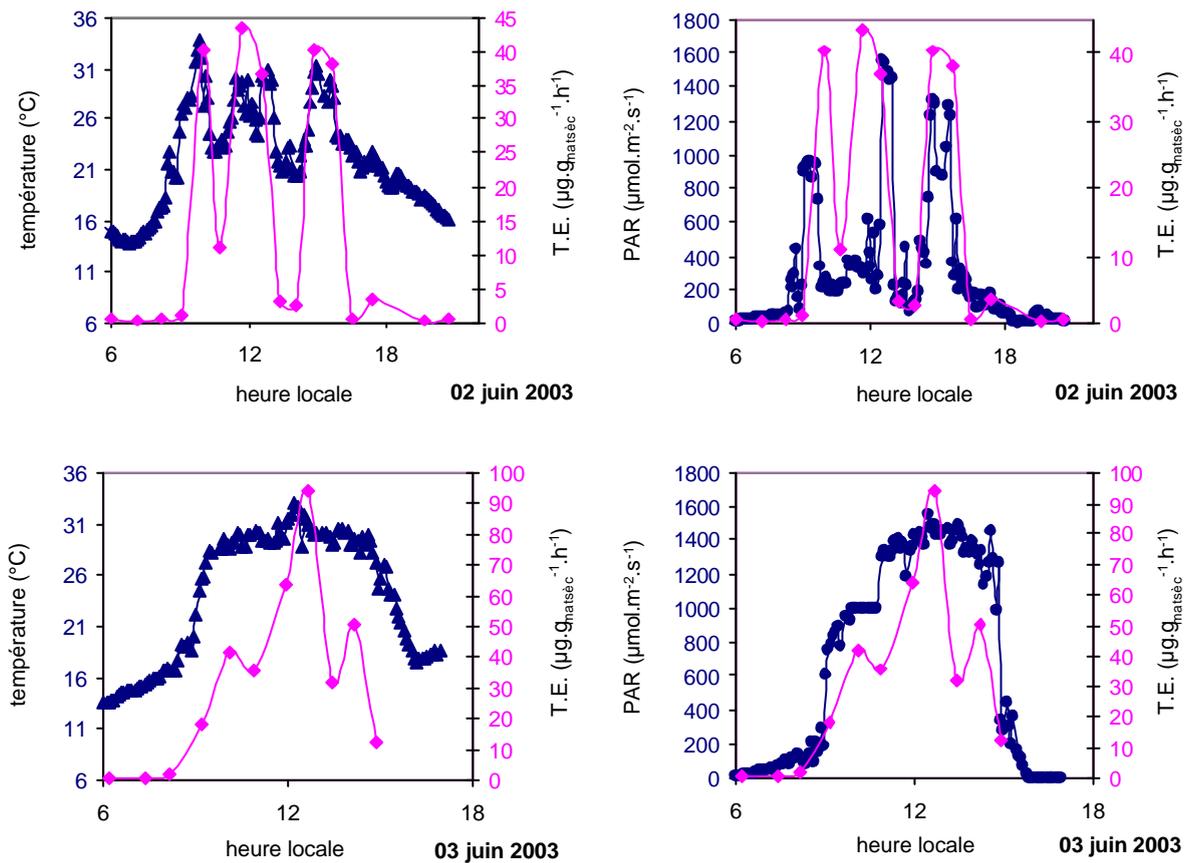


Figure IV- 14 : Superposition des profils de température foliaire (?) de PAR (?) et de taux d'émission de la branche 1(?), les 2 et 3 juin 2003

Les émissions de monoterpènes par *Fagus sylvatica* sont très importantes. Les taux d'émission dépassent couramment $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{mats}\text{sec}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ en milieu de journée, lorsque la température et l'ensoleillement sont maximum.

Les températures et le PAR suivent approximativement la même évolution durant les quatre jours de mesures, il est donc difficile de dissocier l'influence de ces deux paramètres sur les émissions monoterpéniques. Les Figures IV- 14 et IV- 15 montrent qu'il existe un lien évident entre ces paramètres micrométéorologiques et les émissions. Les maxima d'émission sont toujours associés à des pics de température et de PAR.

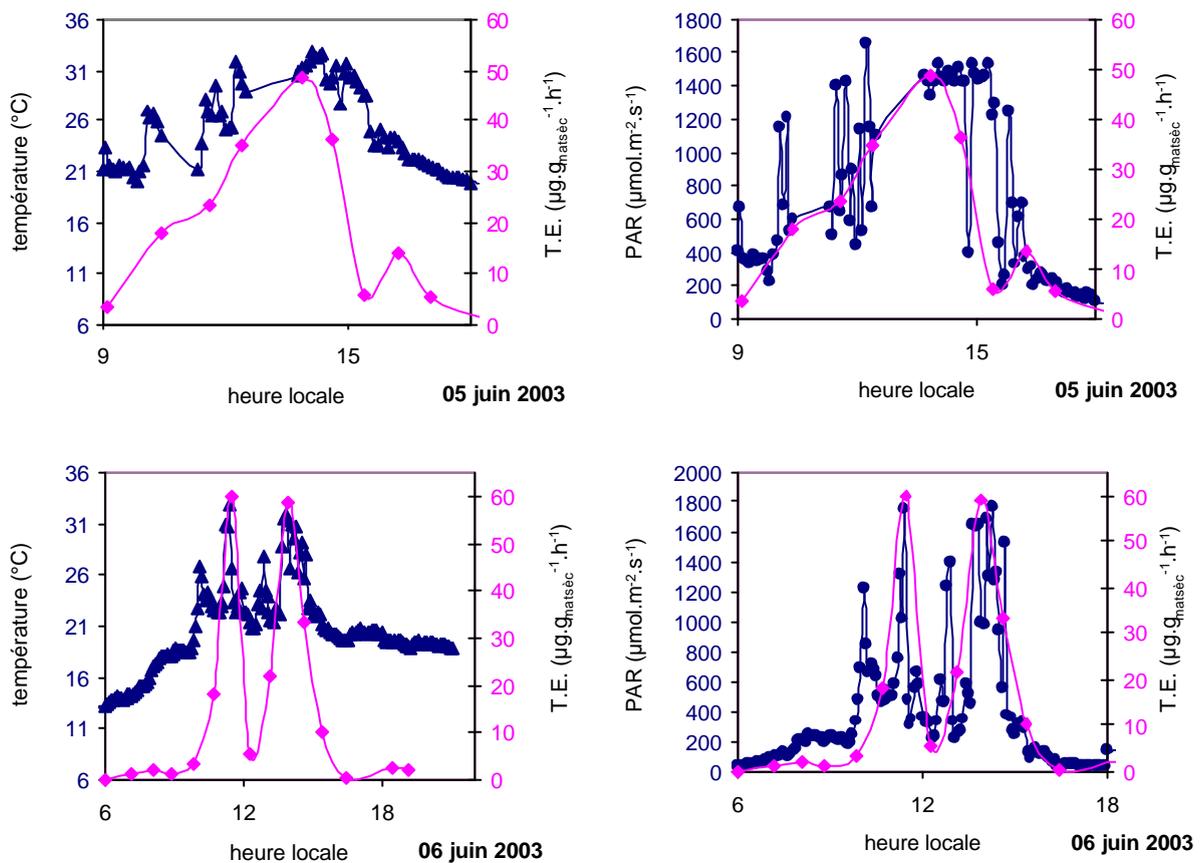


Figure IV- 15 : Superposition des profils de température foliaire (?) de PAR (?) et de taux d'émission de la branche 2 (?), les 5 et 6 juin 2003

3.2.5. Relation entre le taux d'émission et les paramètres physiologiques

Influence de l'assimilation de CO_2

Le coefficient de corrélation obtenu entre l'assimilation photosynthétique et le taux d'émission, durant la période de mesures ($R^2=0,76$), semble montrer qu'il existe un lien entre l'émission monoterpénique de *Fagus sylvatica* et l'assimilation de carbone (Figure IV- 16).

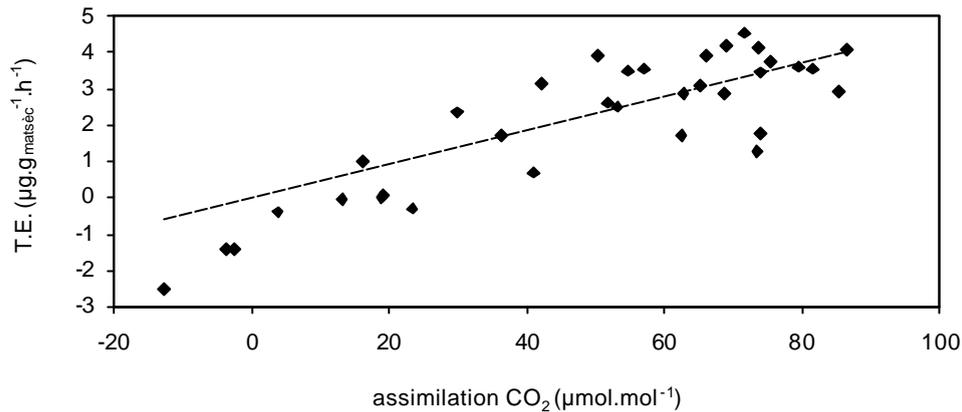


Figure IV- 16 : Droite de régression linéaire entre l'assimilation de CO₂ et le taux d'émission (échelle logarithmique), les 2, 3, 5, et 6 juin 2003.

L'assimilation de CO₂ rend compte de l'activité photosynthétique des feuilles de *Fagus sylvatica*. Cette assimilation photosynthétique est directement liée à l'intensité lumineuse reçue par les feuilles. Nous avons vu précédemment que les émissions monoterpéniques de *Fagus sylvatica* pourraient être liées à l'intensité lumineuse. La corrélation entre le taux d'émission de monoterpènes et l'assimilation photosynthétique pourrait confirmer cette dépendance.

Influence de la transpiration

Pour des raisons matérielles, l'humidité relative à l'intérieur et à l'extérieur de la cuvette n'a pu être mesurée que le 2 juin 2003. Il est difficile d'émettre des conclusions sur une seule journée de mesures. Les résultats ne seront donc pas présentés ici.

3.2.6. Application des algorithmes

Fagus sylvatica émet essentiellement quatre monoterpènes : le sabinène, le limonène, l'α- et le β-pinène. Le sabinène représente plus de 90% des émissions monoterpéniques. Nous étudierons donc les émissions de sabinène et les émissions des trois autres monoterpènes séparément.

L'« algorithme de Tingey »

L'algorithme de Tingey est utilisé dans le cas des émissions monoterpéniques, il décrit des émissions exclusivement dépendantes de la température foliaire. La droite de régression linéaire représentant les taux d'émission monoterpéniques en fonction de la température (Figure IV- 17) est obtenue avec un coefficient de corrélation très satisfaisant : $R^2=0,79$ (n=52) pour le sabinène et plus faible pour les autres monoterpènes (Tableau IV- 5). Dans le cas de l'α-, du β-pinène et du limonène, les concentrations mesurées à l'intérieur de la cuvette sont très faibles par rapport à celles du sabinène, ce qui a pu avoir un impact sur la détermination de la valeur des taux d'émission. Néanmoins, la dépendance des émissions monoterpéniques à la température foliaire semble bien établie. D'autres facteurs peuvent néanmoins régir les émissions de monoterpènes.

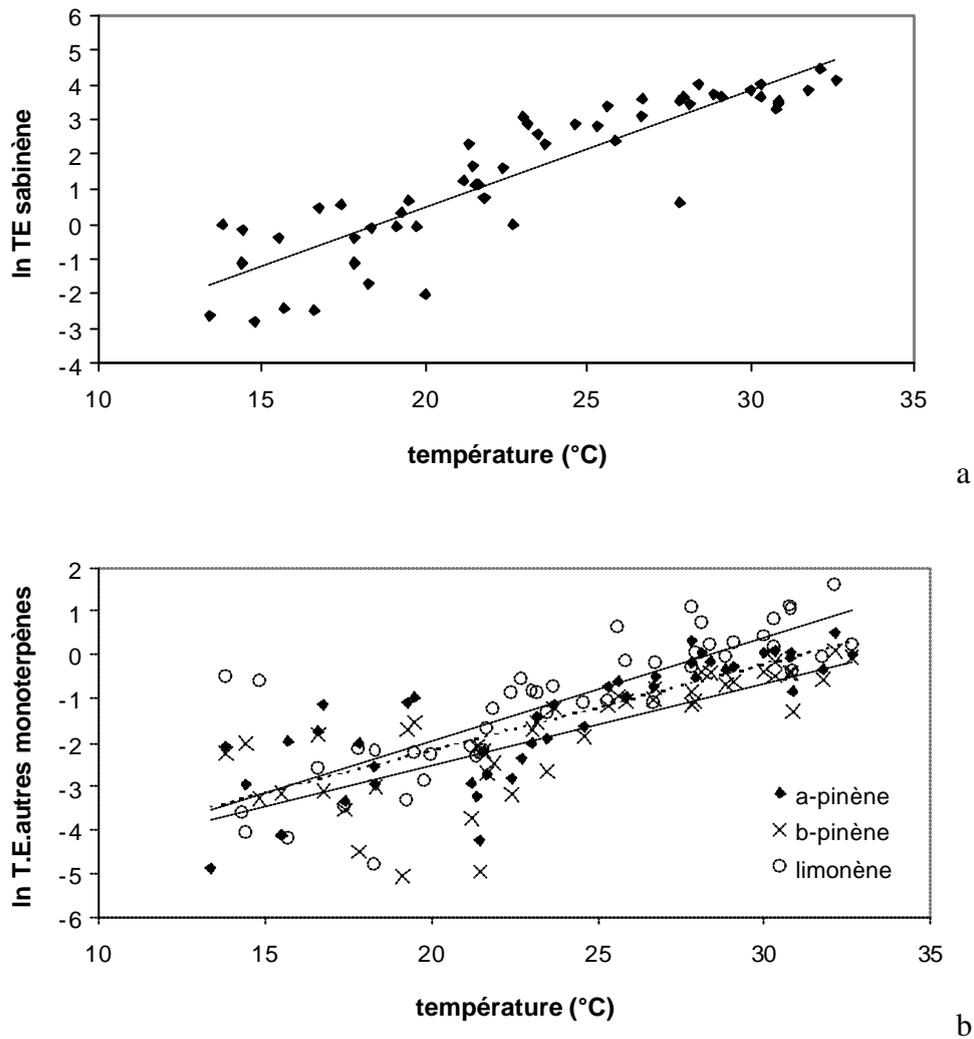


Figure IV- 17 : Droite de régression linéaire entre les taux d'émission monoterpéniques ($\mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) de *Fagus sylvatica* (échelle logarithmique) et la température foliaire (a) pour le sabinène et (b) pour les autres monoterpènes

Tableau IV- 5 : Taux d'émission standard (E_s), coefficient b , coefficient de corrélation R^2 et nombre de points expérimentaux pour le sabinène, l' α -pinène, le β -pinène et le limonène

Monoterpenes	Algorithme de Tingey			R^2	n^*
	$\ln E = \ln E_s + b (T-303)$				
	$\ln E_s$	$E_s (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{matsèche}}\text{h}^{-1})$	$b (K^{-1})$		
Sabinène	3,83	46,2	0,33	0,79	52
α -pinène	-0,20	0,81	0,20	0,64	46
β -pinène	-0,63	0,53	0,19	0,59	45
Limonène	0,39	1,48	0,24	0,67	48

*Lorsque le taux d'émission expérimental était égal à 0, le point a été supprimé.

A partir de l'algorithme de Tingey, le taux d'émission standard E_s peut être calculé. Concernant les émissions de sabinène, E_s , calculé pour une température standard de 30°C, est proche de 46,2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ et le coefficient β est égal à 0,33. Concernant les émissions globales des trois autres monoterpènes, ces valeurs sont respectivement 2,82 $\mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ et 0,23. Le Tableau IV- 5 regroupe les taux d'émission standards de chacun des monoterpènes, les coefficients β ainsi que les coefficients de corrélation avec lesquels ils ont été obtenus et le nombre de points qui ont permis de déterminer ces valeurs.

L'« algorithme de Guenther »

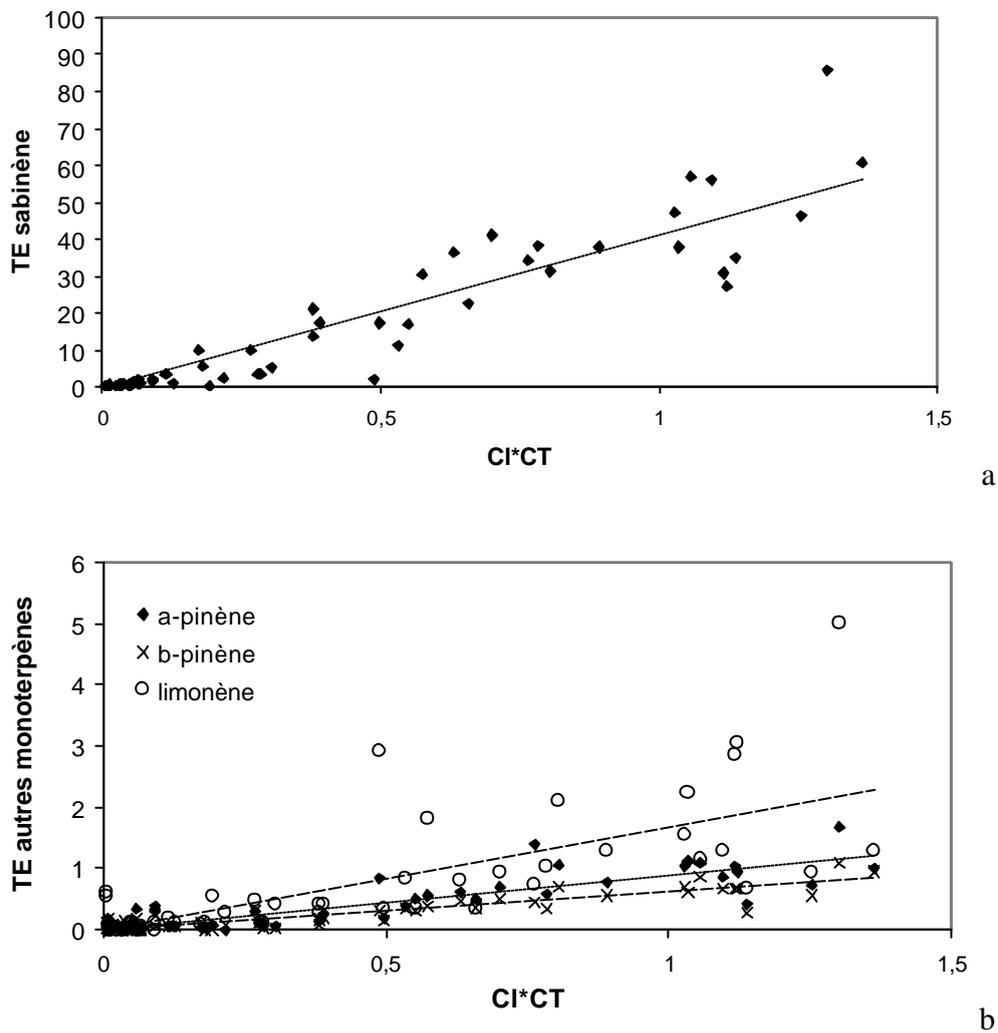


Figure IV- 18 : Droite de régression linéaire entre les taux d'émission monoterpénique ($\mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) de *Fagus sylvatica* et le produit C_L*C_T (a) pour le sabinène (b) pour les autres monoterpènes

Le PAR peut également jouer un rôle sur les émissions de certains monoterpènes. Dans ce cas, l'algorithme développé par Guenther *et al.* (1991, 1993) pour décrire les émissions isopréniques peut être utilisé. Afin de déterminer l'influence du PAR sur les émissions de monoterpènes, on rapporte les taux d'émission en fonction du produit $C_L * C_T$ (Figure IV- 18). Les coefficients C_L et C_T rendent compte respectivement de l'influence de la luminosité et de la température foliaire sur les émissions. La corrélation entre les émissions monoterpéniques et le produit $C_L * C_T$ est meilleure que la corrélation avec la température uniquement, pour l'ensemble des monoterpènes excepté le limonène. Ainsi, dans le cas du sabinène, la corrélation entre les valeurs simulées et mesurées passe de 0,79 à 0,85 respectivement avec les algorithmes de Tingey et de Guenther (Tableau IV- 5 et IV- 6). Dans le cas de l' α - et du β -pinène, les coefficients varient de 0,64 et 0,59 avec l'algorithme de Tingey à 0,75 et 0,84 avec celui de Guenther. Dans le cas du limonène, les taux d'émission simulés et mesurés sont mieux corrélés lorsque l'algorithme de Tingey est utilisé ($R^2 = 0,67$ contre 0,54 avec l'algorithme de Guenther).

Tableau IV- 6 : Taux d'émission standard I_s calculés par l'algorithme de Guenther, coefficients de corrélation R^2 et nombre de points expérimentaux (n)

Monoterpenes	Algorithme de Guenther	R^2	n
	$I = I_s (C_L * C_T)$		
	$I_s (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{matsèche}} \cdot \text{h}^{-1})$		
Sabinène	41,6	0,85	52
α -pinène	0,89	0,75	52
β -pinène	0,61	0,84	52
Limonène	1,69	0,54	52

Comme on peut le constater en comparant les Tableaux IV- 5 et IV- 6, le nombre de points qui a permis de déterminer les taux d'émission standards de l' α -pinène, du β -pinène et du limonène, varie d'un tableau à l'autre. En effet, dans le cas de la dépendance des émissions à la température, le taux d'émission standard est déduit du logarithme népérien des taux d'émission mesurés. Les valeurs égales à 0 ont donc été supprimées.

Pour vérifier que l'amélioration constatée avec l'algorithme de Guenther n'est pas due à la différence du nombre d'échantillons, les points supprimés pour calculer le taux d'émission standard par l'algorithme de Tingey ont été supprimés. Les coefficients de corrélations varient ainsi de 0,75 ; 0,84 et 0,54 respectivement pour l' α - et le β -pinène et le limonène à 0,73 ; 0,82 et 0,52. Les conclusions précédentes restent donc inchangées.

Le taux d'émission standard du sabinène, calculé avec l'algorithme de Guenther est égal à $41,6 \mu\text{g} \cdot \text{g}_{\text{matsèche}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Dans le cas des trois autres monoterpènes, il est égal à $3,2 \mu\text{g} \cdot \text{g}_{\text{matsèche}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

3.2.7. Discussion

Pour l'ensemble des monoterpènes, excepté le limonène, l'algorithme de Guenther semble mieux adapté que l'algorithme de Tingey pour décrire les émissions. Néanmoins, dans le cas du sabinène, les coefficients de corrélation sont proches : 0,79 et 0,85 obtenus respectivement avec les algorithmes de Guenther et de Tingey. Il est donc difficile de déterminer lequel des deux algorithmes est le mieux adapté pour décrire les émissions de sabinène par *Fagus sylvatica*. Une comparaison entre les valeurs expérimentales et les taux d'émission théoriques, calculés avec chacun des deux algorithmes est donc effectuée, afin de déterminer qualitativement l'algorithme le mieux adapté.

Les deux catégories d'algorithme permettent de calculer des taux d'émission très proches des taux d'émission expérimentaux (Figure IV- 19 et IV- 20). Cependant, dans le cas de températures foliaires élevées, l'algorithme de Tingey surestime les émissions de *Fagus sylvatica*, en particulier le 3 juin. De plus, certains taux d'émission élevés ne sont pas simulés avec cet algorithme. Ainsi, concernant le sabinène, le troisième pic des émissions, observé le 2 juin, qui atteint $40 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ est mal simulé par ce modèle ($20 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Le 6 juin, seuls les deux taux d'émission maximaux sont simulés, les taux intermédiaires (17 ; 21 et $30 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) ne sont pas reproduits par le modèle (maximum simulé proche de 10).

Même dans le cas du limonène, il semble que les simulations obtenues avec l'algorithme de Guenther sont de meilleure qualité que celles obtenues avec l'algorithme de Tingey. Ceci est particulièrement visible les 3 et 5 juin.

Globalement l'algorithme de Guenther permet de modéliser efficacement les taux d'émission, aussi bien les maxima que les points intermédiaires. Il semble que, sur la période observée, l'algorithme de Guenther permette d'obtenir des simulations de meilleure qualité que l'algorithme de Tingey. Néanmoins, les différences entre les simulations obtenues avec les deux algorithmes sont faibles.

D'après Schuh *et al.* (1997), les émissions de monoterpènes par *Fagus sylvatica* sont liées au processus de photosynthèse dépendant de la température et de la lumière. Cette conclusion rejoint celle de Luchetta (1999) qui utilise l'algorithme de Guenther pour simuler les émissions de monoterpènes par cette espèce forestière.

Il semble donc plus judicieux d'utiliser l'algorithme développé par Guenther pour simuler les émissions de monoterpènes par *Fagus sylvatica*. Le taux d'émission ainsi calculé pour l'ensemble des monoterpènes est de l'ordre de $45 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Cette valeur du taux d'émission permet de classer *Fagus sylvatica* dans la catégorie des forts émetteurs de monoterpènes.

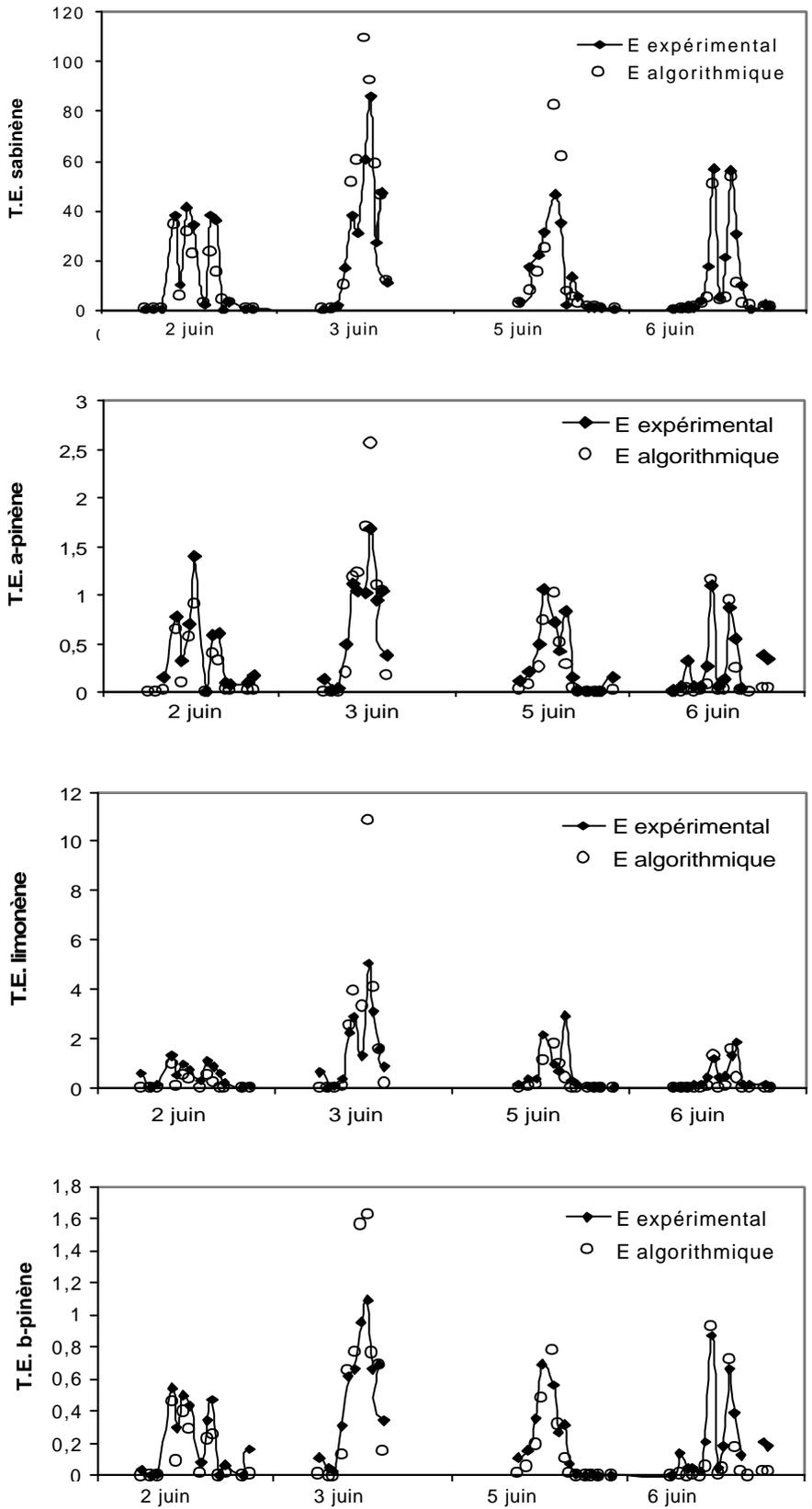


Figure IV- 19 : Superposition des taux d'émission de monoterpènes mesurés et calculés par l'algorithme de Tingey

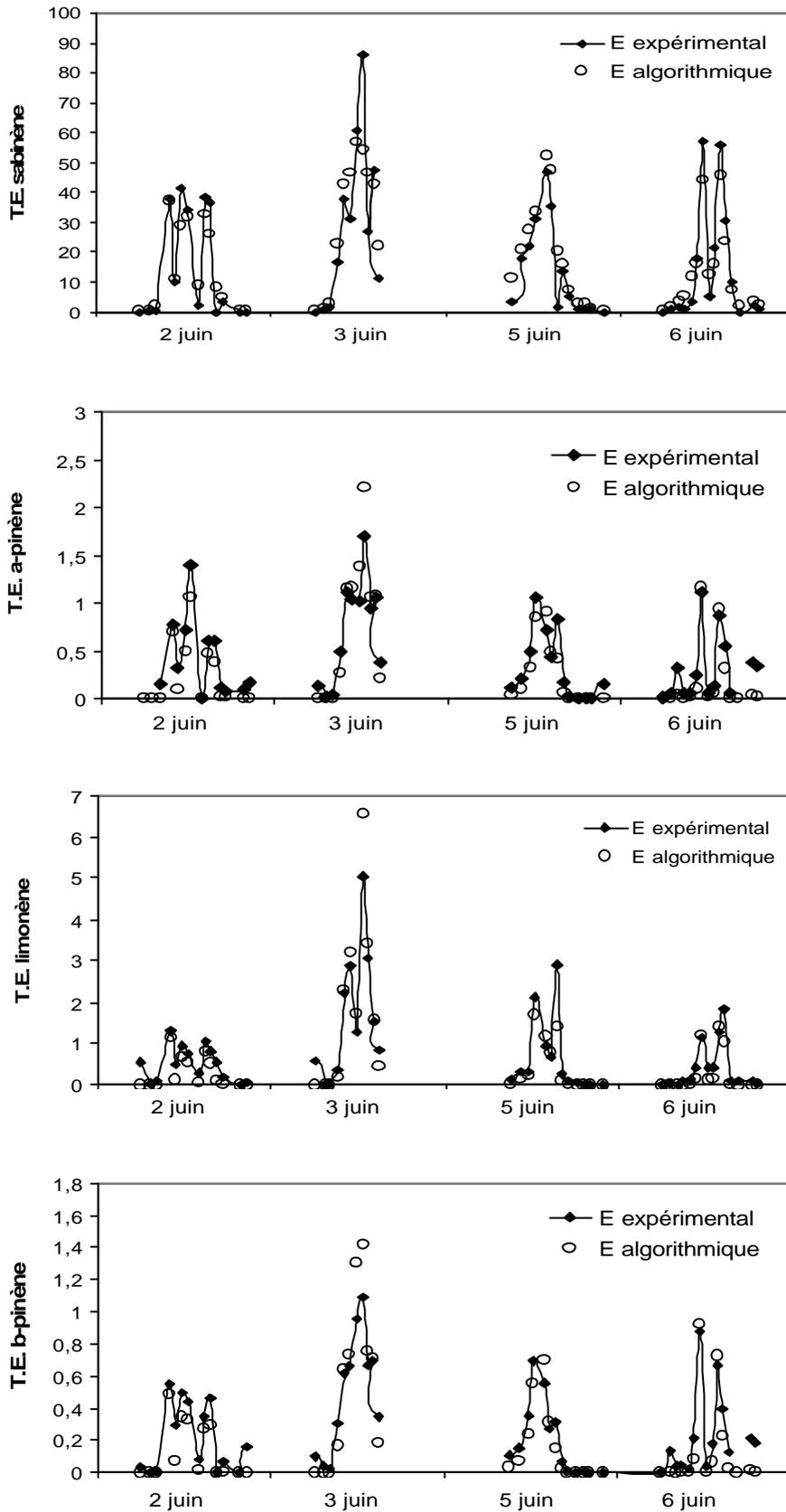


Figure IV-20 : Superposition des taux d'émission de monoterpènes mesurés et calculés par l'algorithme de Guenther

L'étude menée par Luchetta (1999) en Navarre (Espagne), rejoint notre étude puisque d'après cet auteur, *Fagus sylvatica* est un fort émetteur de sabinène ($I_s=22 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), monoterpène représentant plus de 95 % des émissions. Le rapport deux observé entre la valeur rapportée par Luchetta (1999) et la nôtre peut s'expliquer par les origines géographiques et les conditions climatiques différentes, la variabilité des émissions pour une espèce donnée et une pollution atmosphérique importante sur le site de Navarre.

Ces deux études donnent des résultats très différents de celle menée par König *et al.* (1995), le taux d'émission standard calculé par ces auteurs, pour une température foliaire de 30°C, étant de l'ordre de $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

3.2.8. Variabilité observée entre deux branches d'un même arbre

Deux branches du même hêtre ont été enfermées dans la cuvette à deux périodes différentes. La «branche1» a été étudiée les 2 et 3 juin 2003. La «branche2» a été étudiée les 5 et 6 juin 2003. La différence entre les émissions de ces deux branches a été évaluée pour l'ensemble des monoterpènes avec l'algorithme de Guenther. La Figure IV- 23 représente l'influence de la température et du PAR (à travers le produit $C_L \cdot C_T$) sur les émissions par les branches 1 et 2.

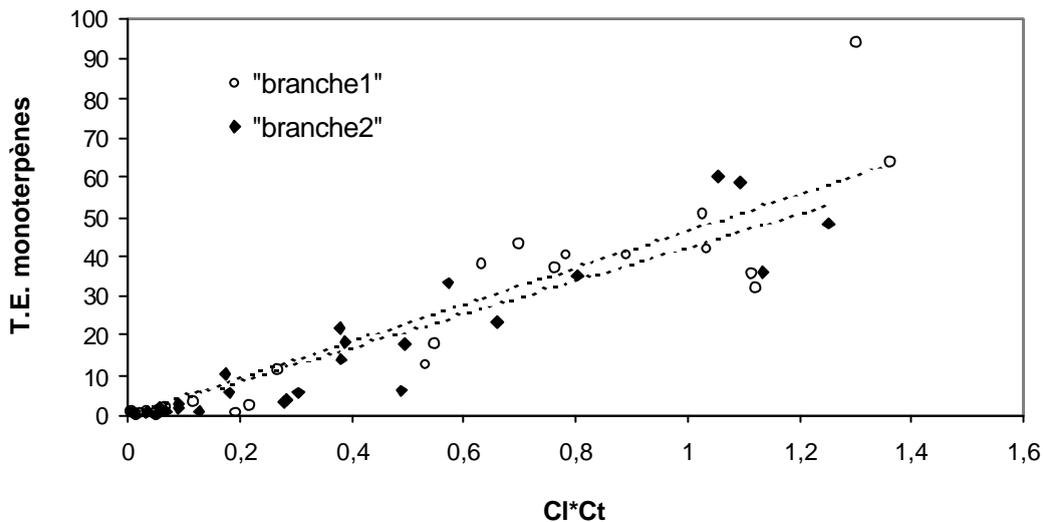


Figure IV- 21 : Points représentant le taux d'émission ($\mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) de monoterpènes en fonction du produit $C_L \cdot C_T$, dans le cas de la «branche1» (2 et 3 juin 2003) et de la «branche 2» (5 et 6 juin 2003)

La Figure IV- 23 montre que les deux branches ont quasiment le même comportement vis-à-vis de la température foliaire et de la luminosité. Le taux d'émission standard calculé à partir de la branche 1 est proche de $46 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{dw}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ($R^2 = 0,84$) tandis que celui calculé à partir de la branche 2 est de l'ordre de $42 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{dw}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ($R^2 = 0,87$). La différence est inférieure à 10 %.

3.2.9. Conclusion

L'ensemble des mesures de terrain que nous avons effectuées sur le hêtre montre que cette espèce est fortement émettrice de monoterpènes et d'un en particulier : le sabinène.

Jusqu'à présent, la valeur rapportée dans l'inventaire européen mis au point par Simpson *et al.* (1999) rendait compte d'un faible potentiel d'émission dans le cas du hêtre. Cette valeur s'appuyait sur l'étude menée par König *et al.* (1995) en Autriche.

Dans le cas de la France (cette étude), et de l'Espagne (Luchetta, 1999), le hêtre émet des quantités importantes de sabinène. Les potentiels d'émission rapportés dans ces deux études doivent être utilisés dans les inventaires français. En effet, étant donné l'abondance de cette espèce en France, ceci représente une somme importante d'hydrocarbures insaturés qui vont participer aux processus réactionnels se produisant dans la troposphère.

Pour l'ensemble de l'Europe, la prise en compte d'une moyenne entre les potentiels d'émission disponibles dans la littérature (König *et al.*, 1995 ; Luchetta, 1999 et cette étude) est certainement plus judicieuse. Ce potentiel permettrait de rendre compte des émissions du hêtre en Europe avec plus de réalisme. Cette moyenne, de l'ordre de $23 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ représente une augmentation importante des émissions par rapport au potentiel initialement présent dans l'inventaire européen ($3 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).

3.3. ETUDE DE PSEUDOTSUGA MENZIESII

Pseudotsuga menziesii ou *Pseudotsuga douglasii*, plus connu sous le nom de « douglas vert », est une des plus importantes essences de résineux importées des Etats-Unis. Grâce à sa croissance rapide, cette espèce est devenue l'une des principales essences de reboisement en France, où il représente environ 8 % des résineux. Il est abondant dans le Massif Central, les Vosges, la Normandie, la Bretagne et le Morvan. En Alsace, *Pseudotsuga menziesii* représente 4,2 % de la superficie forestière de cette région (Figure IV- 22).

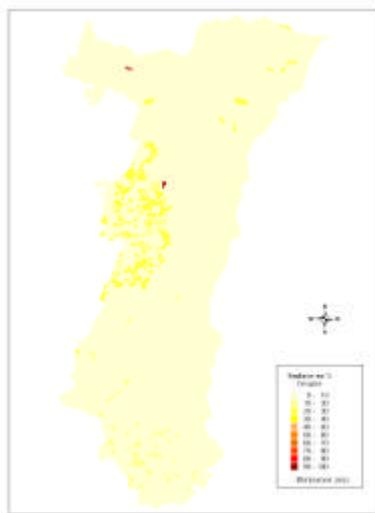


Figure IV- 22 : Répartition de *Pseudotsuga menziesii* en Alsace (%) – Carte fournie par l'ASPA et réalisée à partir des données de l'IFN

Les émissions biotiques de *Pseudotsuga menziesii* ont été étudiées aux Etats-Unis (Winer *et al.*, 1982 ; Lamb *et al.*, 1985 ; Benjamin et Winer, 1998 ; Pressley *et al.*, 2004). En Europe, deux études, l'une en Italie (Knöppel *et al.*, 1981) et l'autre aux Pays-Bas (Duizer, 1993) ont été réalisées. Ces études rendent compte de taux d'émission monoterpéniques très différents. Il est donc difficile d'attribuer un facteur d'émission pertinent pour les émissions de cette espèce en France.

D'autre part, parmi les espèces végétales présentes dans la région du Donon, *Pseudotsuga menziesii* est celle qui est, de par sa nature botanique, la plus susceptible d'émettre du MBO.

Une mise au point d'un protocole analytique pour le dosage de cette molécule a été initiée par C. Couret (2003) puis validée par Balawander (2004) au sein de l'équipe Chimie Energie et Environnement de l'ENSIACET (Toulouse). En l'absence de protocole fiable d'échantillonnage du MBO au moment de l'étude, nous n'avons pas détecté d'émission de ce composé.

3.3.1. Le site et la période des mesures

Les mesures effectuées sur *Pseudotsuga menziesii* ont eu lieu dans la forêt du « Petit Wishes » située dans la vallée à environ 20 km du col du Donon. Il y a une trentaine d'années, une importante population de Douglas (*Pseudotsuga menziesii*) a permis la reforestation d'une partie de cette vallée. L'arbre étudié est âgé d'environ 28 ans et mesure 15 m de haut. L'étude de *Pseudotsuga menziesii* s'est déroulée du 10 au 12 juin après 48 h de stabilisation de l'ensemble cuvette/branche.

3.3.2. Conditions météorologiques

Durant les trois jours d'étude, les conditions météorologiques furent très bonnes. Ainsi, la température foliaire a dépassé 40°C en début d'après-midi les 10 et 12 juin. La branche était au soleil pendant toute la matinée et majoritairement à l'ombre à partir de 16 h.

3.3.3. Nature des COV émis

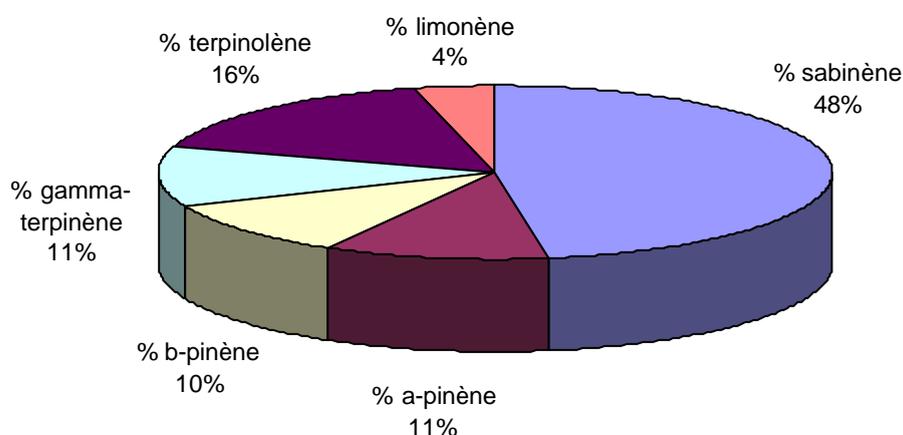


Figure IV- 23 : Pourcentage des principaux monoterpènes émis par *Pseudotsuga menziesii*, les 10, 11 et 12 juin 2003

Les terpènes présents dans la cuvette et identifiés sont : le sabinène, l' α -pinène, le β -pinène, le γ -terpinène, le terpinolène et le limonène. Le sabinène est le composé émis en plus grande quantité (Figure IV- 23). Etant donné l'importance de ces émissions, il sera étudié séparément. L' α -terpinène et le myrcène ont également été détectés dans des proportions moindres. Aucune émission de MBO n'a été détectée durant la période de mesures. Les pourcentages d'émission des monoterpènes émis durant la période d'étude sont représentés sur la Figure IV- 23.

A titre de comparaison, Duizer (1993) a étudié les émissions de *Pseudotsuga menziesii* aux Pays-Bas, les principaux monoterpènes mesurés sont l' α -pinène, le β -pinène, le Δ^3 -carène et le limonène. Cette étude est en accord avec nos mesures concernant la présence d' α -pinène, de β -pinène et de limonène mais diffère quant à l'abondance de ces monoterpènes. De plus, le sabinène, principal monoterpène mesuré lors de notre étude, n'a pas été détecté par Duizer (1993). Une étude plus récente, réalisée par Chen *et al.* (2002) rend compte des monoterpènes suivants : α -pinène, camphène, β -pinène, myrcène, limonène et terpinolène. Selon Pressley *et al.* (2004), l' α -pinène est le principal monoterpène émis par le douglas, suivi par le β -pinène et le limonène.

3.3.4. Dépendance des émissions au PAR et à la température

La Figure IV- 24 représente la superposition de la température foliaire et des taux d'émission les 10, 11 et 12 juin 2003 et la superposition des taux d'émission et du PAR durant la même période.

Le profil des taux d'émission du sabinène suit les mêmes variations que celui relatif aux autres monoterpènes. L'ensemble des monoterpènes semble donc suivre la même voie d'émission. Par la suite, les monoterpènes seront regroupés en une seule classe.

Les profils de température foliaire et des émissions monoterpéniques du douglas présentent les mêmes évolutions (Figure 24a). Le 10 juin par exemple, la température chute de 10°C entre 13 et 14h, dans le même temps le PAR passe de 1400 à 300 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et le taux d'émission diminue de moitié.

Le 11 juin, le profil de taux d'émission ressemble plus au profil de température foliaire qu'au profil de PAR, qui chute brusquement vers 14h. Cette diminution du PAR se répercute peu sur les émissions de monoterpènes. Le 12 juin, le profil de taux d'émission semble suivre les évolutions de la température foliaire et du PAR.

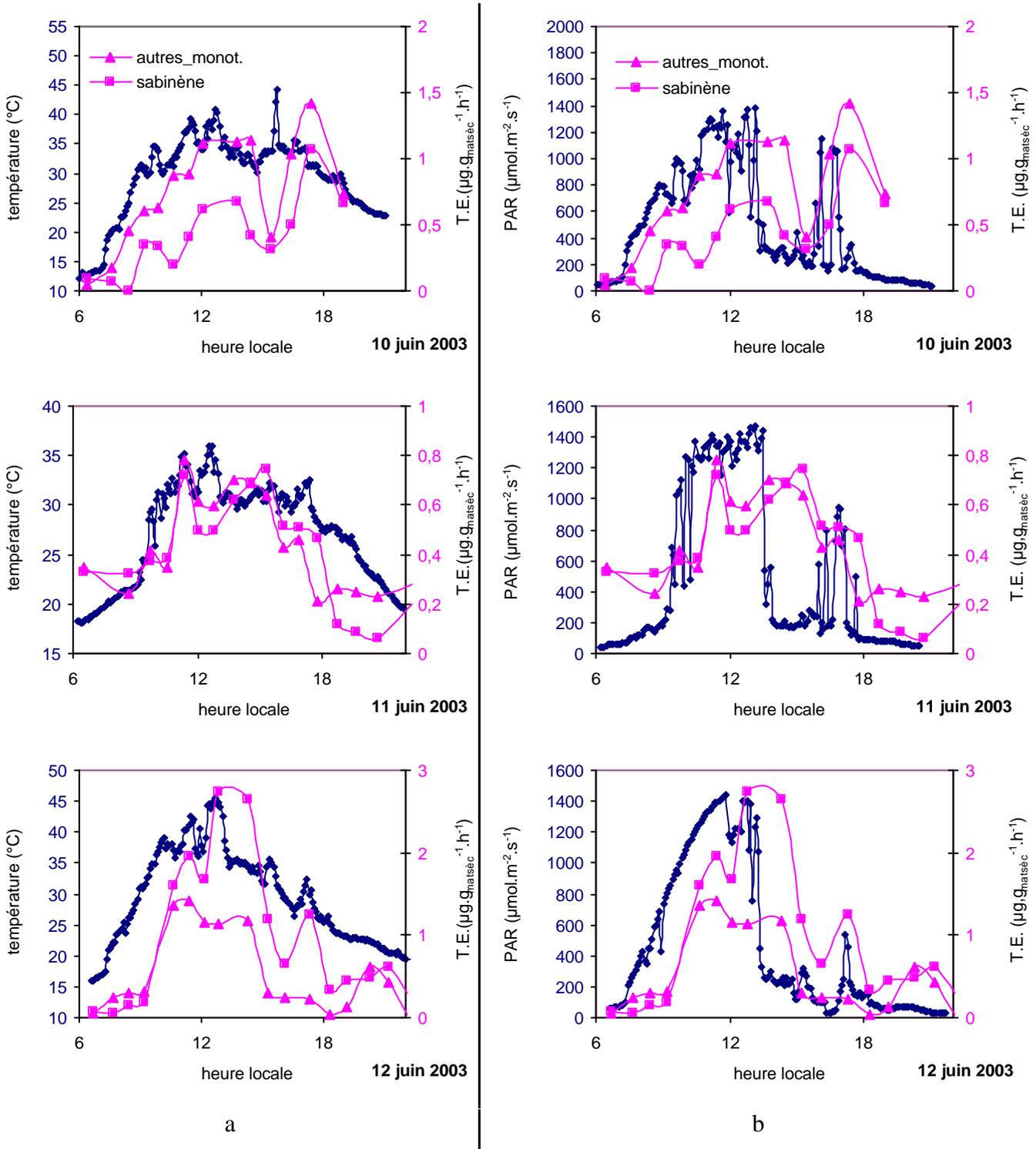


Figure IV-24 : Superposition des profils de taux d'émission du sabinène (□) et des autres monoterpènes (△) avec (a) la température foliaire (◆) et (b) le PAR (●) les 10, 11 et 12 juin

3.3.5. Application des algorithmes

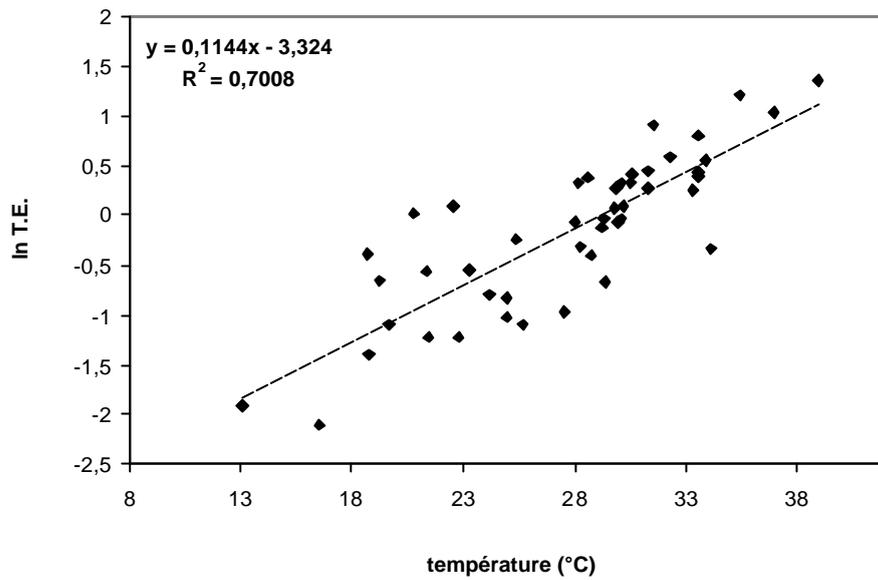
L'« algorithme de Tingey »

La droite de régression linéaire représentant les taux d'émission de *Pseudotsuga menziesii* en fonction de la température foliaire, présente un coefficient de corrélation satisfaisant $R^2=0,7$ (Figure IV- 25a). Néanmoins, les conditions particulières de l'étude de cette espèce ont certainement un impact significatif sur la corrélation entre les facteurs micrométéorologiques et les émissions. En effet, à partir de 16 h, l'ombre portée par les branches supérieures sur la branche étudiée est responsable d'un fréquent décalage entre les températures et le PAR mesurés et reçus effectivement par la branche. Afin de vérifier l'influence de la température, seuls les taux d'émission mesurés avant 16 h sont pris en compte (Figure IV- 25b). Dans ce cas, les émissions de monoterpènes par *Pseudotsuga menziesii* présentent une très bonne corrélation avec la température foliaire ($R^2 = 0,82$).

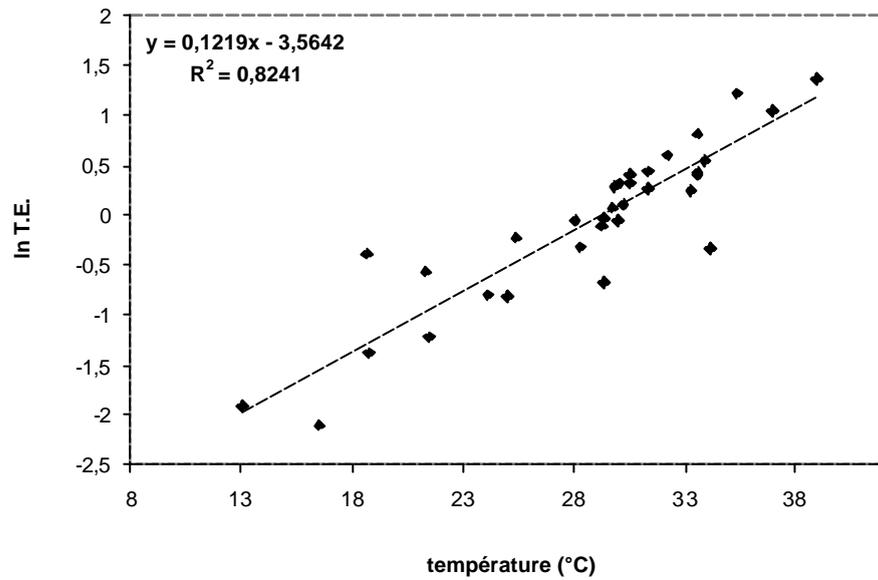
L'« algorithme de Guenther »

Dans le cas de l'étude de l'influence de la luminosité sur les émissions de *Pseudotsuga menziesii*, la démarche est la même que dans le cas de la température foliaire. Les valeurs correspondant à des PAR inférieurs à $100 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ sont supprimées car, dans les cas de PAR faibles, l'incertitude associée à l'utilisation de l'algorithme de Guenther est très élevée. Le coefficient de corrélation obtenu sur l'ensemble des journées est meilleur dans le cas d'une dépendance des émissions à la température et au PAR (algorithme de Guenther) ($R^2=0,75$) que dans le cas d'une dépendance à la température uniquement ($R^2=0,70$). Lorsque seules les valeurs obtenues avant 16h sont prises en compte, le coefficient de corrélation est de 0,79 ; soit du même ordre de grandeur que celui obtenu avec l'algorithme de Tingey ($R^2=0,82$).

Il est difficile de conclure, à partir de ces droites, sur l'influence des conditions météorologiques sur les émissions monoterpéniques de *Pseudotsuga menziesii*. Une comparaison entre les taux d'émission expérimentaux et calculés à partir de ces algorithmes est nécessaire.



a



b

Figure IV- 25 : Droites de régression linéaire entre le taux d'émission (échelle logarithmique) et la température foliaire – La figure (a) prend en compte l'ensemble des points d'une journée (n=46) – La figure (b) prend en compte uniquement les points obtenus avant 16h (n=32) – Les 10, 11 et 12 juin 2003

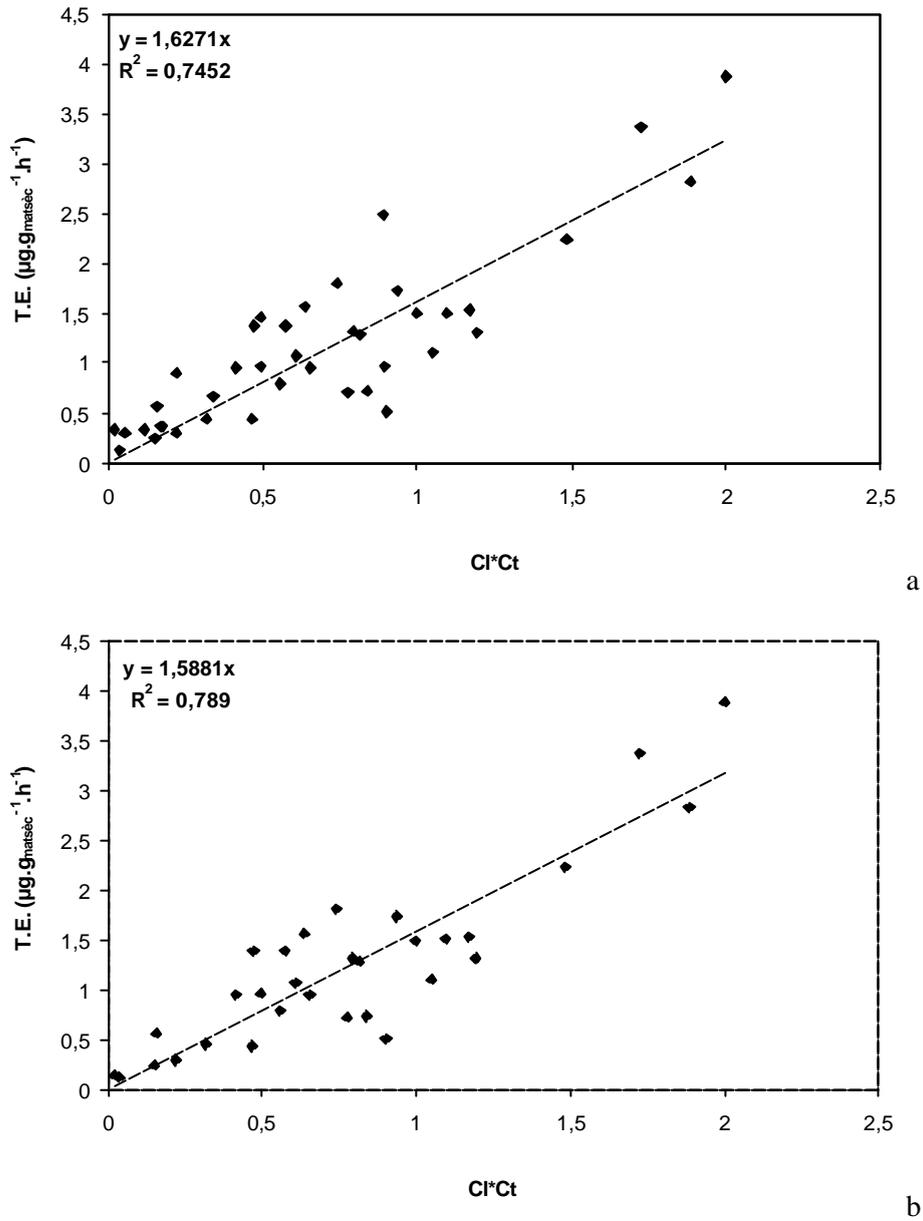


Figure IV-26 : Droites de régression linéaire entre le taux d'émission et le produit $C_L * C_T$ – La figure (a) prend en compte l'ensemble des points d'une journée (n=39) – La figure (b) prend en compte uniquement les points obtenus avant 16h (n=30) – Les 10, 11 et 12 juin 2003

3.3.6. Discussion

Les émissions de monoterpènes par *Pseudotsuga menziesii* sont simulées à partir des algorithmes de Tingey et de Guenther. La comparaison entre ces simulations et les valeurs observées sur le terrain, va permettre de déterminer lequel des deux algorithmes est le mieux adapté pour décrire les émissions de monoterpènes.

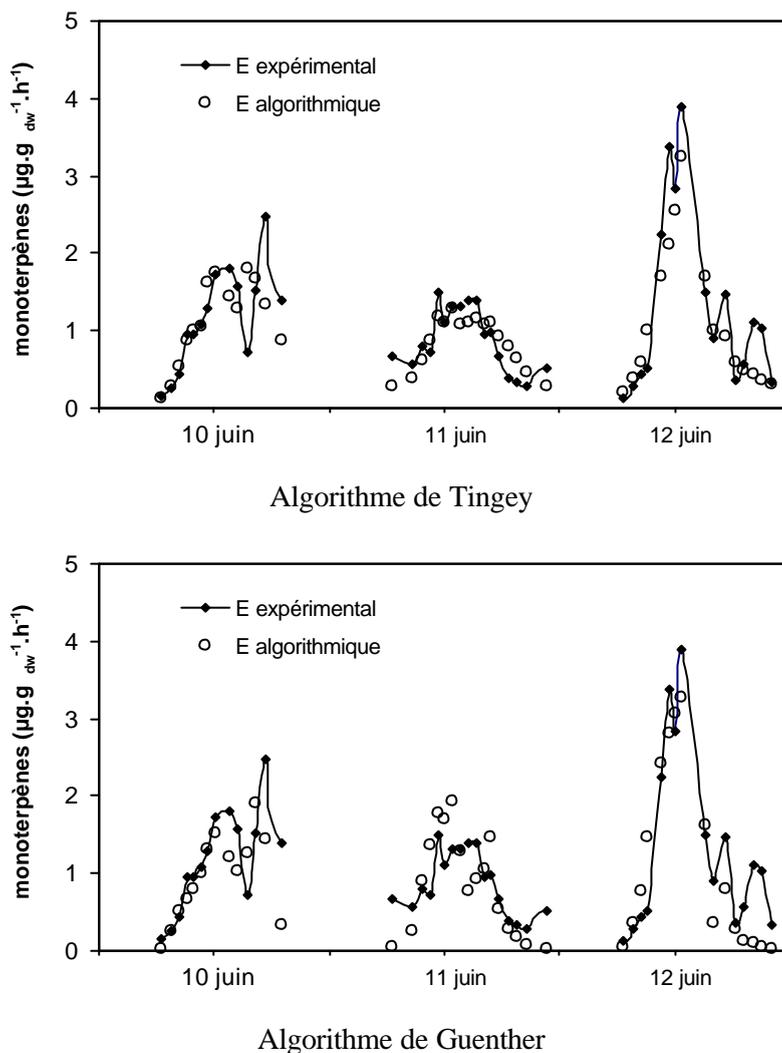


Figure IV-27 : Comparaison entre les taux d'émission expérimentaux et les taux d'émission calculés à partir des algorithmes de Tingey et de Guenther, pour *Pseudotsuga menziesii*, les 10, 11 et 12 juin 2003

Les taux d'émission calculés à partir de l'algorithme de Guenther présentent des différences avec les données expérimentales, en particulier pour les températures basses (Figure IV- 27). Dans ce cas, l'algorithme de Guenther sous-estime les émissions monoterpéniques. En revanche, le 11 juin, alors que les températures sont comprises entre 30 et 35 °C et que le PAR atteint environ 1400 $\mu\text{mol.m}^{-2}$, les émissions sont surestimées par l'algorithme de Guenther.

La simulation obtenue par le modèle de Tingey donne des résultats très satisfaisants. Les défauts observés avec le modèle de Guenther ne sont pas reproduits par le modèle de Tingey. Quelle que soit la gamme de température, les taux d'émission expérimentaux et les taux d'émission algorithmiques sont bien corrélés.

Il semble donc que la température foliaire soit le principal paramètre régissant les émissions monoterpéniques de *Pseudotsuga menziesii*, dans le cas étudié. Cette conclusion rejoint celles de Knöppel *et al.* (1981), Winer *et al.* (1982), Lamb *et al.* (1985), Duizer (1993) et Pressley *et al.* (2004) qui rendent compte d'une dépendance des émissions uniquement à la température foliaire. Ces études ont été menées aux Etats-Unis, aux Pays-Bas et en Italie. Selon Benjamin et Winer (1998) en Californie (USA), les émissions de *Pseudotsuga menziesii* seraient dépendantes de la température foliaire et du PAR.

Le taux d'émission normalisé à partir de l'algorithme de Tingey, à une température de 30°C est égal à $1,14 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{mats}\ddot{\text{e}}\text{c}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, le coefficient β correspondant est égal à 0,13. Ces valeurs sont calculées à partir de la droite de régression linéaire obtenue pour des taux d'émission mesurés avant 16 h. Ce taux d'émission normalisé est similaire à celui rapporté par Benjamin et Winer (1998) à partir d'une étude réalisée aux Etats-Unis : $E_s = 1,09 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{mats}\ddot{\text{e}}\text{c}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ pour les monoterpènes. Des études antérieures qui se sont également déroulées aux Etats-Unis rendent compte de taux d'émission beaucoup plus faibles: 0,07 et 0,06 $\mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{mats}\ddot{\text{e}}\text{c}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (Winer *et al.*, 1982 ; Lamb *et al.*, 1985). Très peu d'études concernant les émissions de *Pseudotsuga menziesii* ont été réalisées en Europe. La première étude a eu lieu en Italie, elle rend compte d'un taux d'émission très élevé, proche de $15 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{mats}\ddot{\text{e}}\text{c}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (Knöppel *et al.*, 1981) pour une température de 30°C. Plus récemment, Duizer (1993) rend compte d'un taux d'émission global de monoterpènes $E_s=0,6 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{mats}\ddot{\text{e}}\text{c}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Ce taux d'émission a été mesuré aux Pays-Bas.

3.3.7. Conclusion

L'ensemble des mesures de terrain permet de calculer un taux d'émission standard de *Pseudotsuga menziesii*. Ce taux est de l'ordre de $1,14 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{mats}\ddot{\text{e}}\text{c}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, le coefficient β correspondant est égal à 0,14.

Comme pour la majorité des arbres émetteurs de monoterpènes, les émissions de *Pseudotsuga menziesii* sont principalement dépendantes de la température. Cette conclusion rejoint la plupart des études concernant *Pseudotsuga menziesii* (Knöppel *et al.*, 1981 ; Winer *et al.*, 1982 ; Lamb *et al.*, 1985 ; Duizer, 1993 ; Pressley *et al.*, 2004).

Il serait très intéressant, à partir du protocole mis au point à l'ENSIACET par Marc Balawender (2004), d'étudier et de quantifier les émissions potentielles de MBO de cette espèce.

4. POTENTIEL D'ÉMISSION BIOTIQUE EN FRANCE

4.1. MISE AU POINT D'UN INVENTAIRE FORESTIER SPÉCIFIQUE DE LA FRANCE

Les potentiels d'émission biotiques initialement présents dans le modèle CHIMERE sont remis à jour à partir des taux d'émission calculés dans cette étude, des valeurs indiquées dans le Tableau IV- 1 et de l'inventaire français des émissions biotiques développé par Luchetta (1999) et Simon *et al.* (2001). La base de données ainsi établie (Tableau IV- 7) regroupe les taux d'émission qui semblent les mieux adaptés à la France. Les potentiels d'émission initialement utilisés dans CHIMERE sont également indiqués dans le Tableau IV- 7. Ces taux d'émission proviennent généralement de l'inventaire européen développé par Simpson *et al.* (1999).

En résumé, nous avons privilégié les valeurs de taux d'émission mesurés en France aux potentiels d'émission mesurés en Europe, et les potentiels d'émission mesurés en Europe ont eux-mêmes été préférés aux potentiels mesurés aux Etats-Unis.

Les taux d'émission mesurés par Isidorov *et al.* (1985, 1992) pour *Abies alba*, *Pinus sylvestris* et *Quercus robur* (Tableau IV- 1) ne sont pas utilisables dans le cadre de l'élaboration d'un inventaire. En effet, les taux d'émission rapportés par cet auteur sont calculés en fonction de la matière fraîche du végétal et non de la matière sèche, comme il est d'usage de faire.

Dans le cas de *Abies alba*, le taux d'émission utilisé dans l'inventaire français est celui mesuré lors de la campagne sur le fossé Rhénan, aucune autre valeur n'étant disponible dans la littérature. Le taux d'émission de *Fagus sylvatica* rapporté dans l'inventaire français correspond à une moyenne entre la valeur calculée par Luchetta (1999) à partir des mesures effectuées à la frontière entre la France et l'Espagne et le taux d'émission calculé à partir des mesures de la campagne sur le Fossé Rhénan.

Dans le cas du groupe représentant les « autres conifères », les valeurs indiquées dans l'inventaire CHIMERE ont été modifiées. Les valeurs nouvellement introduites correspondent aux taux d'émission les plus couramment rapportés pour décrire les émissions monoterpéniques par les pins. Les émissions du groupe « autres feuillus » ont été réévaluées afin de prendre en compte les émissions abondantes de monoterpènes par certains feuillus (*Fagus sylvatica* et *Quercus ilex*).

Tableau IV- 7 : Taux d'émission standardisés par essence dans l'inventaire initial et l'inventaire « France » remis à jour

Nom en latin	Inventaire CHIMERE initial INV1			Inventaire France INV2			Réf. inv. France
	Iso Is ¹	Monoterpènes Es ² Is ¹		Iso Is ¹	Monoterpènes Es ² Is ¹		
<i>Abies alba</i>	0,1	3		0	0,6	0,3	cette étude
<i>Abies nordmanianna</i>				0	2		Scm
<i>Abies grandis</i>				0	2		Scm
<i>Acer campestre</i>				0	3		Scm
<i>Alnus glutinosa</i>	0,1	1,5		0,1	1,5		S99
<i>Betula pendula</i>	0,1	0,2		0	2,9		L99-S01
<i>Carpinus betulus</i>	0,1	0,65		0	0,65		S99
<i>Castanea sativa</i>	0,1			0,1	4,7		Scm
<i>Eucalyptus globulus</i>	20	3		25	2		L99-S01
<i>Fagus sylvatica</i>	0,1	0,65		0,1		33	TabV-1
<i>Fraxinus excelsior</i>				0	0		TabV-1
<i>Larix decidua</i>	0,1	1,5		0,1	1,5		S99
<i>Picea abies</i>	1	1,5	1,5	1,2	1,7		TabV-1
<i>Picea sitchensis</i>	6	3		5,6	0,8		Scm
<i>Pinus halepensis</i>	0,1	0,65		0,1	0,65		S99
<i>Pinus laricio</i>				0	3		Scm
<i>Pinus nigra</i>	0,1	3		0,1	3		S99
<i>Pinus pinaster</i>	0,1	0,2		0,1	2		L99
<i>Pinus sylvestris</i>	0,1	1,5		0,1	2,5		TabV-1
<i>Pinus uncinata</i>	0,1	3		0,1	3		S99
<i>Pinus strobus</i>				0	2,5		Scm
<i>Populus nigra</i>				37	0		Scm
<i>Populus tremula</i>	60			51	4,6		L99- S01
<i>Pseudo. menziesii</i>	0,1	1,5		0	1,1		TabV-1
<i>Quercus cerris</i>	0,1	1		0,1	1,5		L99- S01
<i>Quercus ilex</i>	0,1	20		0,1		20	S99
<i>Quercus petraea</i>	60	0,2		68	0,2		TabV- 1
<i>Quercus pubescens</i>	60	0,2		68	0,2		L99- S01
<i>Quercus rubra</i>				30	1,8		Scm
<i>Quercus robur</i>	60	0,2		46	0,2		TabV-1
<i>Quercus suber</i>	0,1	0,2		0,1	0,1		L99- S01
<i>Robinia Pseudoacacia</i>	34			10,3	2,6		L99- S01
<i>Salix alba</i>	34	0		33,2	0,2		Scm

(1) Les taux d'émission Is de l'isoprène et de certains monoterpènes sont normalisés à 30°C et 1000 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$; (2) Les émissions de monoterpènes Es sont normalisées à 30°C; S99 : Simpson *et al.*, 1999; L99 : Luchetta, 1999; S01 : Simon *et al.*, 2001; Scm : Simon communication personnelle (étude bibliographique).

4.2. EMISSION DES COV BIOTIQUES À L'ÉCHELLE NATIONALE

4.2.1. Emission annuelle

L'année 1999 a été choisie comme année de référence pour le calcul des émissions de COV biotiques à l'échelle nationale car les conditions météorologiques ont été représentatives d'une année « moyenne ». Les simulations suivantes ont été obtenues avec le modèle CHIMERE, en prenant en compte le facteur correctif de saison (EI- 7) développé par Simon *et al.* (soumis). Initialement, le modèle CHIMERE ne prenait en compte les émissions d'isoprène que du mois d'avril au mois d'octobre. Les Figures IV- 28 et IV- 29 représentent les émissions annuelles d'isoprène et de monoterpènes, simulées à l'échelle de la France, avec l'inventaire européen des facteurs d'émission développé par Simpson *et al.* (1999) « INV1 » et l'inventaire français des facteurs d'émission présenté ici « INV2 ».

Il n'y a pas de différences significatives entre les émissions d'isoprène simulées avec l'inventaire initial et avec l'inventaire spécifique de la France (Figure IV- 28). Les émissions annuelles représentent dans les deux cas environ 900 Gg.an⁻¹ (Tableau IV- 9). En effet, les inventaires « INV1 » et « INV2 » diffèrent peu concernant les potentiels d'émission d'isoprène. Cette valeur est proche de celle rapportée par Simpson *et al.* (1999) pour la France : 829 Gg.an⁻¹ (Tableau IV- 8). Lorsque la correction saisonnière n'est pas appliquée, comme dans le cas de l'estimation réalisée par Simpson *et al.* (1999), nous obtenons des émissions annuelles d'isoprène d'environ 1370 Gg.an⁻¹ quel que soit l'inventaire utilisé.

La prise en compte de la couverture forestière rapportée par Simpson *et al.* (1999) est utilisée dans le modèle CHIMERE pour l'ensemble de l'Europe, ce paramètre ne peut donc pas expliquer la différence observée entre les deux simulations. En revanche, elle pourrait être principalement due à la prise en compte des données météorologiques. En effet, Simpson *et al.* (1999) ont déterminé les émissions annuelles pour la France à partir de moyennes mensuelles diurnes et nocturnes de température et de PAR obtenues à partir de 5 années d'observation. Dans le modèle CHIMERE, les données correspondent à des observations tri-horaires sur l'année 1999.

Les émissions annuelles d'isoprène rapportées dans cette étude avec, ou sans, le facteur correctif de saison sont, en revanche, nettement supérieures à celles rapportées par Luchetta (1999) : 457 Gg.an⁻¹. Les potentiels standards d'émission de l'isoprène rapportés ici diffèrent peu de ceux rapportés par cet auteur. Les différences pourraient être dues à la prise en compte des données météorologiques et de la couverture française. Luchetta a en effet procédé comme Simpson *et al.* (1999) pour les données météorologiques. Concernant la couverture forestière, il a utilisé les surfaces forestières à l'échelle départementale fournies par l'Institut Forestier National (IFN) alors que le modèle CHIMERE, calqué sur les données de Simpson *et al.* (1999), attribue la composition forestière moyenne française à l'ensemble du territoire. Luchetta (1999) note que cette répartition géographique grossière de la végétation a un impact important dans les calculs d'émissions isopréniques et monoterpéniques. Les cartes d'émission annuelles de monoterpènes présentent des différences très significatives suivant l'inventaire des facteurs d'émission utilisé (Figure IV- 29). Les facteurs d'émission spécifiques de la France (INV2) induisent une augmentation importante des émissions de monoterpènes. Ces émissions varient de 250 Gg.an⁻¹ avec l'inventaire initial « INV1 » à 380 Gg.an⁻¹ avec l'inventaire « INV2 ». Ces variations entre les émissions annuelles simulées intègrent notamment des facteurs d'émission différents pour *Fagus sylvatica*. La valeur des émissions de monoterpènes rapportée ici est très proche de celle rapportée par Luchetta (1999) : 350 Gg.an⁻¹ et est en revanche nettement supérieure à celle fournie par Simpson *et al.* (1999) : 111 Gg.an⁻¹. Dans le cas où le facteur correctif de saison n'est pas appliqué pour le calcul, les émissions monoterpéniques augmentent de 440 Gg.an⁻¹ avec INV1 à 670 Gg.an⁻¹ avec INV2. Les raisons invoquées précédemment peuvent expliquer les différences entre cette estimation et celles rapportées par Luchetta (1999) et Simpson *et al.* (1999).

Tableau IV- 8 : Données bibliographiques des émissions annuelles d'isoprène et de monoterpènes

Inventaire des facteurs d'émission	Isoprène (Gg.an ⁻¹)	Monoterpènes (Gg.an ⁻¹)
Simpson <i>et al.</i> (1999)	829	111
Luchetta (1999)	457	350

Tableau IV- 9 : Simulation des émissions annuelles d'isoprène et de monoterpènes par le modèle CHIMERE avec « INV1 » et « INV2 » en Gg.an⁻¹

Inventaire des facteurs d'émission	Facteur correctif de saison		Pas de facteur correctif de saison	
	Isoprène	Monoterpènes	Isoprène	Monoterpènes
« INV1 » Simpson <i>et al.</i> (1999) = modèle CHIMERE initial	900	250	1370	440
« INV2 »	900	380	1370	670

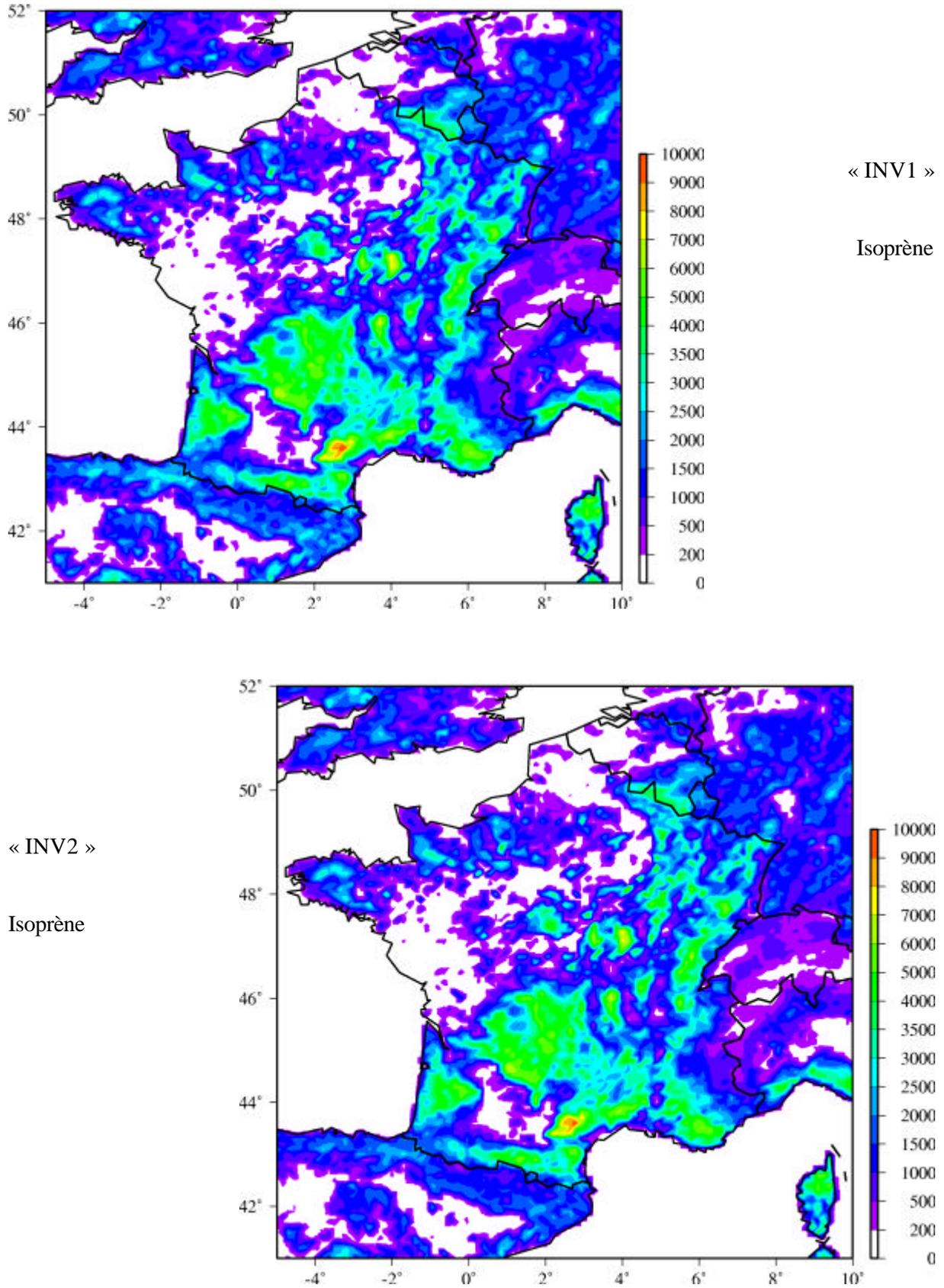


Figure IV- 28 : Emissions annuelles d'isoprène en France (kg.km^2), (INV1) simulées à partir de l'inventaire initial de « Simpson » et (INV2) simulées à partir de l'inventaire français mis à jour

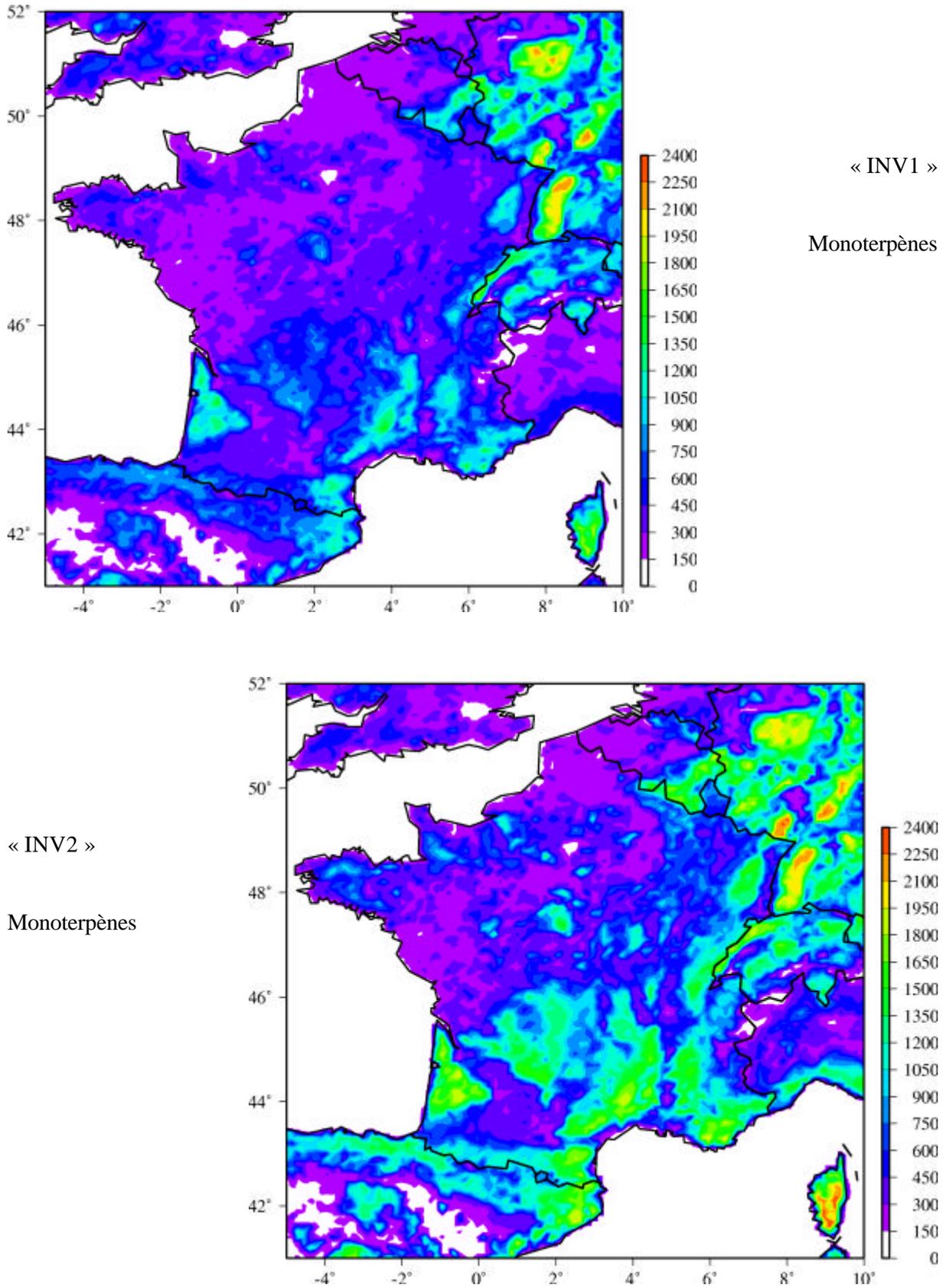
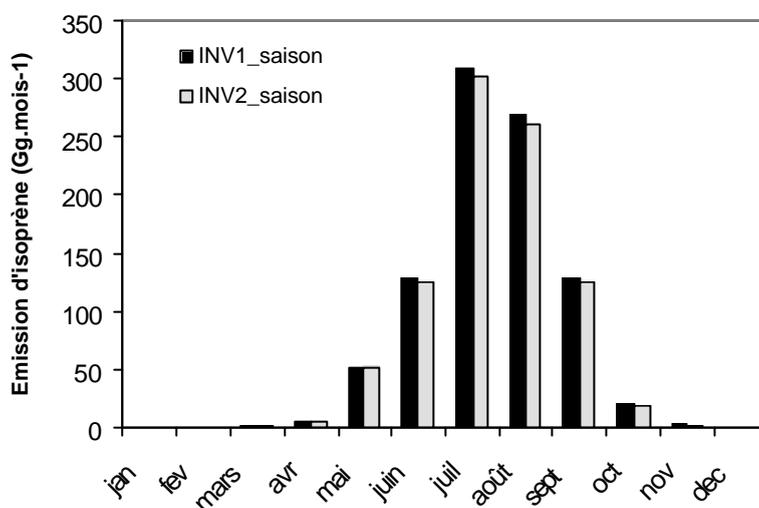


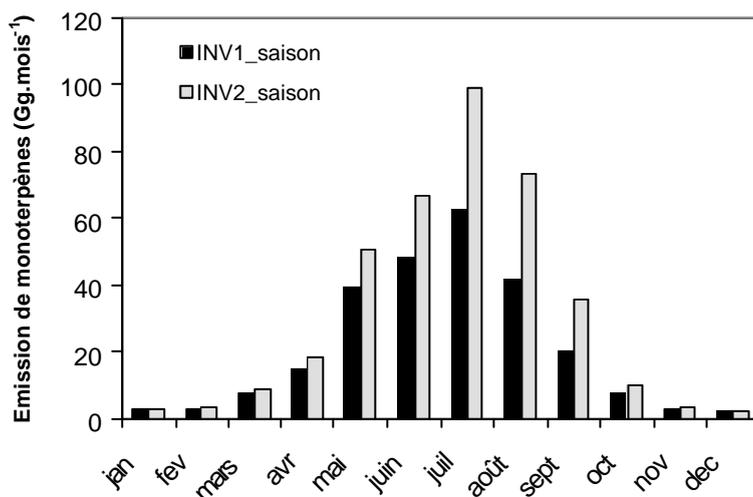
Figure IV-29 : Emissions annuelles de monoterpènes en France (kg.km^{-2}), (INV1) simulées à partir de l'inventaire initial de « Simpson » et (INV2) simulées à partir de l'inventaire français mis à jour

4.2.2. Emission mensuelle

Globalement, le profil des émissions présente une forme bien connue, « en cloche ». Les profils se caractérisent par une montée progressive des émissions de janvier (mars pour l'isoprène) à juillet, mois durant lequel les émissions maximales sont observées. Elles chutent légèrement en août et plus rapidement en septembre et octobre. Il est intéressant de noter que les émissions d'isoprène sont nulles en janvier, février et décembre et sont très faibles en mars et novembre, tandis que les émissions de monoterpènes ont lieu tout au long de l'année. En effet, bien que faibles, les émissions monoterpéniques en janvier, février, novembre et décembre atteignent environ 3 Gg.mois^{-1} . En mars et en octobre, elles atteignent respectivement 8 et 10 Gg.mois^{-1} .



a



b

Figure IV- 30 : Emissions mensuelles (a) d'isoprène et (b) de monoterpènes simulées avec l'inventaire « INV1 » et l'inventaire « INV2 »

Les émissions d'isoprène varie peu, quel que soit l'inventaire utilisé (Figure IV- 30a), une faible diminution est néanmoins observée. Concernant les monoterpènes, l'augmentation la plus importante des émissions a lieu en juillet et en août (Figure IV- 30b). Les émissions varient respectivement de 63 à 100 et de 42 à 73 Gg.mois⁻¹. Durant le printemps, les différences entre les émissions mensuelles simulées sont moins importantes mais restent significatives. En juin par exemple, les émissions de monoterpènes varient de 48 avec «INV1 » à 67 Gg.mois⁻¹ avec «INV2 ». Ces variations sont du même ordre de grandeur lorsque le facteur correctif de saison n'est pas pris en compte pour calculer les émissions.

Les émissions mensuelles de l'ensemble des COV biotiques sont représentées Figure IV- 31. Elles ont été obtenues avec les inventaires INV1 et INV2. La ligne en pointillée représente les émissions anthropiques mensuelles déduites de la valeur annuelle rapportée par Vestreng *et al.* (2004) : 1800 Gg.an⁻¹, c'est-à-dire, en moyennant sur les 12 mois de l'année : 150 Gg.mois⁻¹. En juillet, août et, dans une moindre mesure, en juin, les émissions par le couvert forestier sont supérieures à l'émission anthropique estimée par Vestreng *et al.* (2004).

Ces résultats montrent l'importance du rôle joué par la végétation dans la pollution de l'air atmosphérique à l'échelle nationale. Cette domination en France de l'émission biotique sur l'émission anthropique durant l'été est d'autant plus intéressante que la France est un fort émetteur de COVNM anthropiques.

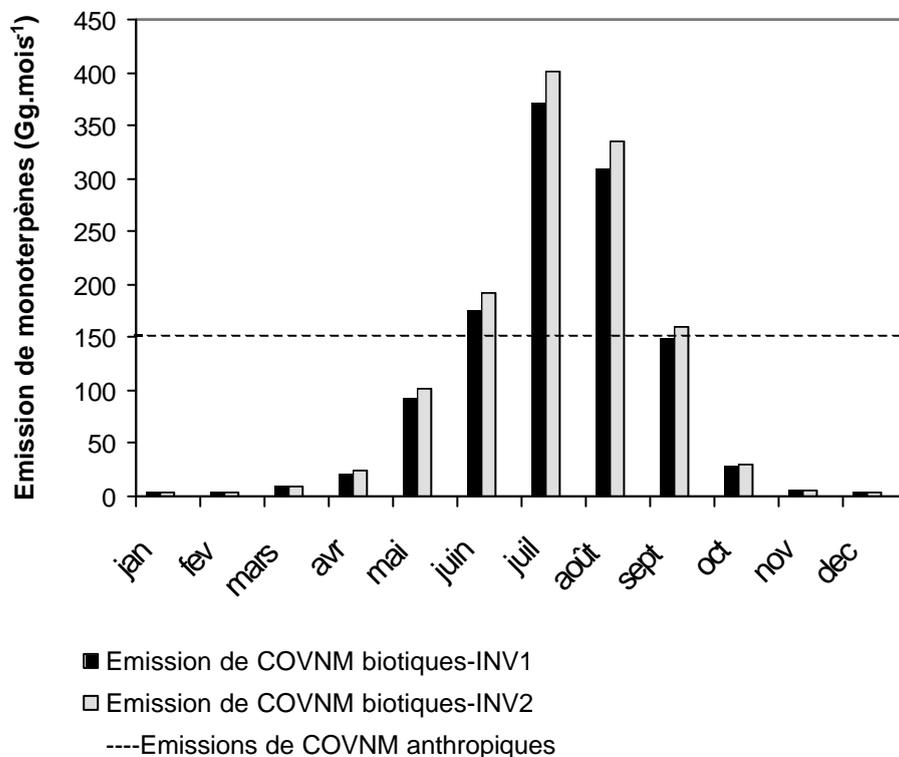


Figure IV- 31 : Emission mensuelle du total des COV

5. CONCLUSION DU CHAPITRE IV

Les taux d'émission estimés lors de la campagne de mesures permettent d'optimiser très nettement les inventaires d'émission biotiques français, voire européen, généralement utilisés dans le cadre de la modélisation.

Dans le cas de *Fagus sylvatica*, **les émissions étaient largement sous-estimées en France**. La valeur de taux d'émission normalisé à 30 °C dans le code CHIMERE était $0,65 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{mats}\text{c}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Cette valeur est très inférieure à celle mesurée sur le terrain ($45 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{mats}\text{c}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) et à celle rapportée par Luchetta, 1999 dans le Nord de l'Espagne ($22 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{mats}\text{c}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).

Le cas de *Abies alba* est différent. Cette étude a permis de classer cette espèce dans la catégorie des faibles émetteurs de monoterpènes. Or, beaucoup d'inventaires d'émission se basent sur l'article d'Isidorov (1992) et surestiment donc les émissions de cette espèce. Dans le cas du code CHIMERE initial, la valeur rapportée par Simpson *et al.* (1999), dans le cadre de son inventaire européen, est utilisée. Cette valeur ($3 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{mats}\text{c}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) est supérieure à celle mesurée sur le terrain.

Le taux d'émission normalisé de *Pseudotsuga menziesii*, calculé à partir des données de terrain ($E_s=1,14 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{mats}\text{c}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) est proche du taux d'émission initialement introduit dans CHIMERE ($E_s=1,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{mats}\text{c}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Le mode d'émission est également similaire.

La base de données des facteurs d'émission utilisée par Luchetta (1999) et Simon *et al.* (2001) est mise à jour à partir des données bibliographiques récentes et des taux d'émission calculés dans cette étude. L'inventaire ainsi établi présente de nombreuses différences avec l'inventaire européen initialement présent dans le modèle CHIMERE. L'impact sur les émissions d'isoprène est faible, tandis que celui sur les émissions de monoterpènes est très significatif. Les émissions augmentent ainsi de 250 à 380 $\text{Gg}\cdot\text{an}^{-1}$, les différences maximales étant observées en juillet et en août.

Les différences significatives observées entre les émissions annuelles d'isoprène calculées par le modèle CHIMERE (cette étude) et par Luchetta (1999) pourrait être notamment dues à une mauvaise prise en compte de la couverture forestière nationale par le modèle.

CHAPITRE V : EMISSIONS BIOTIQUES ET ÉPISODES DE POLLUTION : ETUDE DE SENSIBILITÉ

Dans les chapitres précédents, il a été montré que les composés d'origine naturelle, et en particulier l'isoprène et les monoterpènes, étaient impliqués dans les processus réactionnels complexes de la physico-chimie de l'atmosphère.

Dans le modèle CHIMERE, les émissions biotiques sont spatialisées sur l'ensemble des mailles du domaine de calcul (régional ou continental). L'occupation des sols en espèces forestières est par la suite compilée avec l'inventaire des taux d'émission et des densités de biomasse foliaire associant ainsi à chaque maille du domaine un potentiel d'émission standard. Les potentiels ainsi obtenus sont modulés par les conditions météorologiques à partir des algorithmes qui rendent compte de la dépendance des émissions à la température et à la luminosité (Guenther *et al.*, 1991, 1993).

Le présent chapitre est dédié à l'évaluation des travaux et développements effectués :

- dans le modèle CHIMERE, sur la partie traitant de la photochimie des COV biotiques, relativement aux éléments présentés au Chapitre III,
- dans la méthodologie d'évaluation des émissions de COV biotiques émis par des espèces forestières caractéristiques du territoire français, en se basant sur l'analyse présentée au Chapitre IV.

L'évaluation de la pertinence de ces développements est faite à travers une étude de sensibilité effectuée à partir des résultats obtenus lors de la campagne de mesures organisée par l'ASPA dans le fossé Rhénan en juin 2003. Concernant l'ozone, les statistiques d'erreur sont calculées sur une base horaire à partir des données de terrain. Le biais, l'erreur quadratique moyenne (RMS) et le coefficient de corrélation (R^2) sont ainsi établis sur les 30 jours de la campagne aux 26 points de mesures. Afin d'évaluer la qualité des simulations dans les cas de concentrations d'ozone élevées, ces statistiques sont également établies pour les concentrations d'ozone supérieures à $120 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Chacun des points d'étude faisant l'objet des chapitres précédents est testé séparément. En premier lieu, nous étudions ainsi la sensibilité du modèle aux modifications de la répartition géographique de la végétation, de l'inventaire des potentiels d'émission puis des algorithmes d'émission. Nous nous intéressons par la suite au code chimique. Dans un premier temps, les mécanismes réactionnels d'oxydation des COV biotiques ont été remis à jour et l'influence de ces modifications est évaluée. Dans un second temps, de nouveaux composés monoterpéniques ont été intégrés au code chimique. Les modifications qui en découlent sont analysées pour les concentrations modélisées d'ozone, mais également pour d'autres polluants secondaires : les PANs (Péroxy Acyle Nitrate) et le formaldéhyde. Ce chapitre se découpe en cinq parties. L'étude de sensibilité proprement dite est précédée d'une étude préliminaire destinée à dresser un état de référence des résultats de simulation fournis par CHIMERE. Dans un premier temps, les performances du modèle CHIMERE « initial » avec les données d'émissions biotiques « initiales » sont évaluées. Ces travaux portent sur la période de la campagne de mesures (mai / juin 2003) avec un intérêt particulier pour l'épisode de pollution qui a eu lieu entre le 10 et le 12 juin 2003.

Dans un second temps, les émissions biotiques sont graduellement supprimées afin d'évaluer sur le cas de base, la contribution des COV biotiques à la production de la pollution photochimique sur le fossé Rhénan. L'étude de sensibilité décrite ci-dessus est ensuite présentée.

A travers cette analyse, nous chercherons à apporter des éléments de réponse aux questions suivantes :

- La qualité des simulations est-elle sensible à une amélioration de la répartition géographique de la végétation, de l'inventaire des potentiels d'émission ?
- Quel est l'impact des principaux monoterpènes d'origine biotique sur les concentrations de polluants secondaires ?
- Quelle est la contribution d'un mécanisme chimique mieux développé dans le modèle CHIMERE ?
- Est-il judicieux de développer la chimie en phase gazeuse des composés biotiques dans un modèle simplifié tel que CHIMERE ?

1. EVALUATION DU MODÈLE CHIMERE

1.1. SIMULATION DES CONCENTRATIONS D'OZONE

1.1.1 Sur l'ensemble de la zone d'étude

Le principal panache de pollution observé durant la campagne de mesures était situé au nord de Strasbourg durant la deuxième POI. Il a été traversé lors du vol de METAIR le 12 juin 2003 entre 10 et 13 h UTC. La Figure V- 1a représente la trajectoire de l'avion observée ce même jour. Les concentrations d'ozone mesurées sont indiquées sur la Figure V- 1b ainsi que les concentrations simulées par le modèle aux environs de 11 h.

Le modèle permet de bien évaluer la position du panache de pollution situé au nord de Strasbourg, la concentration maximale enregistrée étant située au cœur du panache de pollution simulé par le modèle. D'autres pics d'ozone plus locaux sont en revanche moins bien simulés que le panache principal.

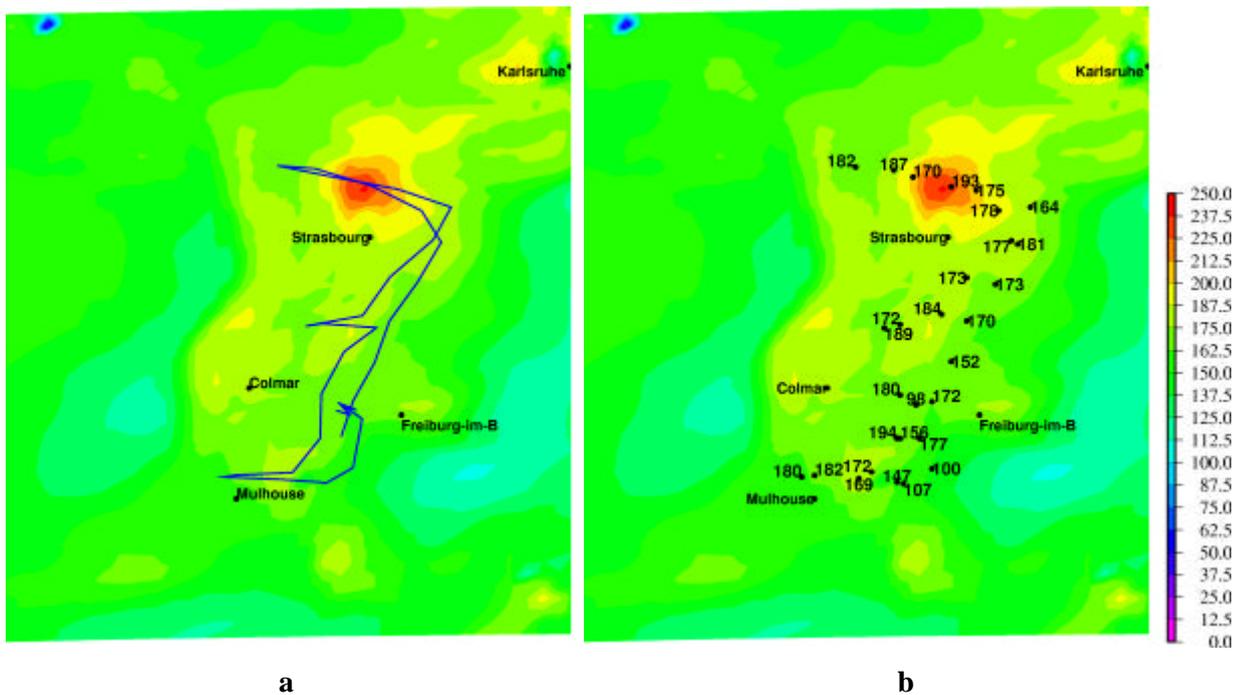


Figure V- 1: Concentrations d'ozone simulées le 12 juin 2003 à 11 h TU superposées à (a) la trajectoire de l'avion METAIR le 12 juin 2003 entre 10 h et 13 h TU et (b) les concentrations d'ozone mesurées lors du vol

Les concentrations simulées par le modèle sont comparées aux concentrations mesurées au sol par les stations de surveillance de l'ASPA et par d'autres camions mobiles appartenant à différentes ASQAA (Association de Surveillance de la Qualité de l'Air) françaises (Figure V- 2). Les valeurs indiquées sur la carte correspondent aux concentrations maximales mesurées sur le terrain le 12 juin 2003. Globalement, les concentrations simulées sont proches des valeurs observées lors de cet épisode de pollution. Cependant, le modèle sous-estime certains maxima qui correspondent probablement à des effets locaux de panaches. En effet, les concentrations supérieures à $200 \mu\text{g.m}^{-3}$, mesurées au sud de Colmar, ne sont pas reproduites par le modèle. Néanmoins, dans ces deux zones, les concentrations simulées sont supérieures au seuil d'information ($180 \mu\text{g.m}^{-3}$).

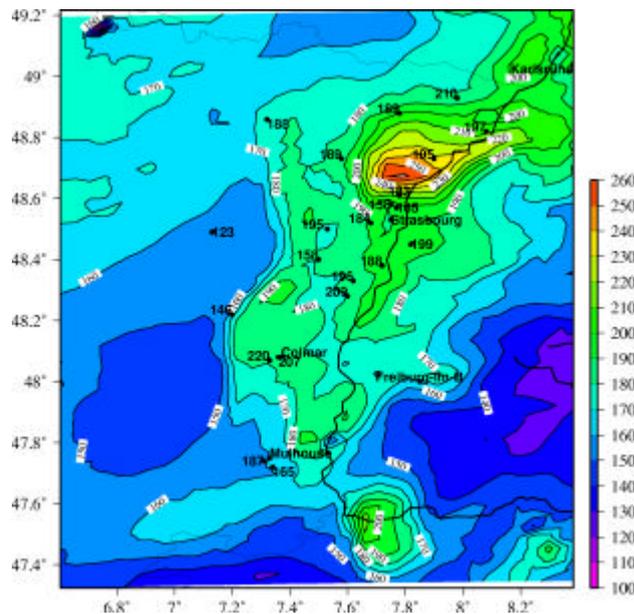


Figure V- 2 : Simulation des maxima d'ozone le 12 juin 2003 – Les isocontours et les valeurs sur fond blanc représentent les résultats du modèle. Les points noirs correspondent aux maxima mesurés sur le terrain

Les coefficients de corrélation obtenus sont supérieurs à 0,70 pour 19 des 26 stations et sont compris entre 0,60 et 0,70 pour 6 d'entre elles et est inférieur à 0,60 pour une seule station. Les résultats (biais, coefficient de corrélation et erreur quadratique moyenne) obtenus pour l'ensemble des stations et des simulations sont fournis en Annexe H.

1.1.2 Sur une station urbaine

Les simulations d'ozone ont été comparées aux valeurs expérimentales pour une station située au centre de Strasbourg. Les concentrations de jour sont globalement bien simulées par le modèle tandis que les concentrations de nuit sont souvent surestimées (Figure V- 3). Ceci est particulièrement visible durant la nuit du 12 au 13 juin 2003. Les 14, 15 et 16 juin au soir, les concentrations simulées chutent moins vite que les concentrations expérimentales créant un décalage entre les profils d'ozone.

Les concentrations d’ozone dépendent en grande partie de l’équilibre entre les concentrations de COV et de NOx. Les concentrations atmosphériques de NOx ont été mesurées durant la campagne de mesures, contrairement à celles des COV. Nous comparons donc les profils d’ozone, de NO et de NO₂ simulés et expérimentaux.

Sur l’ensemble des stations, les concentrations de NOx ne sont pas correctement représentées par le modèle. La corrélation entre les concentrations horaires simulées et mesurées est comprise entre 0,4 et 0,6 avec une majorité de stations pour lesquelles ce coefficient est égal à 0,5.

Sur la station présentée (Strasbourg centre), les concentrations de NOx sont mal simulées par le modèle, ce qui pourrait expliquer les surestimations des concentrations d’ozone simulées la nuit (Figure V- 4). Le 12 juin en particulier, un pic de NO₂ à 19h amorce la chute des concentrations d’ozone. Ce pic est visible sur les profils simulés et expérimentaux. Durant le reste de la nuit, les concentrations de NO₂ mesurées restent élevées tandis que les concentrations simulées baissent. Or, pendant la nuit, la réaction entre NO₂ et O₃ est l’une des principales voies de dégradation de l’ozone. La situation inverse se produit dans la nuit du 11 au 12 juin 2003. Les concentrations de NO₂ sont surestimées provoquant une sous-estimation des concentrations d’ozone. Une mauvaise simulation de la hauteur de couche de mélange pourrait expliquer ce comportement.

Le jour, les radicaux NO consomment les molécules d’ozone, un pic de NO est donc souvent corrélé à une chute de l’ozone (ceci dépendant fortement des concentrations de COV). La surestimation du pic d’ozone observée le 12 juin 2003 pourrait être due à une sous-estimation du NO par le modèle. Il faut en effet noter la difficulté des modèles « régionaux » (résolution 5 x 5 km) à reproduire des situations de centre ville telles que celle de la station considérée : les concentrations de NOx sont fortement influencées par les émissions locales qui ne sont pas précisément décrites.

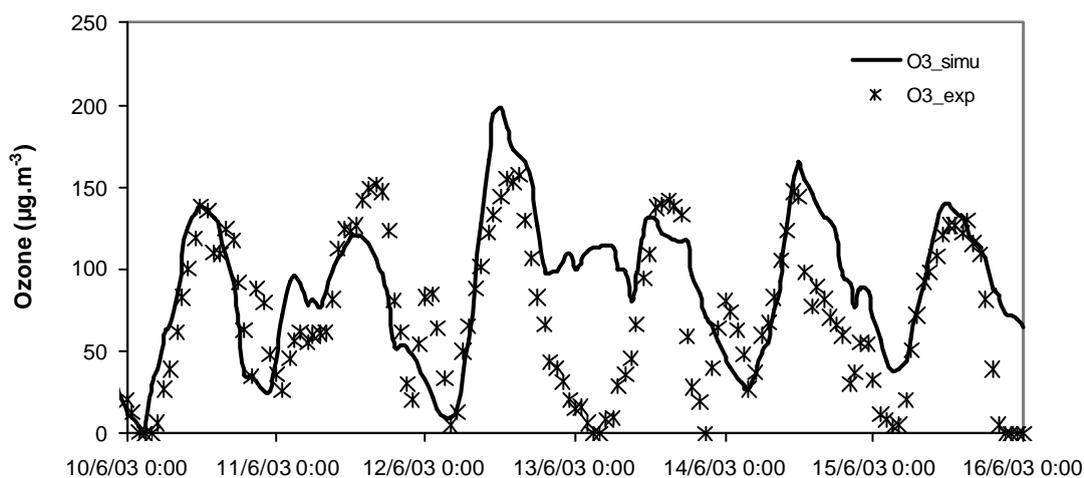


Figure V- 3 : Comparaison entre les concentrations d’ozone expérimentales et simulées – Du 10 juin (00h) au 16 juin (00h) – Strasbourg centre (l : 45,48 - L : 7,75)

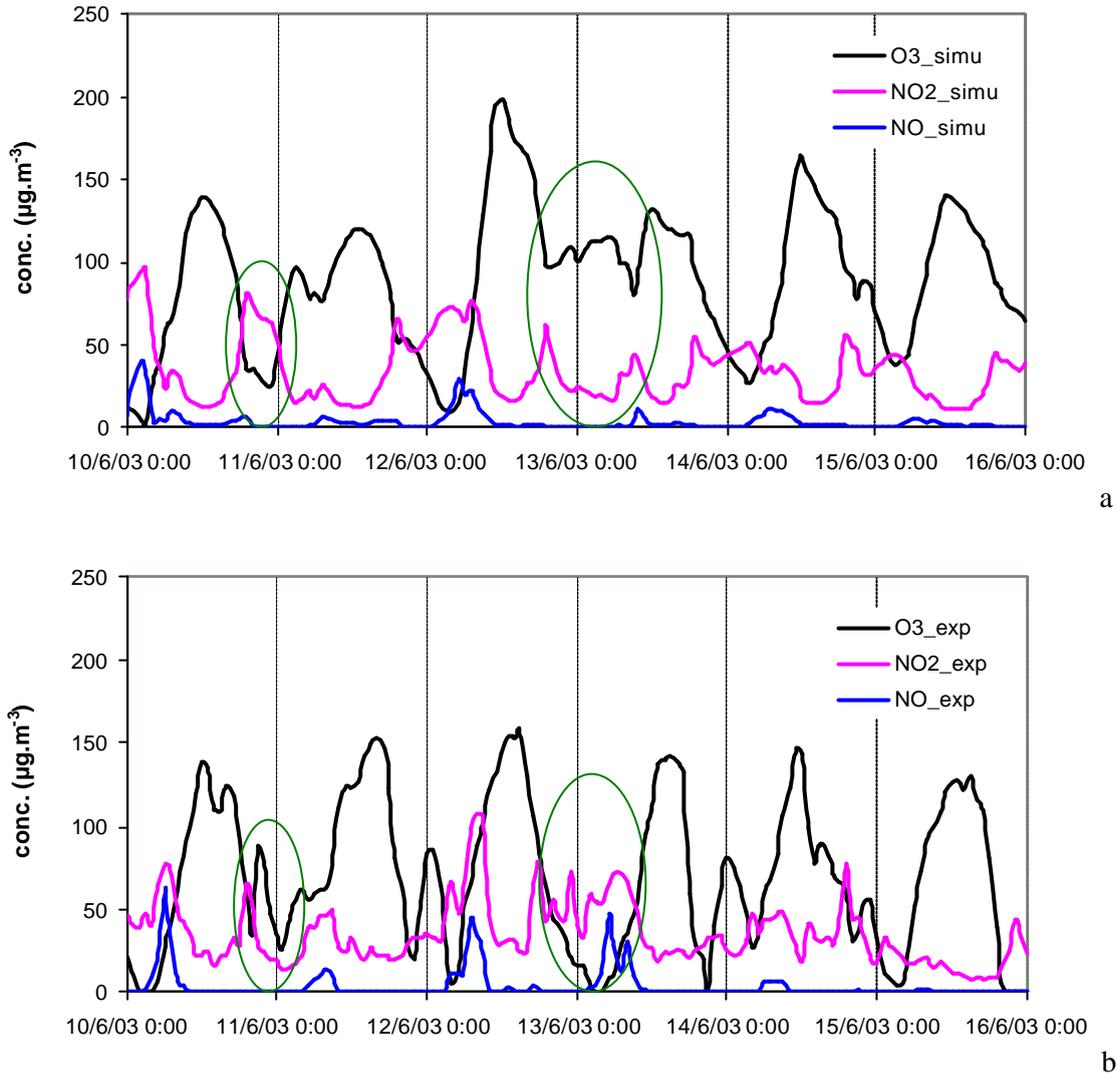


Figure V-4 : Comparaison entre les concentrations d’ozone et de NOx (a) simulées et (b) expérimentales – Du 10 juin (00h) au 16 juin (00h) – Strasbourg centre

1.2. SIMULATION DES AUTRES POLLUANTS SECONDAIRES

1.2.1. Le formaldéhyde

Le formaldéhyde est un polluant à la fois primaire, émis principalement par les voitures, et secondaire, formé lors de la dégradation des hydrocarbures et en particulier des COV biotiques. Sa dégradation, par photolyse ou oxydation (OH, NO₃) est source de HO₂ et donc d’ozone.

Lors de la campagne de mesures, le formaldéhyde a été mesuré par l’Université Wuppertal (Allemagne) en un seul point de la zone (site de Neuhaeusel). Les résultats de ces mesures pour la deuxième POI sont rapportés sur la Figure V- 5.

Il est délicat d'émettre des conclusions à partir d'un seul point de mesure mais l'on constate que la coïncidence des simulations et des mesures de formaldéhyde est assez faible. En effet, le modèle surestime les concentrations de formaldéhyde la nuit et les sous-estime le jour. Néanmoins, l'allure des courbes (expérimentale et simulée) est globalement similaire, et la variabilité des concentrations assez bien reproduite.

Le biais existant entre les deux profils peut avoir plusieurs explications. L'une des sources de formaldéhyde est la dégradation des hydrocarbures. Des erreurs sur les émissions de NO_x ou de COV peuvent avoir un impact sur la qualité des simulations. Une mauvaise représentation du dépôt sec peut également avoir une influence sur les simulations de HCHO.

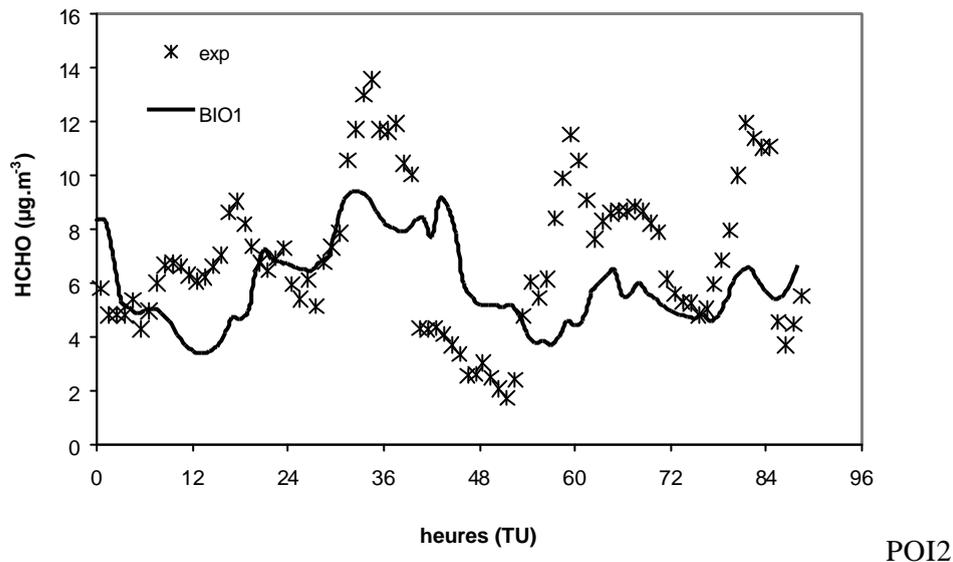
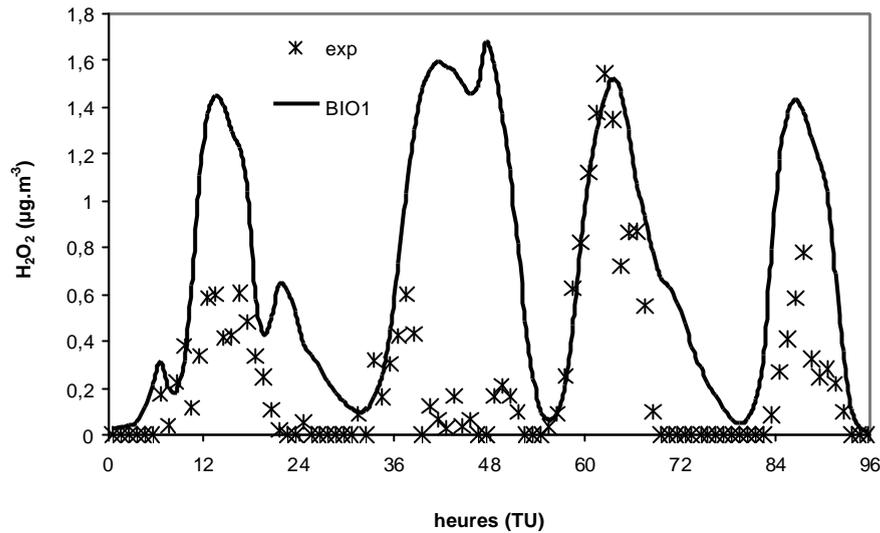


Figure V- 5 : Comparaison entre les concentrations de formaldéhyde (exp) mesurées sur le site de Neuhaeusel par l'Université Wuppertal et (BIO1) les simulations par le modèle CHIMERE. Du 11 juin 00h au 14 juin 16h30.

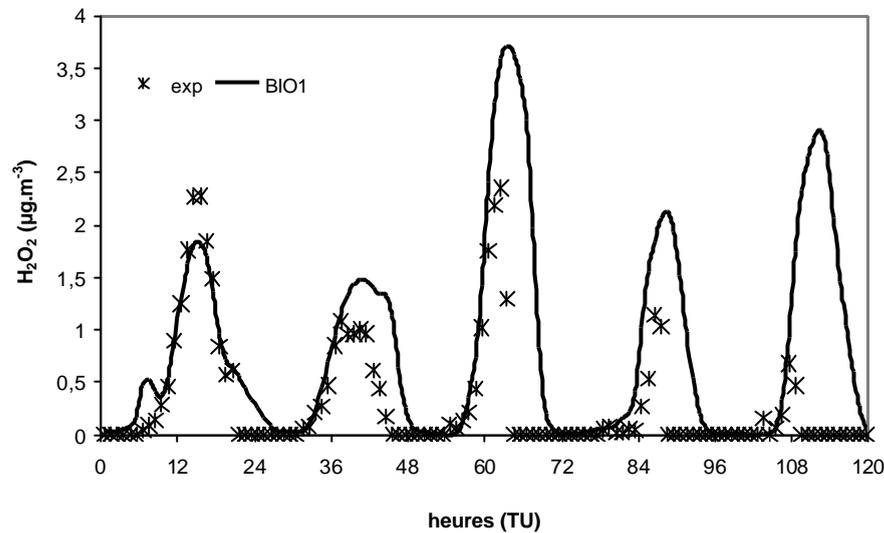
1.2.2. Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est un composé secondaire formé principalement par recombinaison de radicaux hydro-péroxyde et détruit par photolyse ou par oxydation par les radicaux OH et NO₃ (Chapitre II).

Lors de la campagne INTERREG III, ce composé a été mesuré par une équipe du Max-Planck-Institut für Chemie de Mayence (MPI) sur le site de Neuhaeusel. Les valeurs expérimentales mesurées durant les deux POI sont rapportées Figure V- 6.



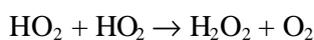
POI1



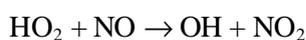
POI2

Figure V-6 : Comparaison entre les concentrations d'hydroperoxyde (exp) mesurées sur le site de Neuhaeusel par le MPI et (BIO1) les simulations par le modèle CHIMERE. POI1 : du 2 juin 00h au 5 juin 23h, POI2 : du 10 juin 00h au 14 juin 23h.

Durant la première POI, les concentrations de H_2O_2 simulées sont nettement surestimées excepté le 4 juin. Lors de la deuxième POI, les concentrations de H_2O_2 sont bien simulées les 10 et 11 juin tandis qu'elles sont largement surestimées les 12, 13 et 14 juin. On peut tout de même noter la bonne corrélation temporelle entre calcul et mesures pour l'apparition des pics. Le biais existant entre les concentrations simulées et mesurées est très important, il pourrait être en partie expliqué par une sous-estimation des concentrations de NO. En effet, la principale réaction de formation de H_2O_2 est la réaction suivante :



Or, la principale voie de dégradation de HO_2 est la réaction avec NO :



1.3. DISCUSSION

Les épisodes de pollution à l’ozone rencontrés durant la campagne de mesures sont généralement bien simulés par le modèle CHIMERE. Néanmoins, certains panaches locaux de pollution ne sont pas mis en évidence. De plus, les concentrations nocturnes d’ozone sont souvent mal simulées. Ceci pourrait être dû, en partie, à la mauvaise qualité des simulations de NO_x, provenant éventuellement d’incertitudes sur l’inventaire. Cela concerne en particulier les sources d’émission locales (agglomérations par exemple).

Concernant le formaldéhyde et l’hydropéroxyde, les profils de concentrations expérimentaux et simulés présentent des différences. Le biais existant pourrait être dû à la faible qualité des simulations de NO_x ou à la prise en compte du dépôt sec. Ce dernier paramètre est d’ailleurs actuellement en cours d’évaluation à l’IPSL.

L’évaluation du modèle CHIMERE sur la période de la campagne de mesures se heurte au manque de données expérimentales concernant les composés autres que l’ozone. En effet, l’ozone a été mesuré sur environ 30 points tandis que le formaldéhyde et le peroxyde d’hydrogène n’ont été mesurés qu’en un seul point. Il est hasardeux de conclure sur la qualité des simulations de ces composés en se référant à ce seul point de mesure.

2. EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES COV BIOTIQUES : SIMULATION DE CAS IDÉALISÉS

La formation de polluants secondaires à partir des COV émis par la biosphère est un processus complexe et non linéaire. Nous proposons, dans un premier temps, d’évaluer et de « quantifier » le rôle des composés biotiques et anthropiques sur la pollution à travers quatre études académiques. Dans le premier cas (NB1) et le deuxième cas (NB2), les émissions de monoterpènes puis d’isoprène sont considérées comme nulles (Figure V- 7). Dans le troisième (NB3), l’ensemble des émissions biotiques a été supprimé et dans le quatrième cas (NA1) ce sont les émissions anthropiques qui sont négligés. Ces cas sont comparés à la situation initiale (BIO1), dans laquelle l’ensemble des COV est pris en compte, comme présenté au paragraphe 1.

Cette étude académique a pour objet de fournir des références sur l’impact effectif des COV biotiques et anthropiques dans la formation de l’ozone en Alsace, qui alimenteront l’analyse de sensibilité menée sur la même région.

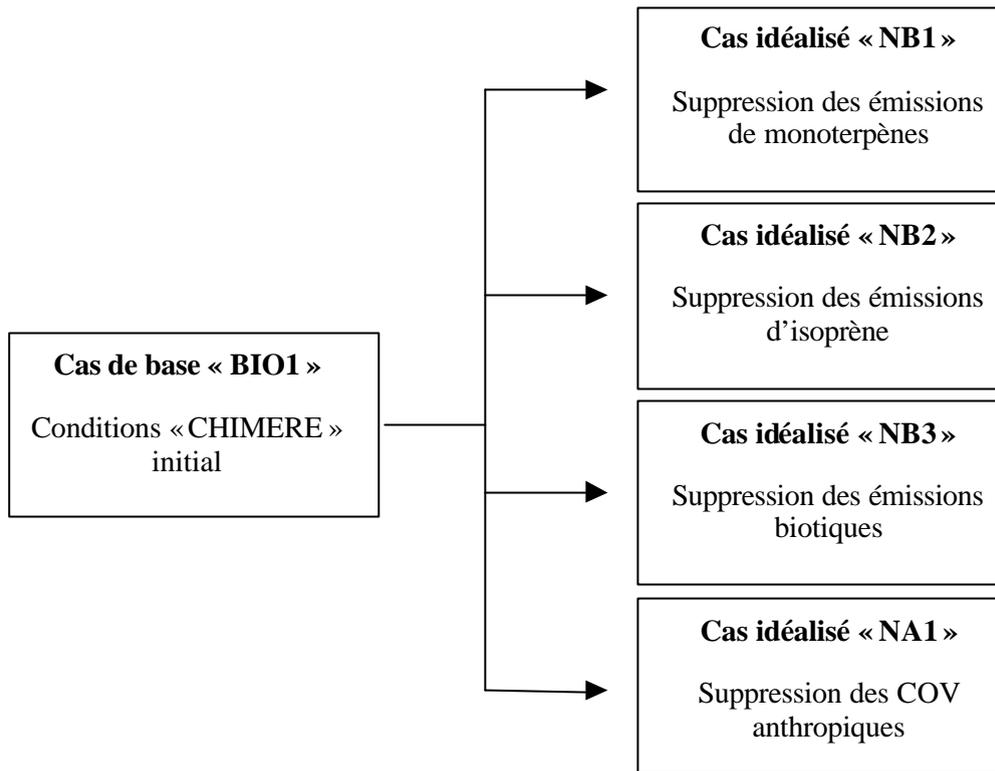


Figure V- 7 : Etude de scénarii

2.1. IMPACT SUR LES CONCENTRATIONS D'OZONE

L'impact des émissions biotiques sur les concentrations d'ozone a été testé durant les deux journées les plus polluées des 2 POI : le 3 et le 12 juin 2003. Les Figures V- 8 représentent les maxima de concentrations d'ozone simulés dans le cas initial et dans les cas idéalisés, NB1 (sans monoterpènes), NB2 (sans isoprène), NB3 (sans COV biotiques) et NA1 (sans COV anthropiques). Globalement, l'isoprène a une influence plus importante sur les pics d'ozone que les monoterpènes durant les deux journées.

Le 3 juin 2003, la formation d'ozone est peu influencée par les monoterpènes. Leur suppression induit une diminution de l'ozone de l'ordre de 5 % dans les panaches. Cette diminution atteint 10 % près de Karlsruhe. En revanche, la suppression des émissions d'isoprène provoque une importante diminution de l'ozone : 25 % aux environs de Karlsruhe, 15 % au niveau des deux maxima d'ozone et environ 5 à 10 % sur le reste de la zone. Lorsque l'ensemble des émissions biotiques est supprimé, la diminution maximale de l'ozone atteint 35 % à proximité de Karlsruhe.

Le 12 juin 2003, les concentrations d'ozone sont nettement supérieures à celles du 3 juin. Les monoterpènes sont responsables au maximum de 10 % de la formation d'ozone. Ce maximum est atteint au niveau du panache de pollution et à la frontière entre la France, l'Allemagne et la Suisse. Le long de la vallée du Rhin, la suppression des émissions de monoterpènes induit une diminution de 5 à 6 % environ de la concentration d'ozone. En s'éloignant de la vallée du Rhin, l'influence des monoterpènes diminue. La suppression des émissions d'isoprène provoque une diminution de l'ozone pouvant atteindre 15 % au niveau du panache de pollution et dans le nord de l'Alsace. Sur le reste de la zone, ces diminutions sont comprises entre 5 et 13 %. Globalement, les COV biotiques influencent très nettement la concentration d'ozone durant ce pic de pollution. En effet, la suppression de leurs émissions induit une diminution de l'ozone pouvant atteindre localement 35 % des concentrations initiales. Autour de Strasbourg, les COV biotiques sont responsables de près de 30 % de la formation d'ozone.

Durant les deux journées de pollution maximale, les principaux panaches de pollution sont d'origine anthropique. En effet, la suppression de ce type d'émission induit une quasi-disparition des panaches situés entre Karlsruhe et Strasbourg. Contrairement à ce qui est observé lorsque les émissions biotiques sont supprimées, l'allure des cartes est totalement modifiée.

Les profils d'ozone avec (BIO1) et sans COV biotiques (NB1, NB2 et NB3) ont été tracés pour la période de la seconde POI en trois sites de la zone d'étude où les concentrations d'ozone ont dépassé le seuil d'information (Figure V- 9). Sur les trois sites, les maxima d'ozone ont été atteints le 12 juin 2003. Ces pics sont bien simulés par le modèle (Figure V- 9 – BIO1). Sur le site de Colmar Est, le pic d'ozone est sous-estimé ; néanmoins, le modèle simule le dépassement du seuil d'information pour l'ozone ($> 180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

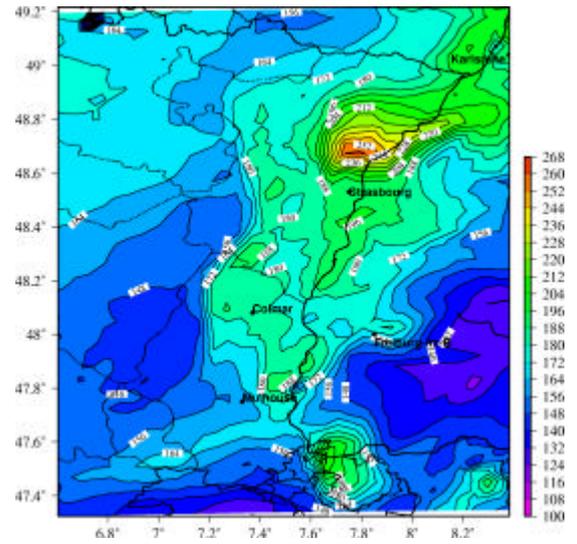
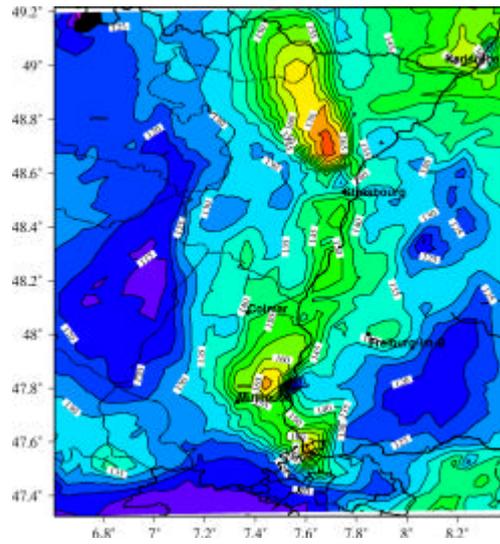
Sur les trois sites, l'impact des monoterpènes sur les concentrations d'ozone simulées est faible. En effet, les courbes avec (BIO1) et sans monoterpènes (NB1) sont quasi-similaires. Le 12 juin 2003 néanmoins, jour du principal pic d'ozone, les monoterpènes provoquent une légère augmentation des concentrations. Les simulations des concentrations d'ozone à l'est de Colmar (48,08 – 7,36), ne dépassent plus le seuil d'information le 12 juin, lorsque les émissions monoterpéniques sont négligées. L'impact de l'isoprène sur les concentrations d'ozone est nettement plus important sur les trois sites. En effet, la suppression des émissions d'isoprène induit une diminution globale des concentrations d'ozone tout au long de la POI. Le 12 juin, le dépassement du seuil d'information sur les trois sites n'est pas simulé par le modèle si les émissions d'isoprène ne sont pas prises en compte.

Les profils obtenus après suppression de l'ensemble des émissions biotiques sont quasi-similaires à ceux obtenus après suppression des émissions d'isoprène, excepté le 12 juin où une différence notable entre les deux profils est observée.

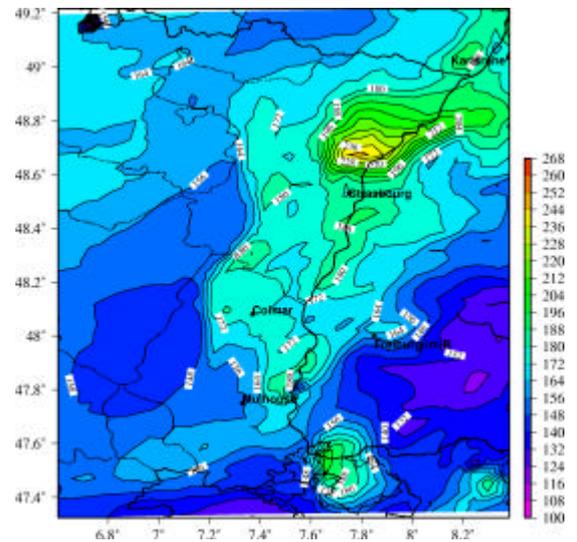
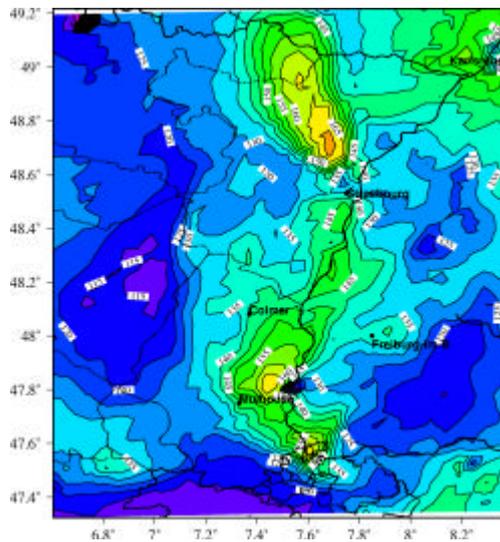
3 juin

12 juin

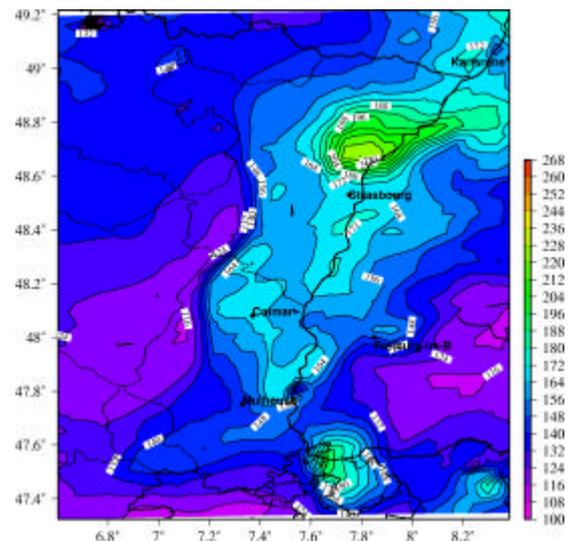
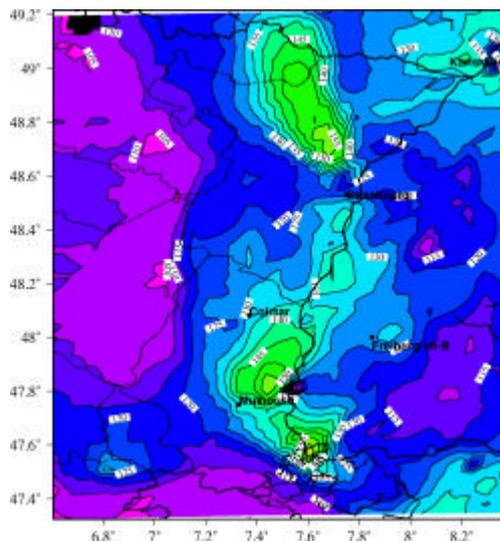
BIO1



NB1



NB2



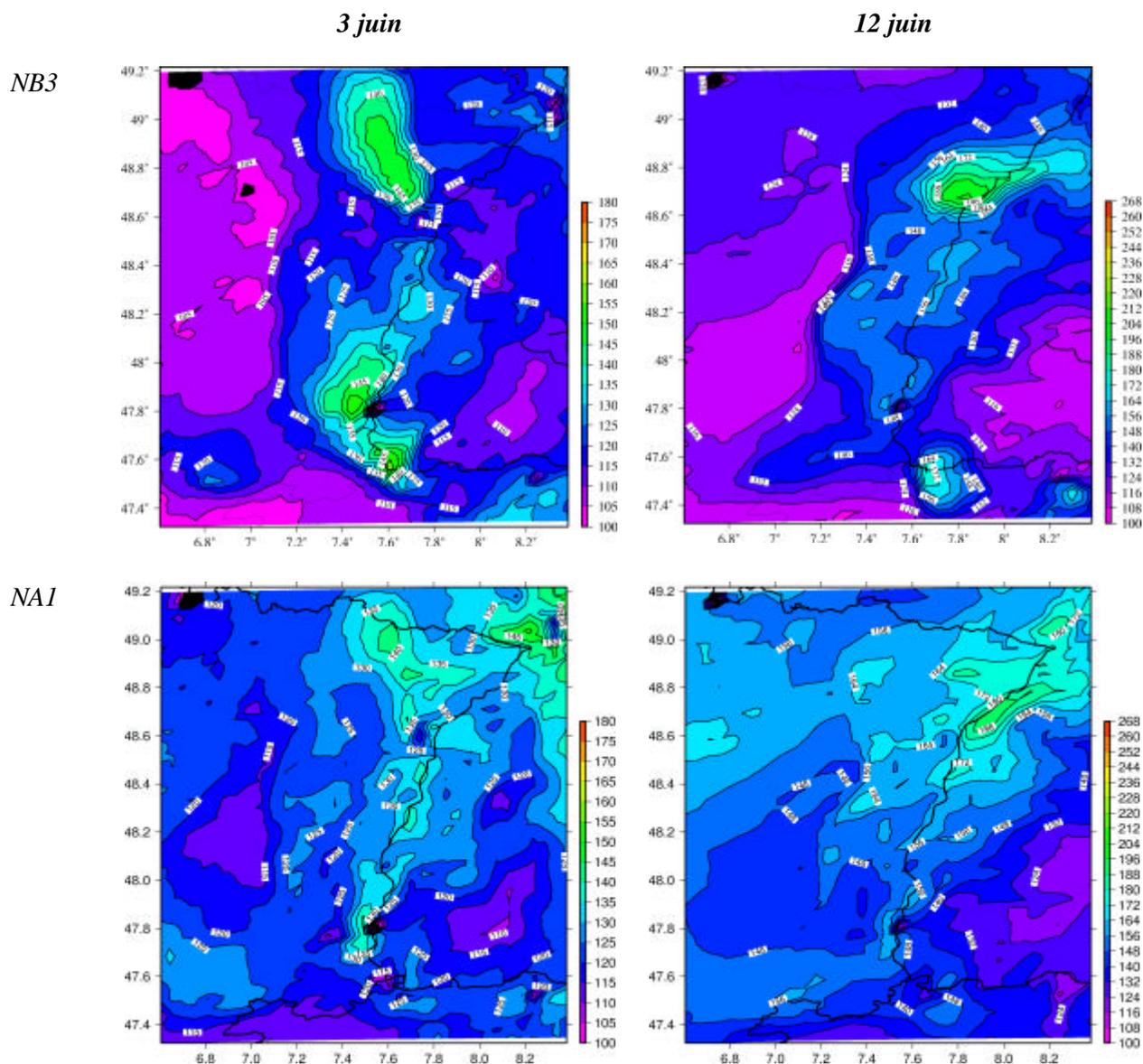


Figure V- 8 : Cartes des maxima de concentrations d’ozone simulés les 3 et 12 juin 2003. (BIO1) avec l’ensemble des COV, (NB1) sans monoterpènes, (NB2) sans isoprène, (NB3) sans COV biotiques et (NA1) sans les émissions anthropiques

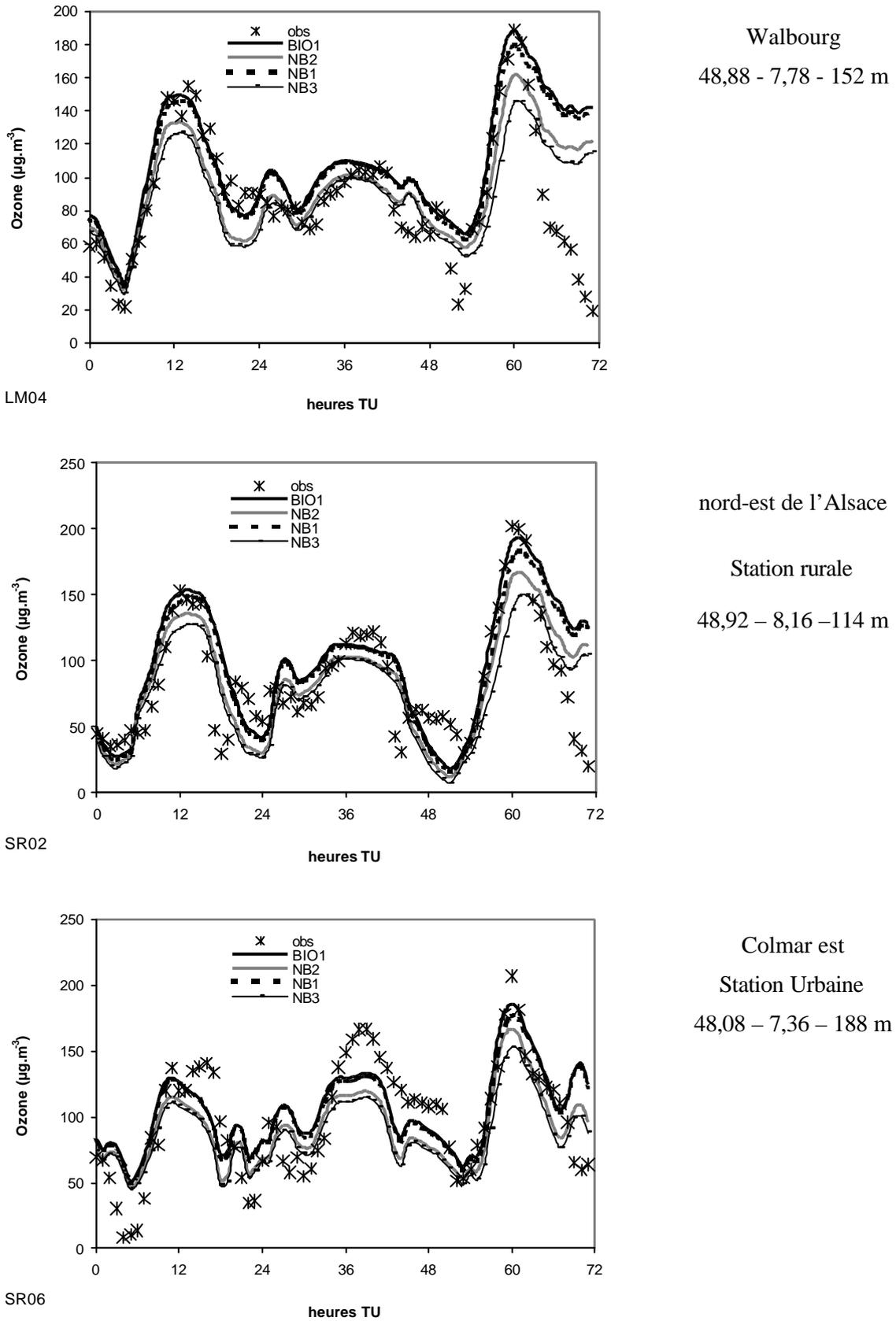


Figure V-9 : Comparaison entre les profils des concentrations d'ozone observés et simulés avec BIO1, NB1, NB2 et NB3 sur trois stations de la zone d'étude – Du 10 au 12 juin 2003

2.2. IMPACT DES ÉMISSIONS BIOTIQUES SUR LES AUTRES COMPOSÉS

L'impact des émissions des COV biotiques sur les simulations de formaldéhyde et de peroxydes d'hydrogène est variable. Dans le cas du formaldéhyde, l'isoprène est l'un des principaux précurseurs de ce composé. En effet, lorsque les émissions d'isoprène sont négligées, les concentrations de formaldéhyde sont réduites de moitié. Cette diminution est particulièrement visible le jour. Le rôle des monoterpènes est beaucoup plus faible (Figure V- 10). Le 11 juin, il y a peu de différences entre les profils obtenus avec et sans les monoterpènes. Le 12 juin, la suppression des émissions monoterpéniques induit une diminution significative des concentrations. Le 13 et le 14 juin, les variations induites sont plus faibles. Les COV biotiques sont des précurseurs importants du formaldéhyde simulé, la suppression de l'ensemble des émissions induit une diminution du formaldéhyde proche de 60 %.

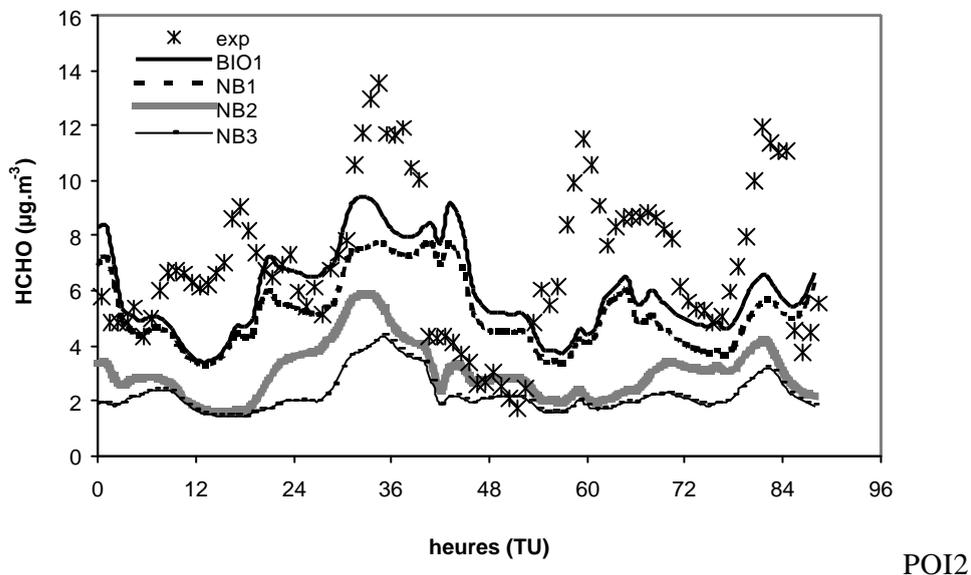


Figure V- 10 : Comparaison entre les concentrations de formaldéhyde, (exp) mesurées sur le site de Neuhaeusel par l'Université Wuppertal et les simulations (BIO1) avec les COV biotiques (NB1) sans monoterpènes, (NB2) sans isoprène et (NB3) sans COV biotiques. Du 11 au 14 juin inclus.

Les simulations des concentrations de H_2O_2 sont sensibles à la présence des COV biotiques. La formation de H_2O_2 est plus sensible aux émissions d'isoprène qu'aux émissions de monoterpènes. Le 1^{er} juin, la suppression des émissions d'isoprène provoque jusqu'à 30 % de diminution du pic de peroxyde d'hydrogène. Lorsque les émissions de monoterpènes sont négligées, les pics de H_2O_2 diminuent de 10 % maximum (Figure V- 11).

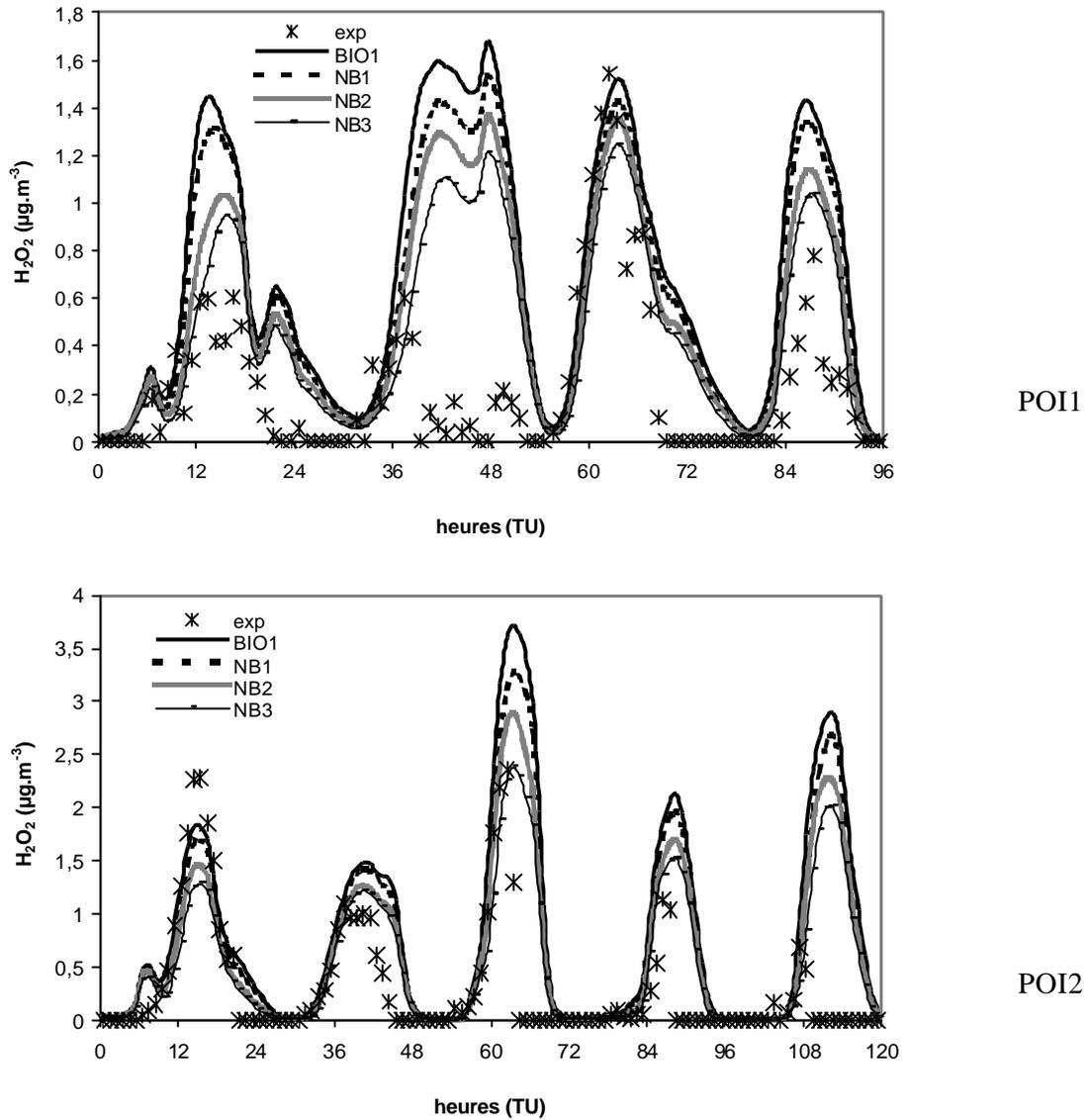


Figure V- 11 : Comparaison entre les concentrations de H₂O₂, (exp) mesurées sur le site de Neuhaeusel par le MPI et les simulations (BIO1) avec les COV biotiques (NB1) sans monoterpènes, (NB2) sans isoprène et (NB3) sans COV biotiques. POI1 : entre le 2 et le 5 juin inclus. POI2 : du 10 au 14 juin inclus.

3. SENSIBILITÉ À LA RÉPARTITION GÉOGRAPHIQUE DE LA VEGETATION

Dans la version initiale du modèle CHIMERE régional, l'occupation des sols par la végétation a été spatialisée à partir de la base de données GLCF (Global Land Cover Facility, Hansen *et al.*, 2000) avec une résolution de 1km x 1km. A chaque maille contenant une surface forestière est associée en pourcentage la composition française « moyenne ». Cet inventaire forestier initialement présent sera référencé par le terme « OCC1 ».

Dans le cadre de notre étude, un inventaire spatialisé de chaque essence forestière par maille de CHIMERE (5 km x 5 km) nous a été fourni par l'ASPA (« OCC2 »). Cet inventaire est spécifique à la région Alsace, il s'appuie sur les données de l'Inventaire Forestier National (IFN).

Un impact significatif sur la composition et l'abondance des COV biotiques dû à l'ajustement de l'inventaire forestier est attendu. En effet, dans la version initiale du modèle, la forêt de la zone d'étude conformément à la composition moyenne de la forêt française, présente une majorité de feuillus et principalement de chênes, forts émetteurs d'isoprène. Or, la forêt du nord-est de la France est composée principalement de conifères, le hêtre y est aussi très abondant et les chênes présents en moins grande quantité que dans le reste de la France (Figure IV- 3).

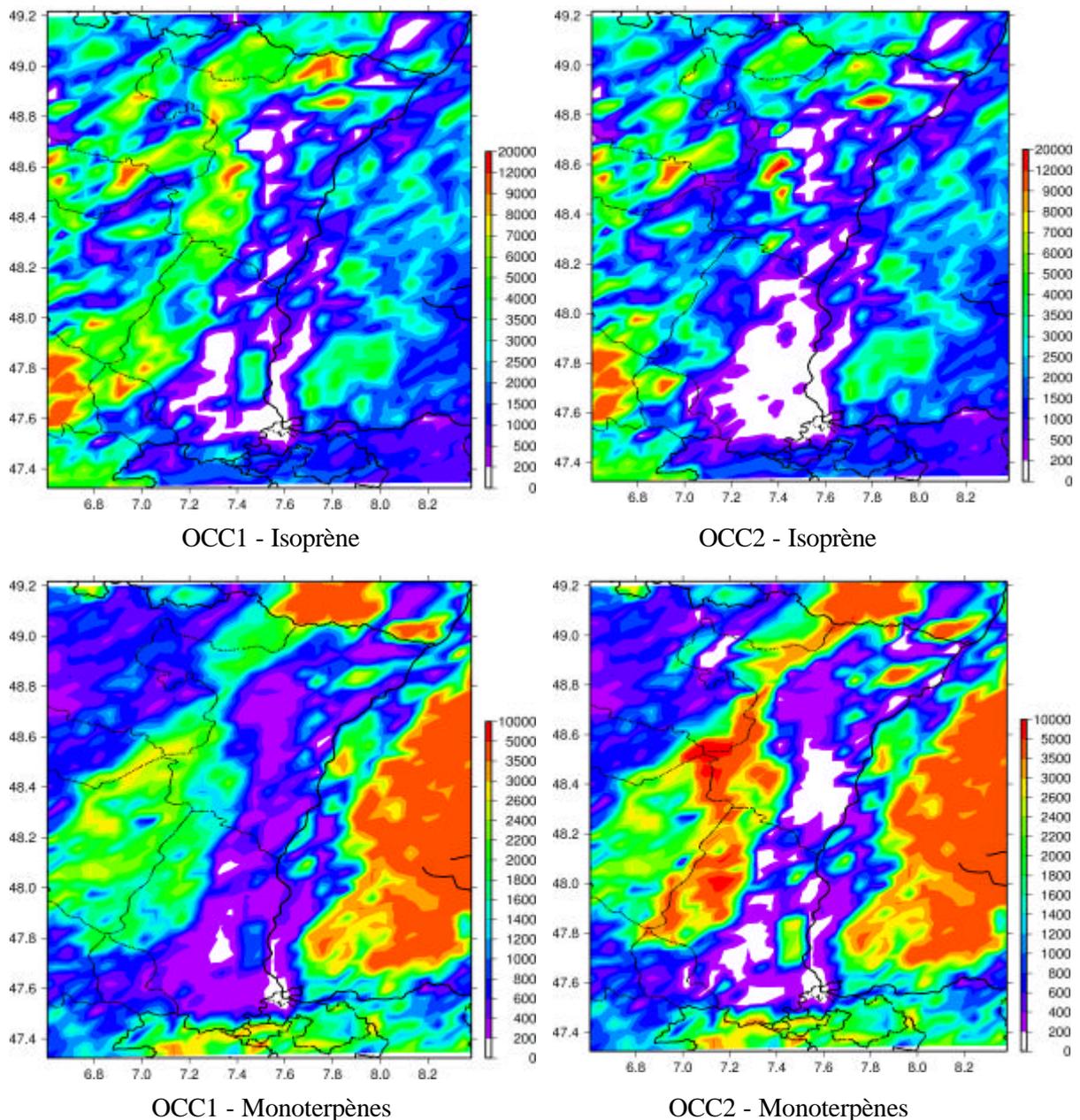
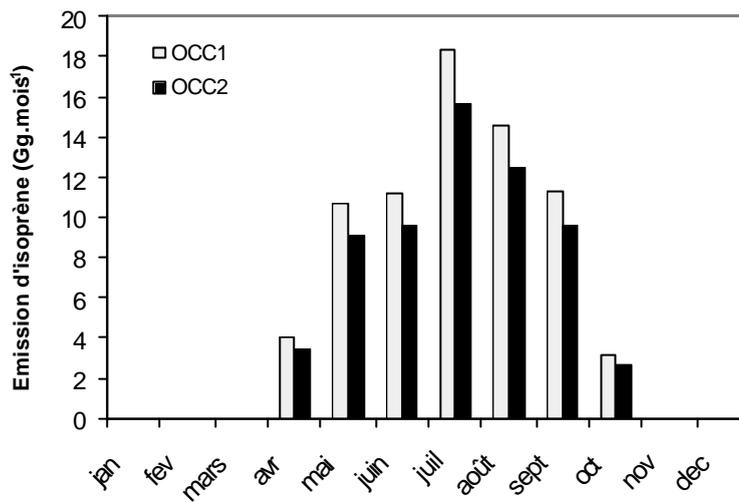
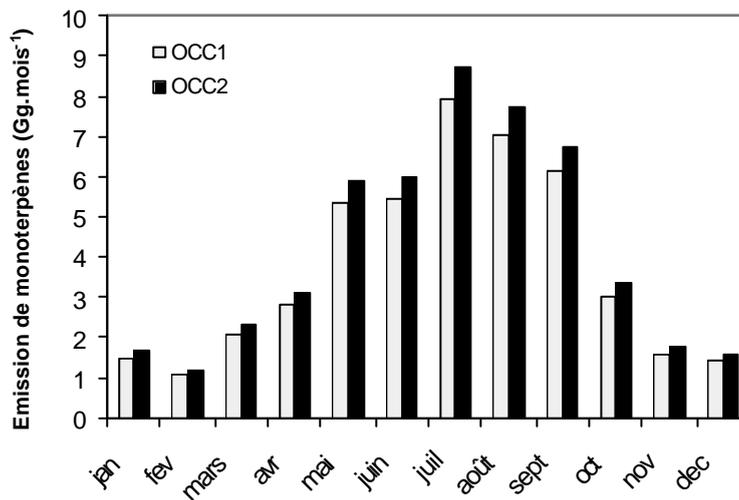


Figure V- 12 : Emissions annuelles d'isoprène et de monoterpènes en kg.km^2 (OCC1) avec l'inventaire forestier initial (OCC2) avec l'inventaire forestier spécifique de la zone d'étude

La prise en compte d'une base de données d'occupation du sol spécifique de la zone étudiée a un impact important sur les émissions annuelles d'isoprène et de monoterpènes. Une diminution drastique des émissions d'isoprène est ainsi observée (Figure V- 12), ainsi qu'une augmentation des émissions de monoterpènes. Les émissions annuelles d'isoprène sur la zone considérée chutent ainsi de 73 à 63 Gg.an⁻¹ tandis que les émissions de monoterpènes augmentent plus faiblement, de 45 à 50 Gg.an⁻¹. Ces variations sont dues au fait que la répartition des espèces boisées en France n'est pas homogène sur le territoire. Globalement, sur l'ensemble de la zone d'étude, la carte des émissions de terpènes est modifiée.



a



b

Figure V- 13 : Emissions mensuelles (a) d'isoprène et (b) de monoterpènes simulées avec la répartition géographique « OCC1 » et « OCC2 »

Les différences observées sont maximales en juillet et d'août, et sont très significatives en mai, juin et septembre (Figure V- 13). Sur la période considérée, les émissions d'isoprène et de monoterpènes varient respectivement de 15 et 10 %.

3.1. SIMULATION DES CONCENTRATIONS D'ISOPRÈNE

Durant la campagne de mesures, les concentrations atmosphériques d'isoprène ont été mesurées sur le site de Rossfeld par l'ASPA. La Figure V- 14 représente les concentrations moyennes sur 24h, observées et simulées avec les deux types d'occupation des sols. Les simulations obtenues à partir des données d'occupation des sols fournies par l'ASPA sont plus proches des valeurs atmosphériques que les simulations initiales. En effet, initialement, les concentrations d'isoprène simulées étaient largement surestimées. A l'échelle de la journée, les simulations obtenues avec « OCC2 » sont satisfaisantes et améliorées par rapport à celles obtenues avec « OCC1 ».

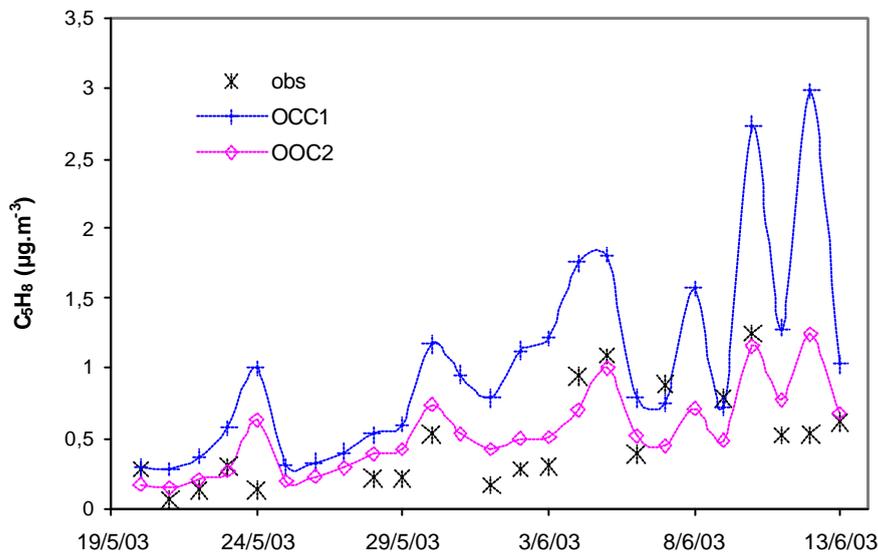


Figure V- 14 : Comparaison entre les concentrations journalières d'isoprène atmosphérique (obs) observées et simulées avec l'occupation des sols (OCC1) initiale (OCC2) modifiée

3.2. SIMULATION DES POLLUANTS SECONDAIRES

La Figure V- 15 représente les cartes de maxima de concentrations de polluants secondaires le 12 juin 2003, simulées à partir de l'inventaire initial (OCC1) et l'écart entre les simulations avant et après la remise à jour de l'inventaire forestier (OCC2 – OCC1).

Pour l'ensemble des polluants, une diminution des concentrations est observée, bien que pour les PANs, la situation soit plus contrastée.

La diminution constatée est inférieure à 10 % pour l’ozone, mais elle atteint néanmoins $10 \mu\text{g.m}^{-3}$. Les principales différences sont localisées aux frontières Est et Ouest de l’Alsace. Sur l’ensemble de la période de simulation (30 jours), les erreurs statistiques calculées avec les deux inventaires forestiers sont peu différentes. Une diminution de la RMS, de l’ordre de $1 \mu\text{g.m}^{-3}$ est observée sur l’ensemble des stations ainsi que, parfois, une diminution de la corrélation d’une valeur de 0,01. Lorsque seules les concentrations d’ozone supérieures à $120 \mu\text{g.m}^{-3}$ sont prises en compte, la RMS peut augmenter de 1 à $2 \mu\text{g.m}^{-3}$ avec le nouvel inventaire (l’ensemble des statistiques obtenues pour des concentrations d’ozone supérieures à $120 \mu\text{g.m}^{-3}$ est fourni en Annexe I).

Concernant le formaldéhyde, les différences observées entre les concentrations simulées avec les deux inventaires sont faibles au niveau du panache. En revanche, dans l’Ouest de l’Alsace et en particulier dans la forêt des Vosges, les différences peuvent atteindre 50 % de la concentration simulée avec le cas de base.

Les concentrations de PANs sont moins sensibles au changement d’inventaire. Comme pour les autres polluants, une diminution des concentrations est visible, en particulier dans le centre de l’Alsace, où une diminution de l’ensemble des émissions est observées. Dans l’Ouest de l’Alsace, une faible augmentation des PANs est constatée qui pourrait être corrélée à l’augmentation des émissions de monoterpènes.

Globalement, l’allure des cartes de maxima des trois polluants secondaires reste la même avec les deux inventaires. Les diminutions observées pour l’ensemble des polluants semblent avoir pour origine la diminution des émissions d’isoprène. L’augmentation des émissions de monoterpènes semble avoir une influence moindre. Ceci est particulièrement vrai concernant les concentrations de formaldéhyde. Ce carbonyle est produit en grande quantité lors de la dégradation de l’isoprène tandis qu’il est peu produit par les monoterpènes avec le code chimique initial.

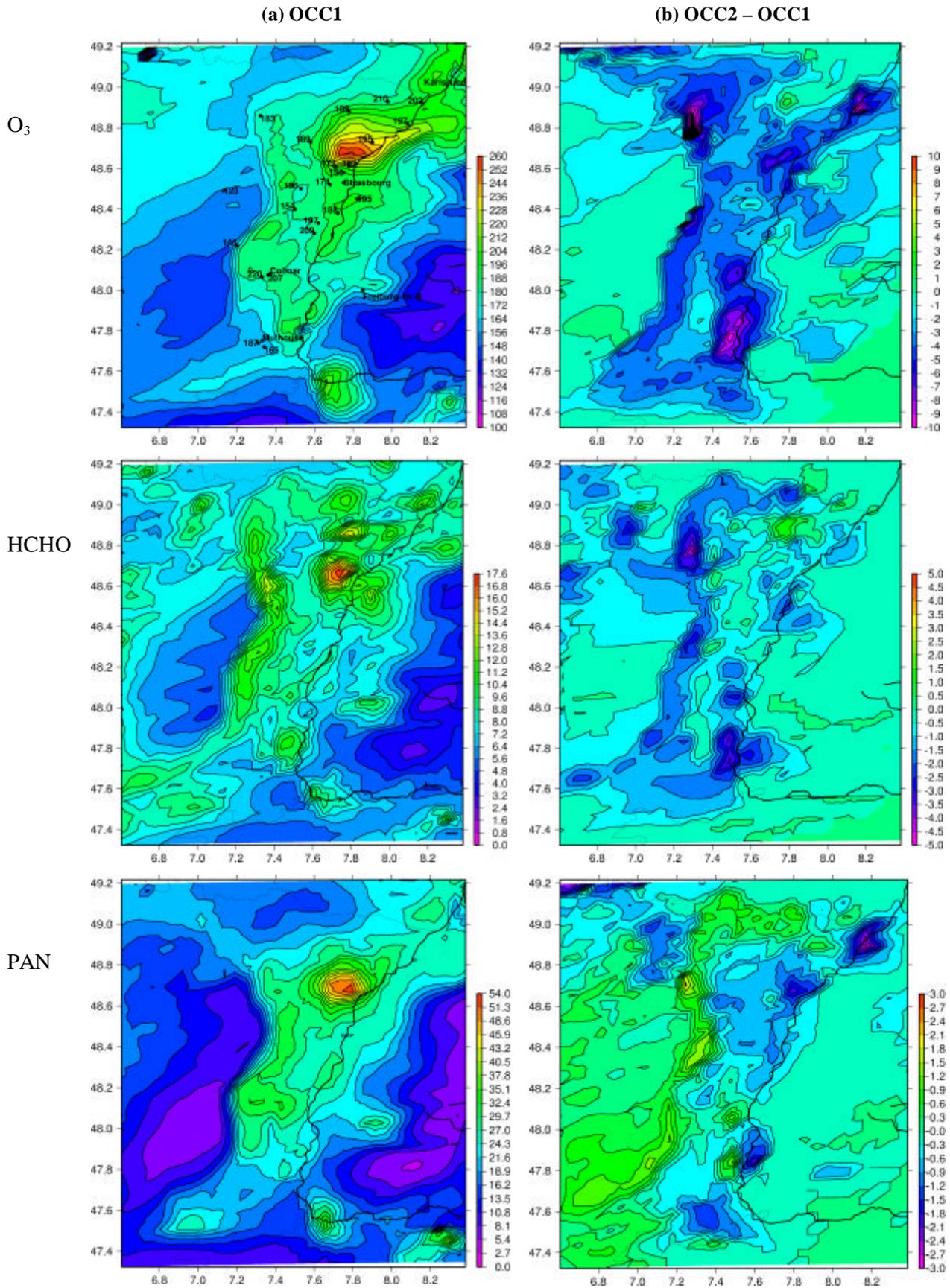


Figure V- 15 : (a) Maxima des concentrations d'ozone, de HCHO et de PAN simulés avec OCC1 et (b) différence entre les maxima (OCC2-OCC1), le 12 juin

4. LA NOUVELLE BASE DE DONNÉES DES FACTEURS D'ÉMISSION BIOTIQUE

La base de données des facteurs d'émission biotique initialement présente dans le modèle CHIMERE est tirée de l'inventaire européen mis au point par Simpson *et al.* (1999). Dans le cadre de cette étude, une nouvelle base a été développée. Elle se base sur les facteurs d'émission obtenus lors de la campagne de mesures (Chapitre IV), sur l'inventaire des émissions par le couvert végétal français mis au point par Luchetta (1999) et Simon *et al.* (2001) et sur des données bibliographiques récentes. Ces deux versions sont présentées dans le Tableau IV- 7. La principale différence entre les bases de données européenne et française présentées ici concerne les émissions monoterpéniques de *Fagus sylvatica*. Toutefois, d'autres espèces (*Pinus sylvestris*, *Abies alba*, *Picea abies*...) présentent également des taux d'émission terpéniques distincts d'un inventaire à l'autre. L'abondance de ces espèces dans la forêt française peut provoquer une différence significative des émissions globales.

4.1. IMPACT SUR LES ÉMISSIONS ANNUELLES DE COV BIOTIQUES À L'ÉCHELLE RÉGIONALE

A partir de la base de données d'occupation du sol fournie par l'ASPA, les émissions annuelles de COV biotiques sont simulées avec les deux bases de données des facteurs d'émission (Figure V- 16) :

- **INV1** : la base de données européenne (Simpson *et al.*, 1999),
- **INV2** : la base de donnée française développée par Luchetta (1999) et Simon *et al.* (2001) et remis à jour à partir des données bibliographiques récentes et des mesures effectuées durant la campagne de terrain.

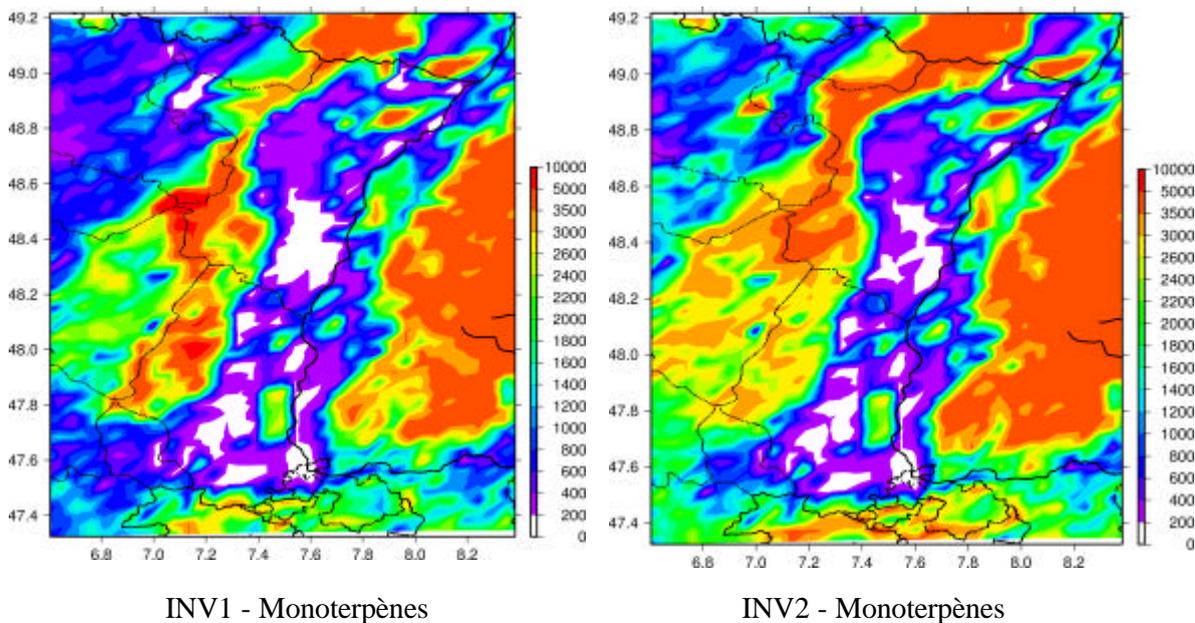


Figure V- 16 : Emissions annuelles de monoterpènes en France (kg.km^2), (INV1) simulées à partir de l'inventaire de « Simpson » et (INV2) simulées à partir de l'inventaire français mis à jour

Dans la zone étudiée, l'application de la nouvelle base de données, spécifique de la France induit une augmentation significative des émissions annuelles de monoterpènes, en particulier dans l'est et le nord de l'Alsace. Cette augmentation est en partie due aux émissions par *Fagus sylvatica*.

En Allemagne, la situation est plus contrastée. Les principales espèces forestières prises en compte par le modèle sont *Pinus sylvestris* et *Picea abies*. Dans l'inventaire spécifique de la France, le potentiel standard d'émission de *Picea abies* est inférieur au potentiel admis dans l'inventaire européen, tandis que le potentiel standard d'émission de *Pinus sylvestris* est supérieur. Les émissions annuelles en Allemagne sont plus importantes sur l'ensemble de la zone mais elles atteignent des pics globalement plus faibles. Les émissions annuelles de monoterpènes subissent une augmentation de 20 % environ avec la nouvelle base de données (de 50 à 59 Gg.an⁻¹). Durant les deux mois d'étude (Figure V- 17), cette augmentation est également significative, les émissions augmentent de 12 à 14,5 Gg. En revanche, le changement de base de données des facteurs d'émission a très peu d'impact sur les émissions d'isoprène (diminution inférieure à 3 %).

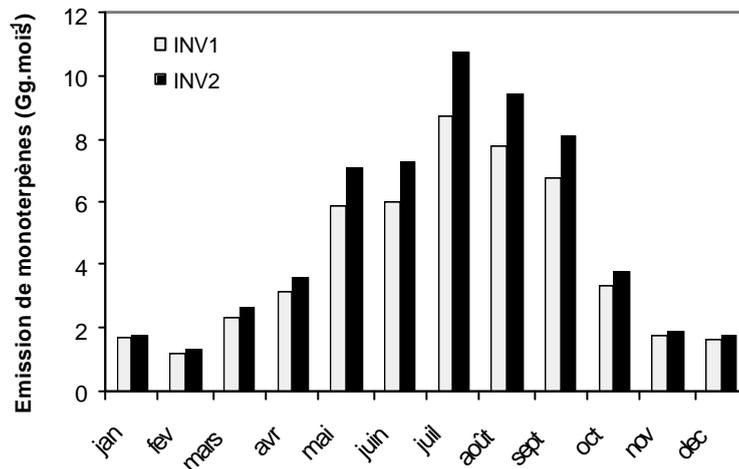
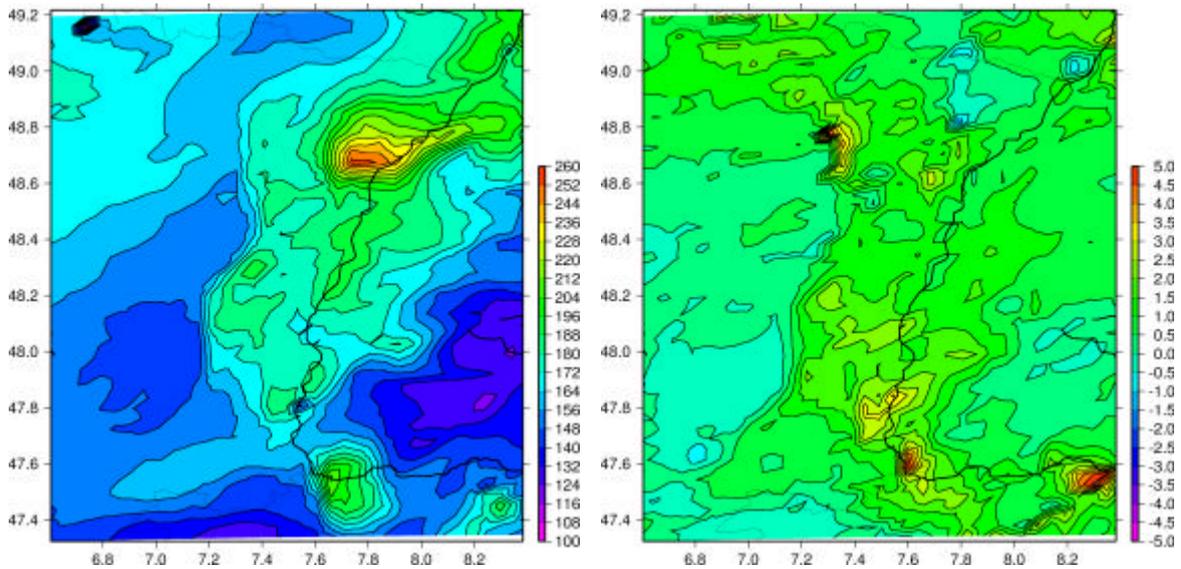


Figure V- 17 : Emissions mensuelles de monoterpènes simulées avec les bases de données « INV1 » et « INV2 »

4.2. IMPACT SUR LES CONCENTRATIONS DE POLLUANTS SECONDAIRES

L'influence du passage de la base de données des facteurs européens à la base de données spécifique de la zone d'étude est évaluée sur l'épisode de pollution du 12 juin 2003. Le cas de base présenté (INV1) correspond au modèle initial prenant en compte l'occupation des sols spécifique de la zone considérée (paragraphe 3). Les cartes (INV2-INV1) représentent l'écart entre les simulations avant et après la prise en compte de la base de données « française ».

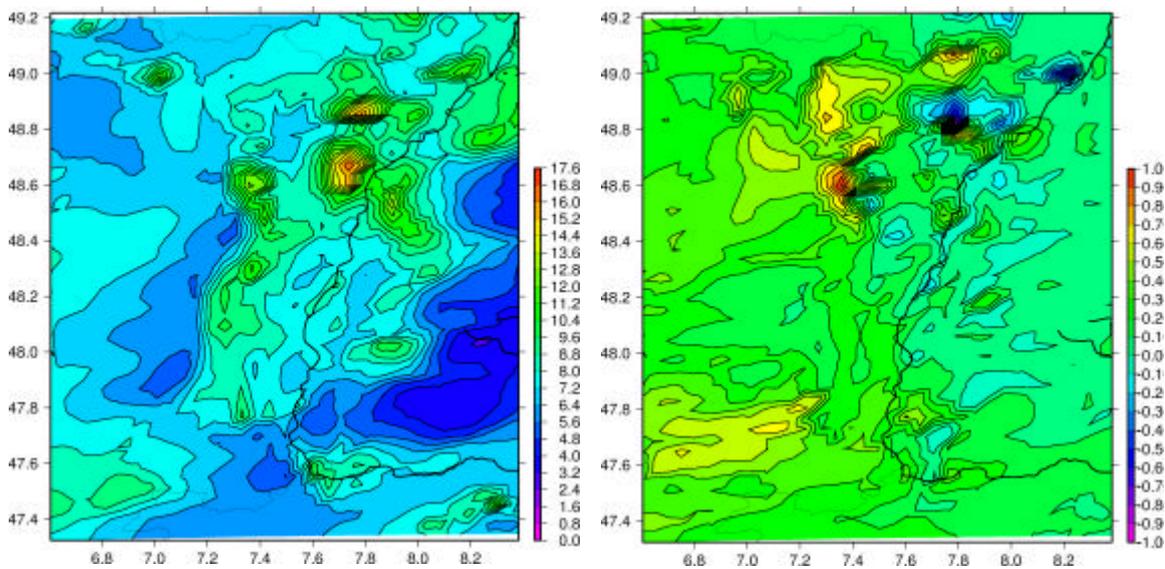


INV1 – maxima d’ozone – Le 12 juin 2003

INV2 – INV1– Le 12 juin 2003

Figure V- 18: (INV1) Maxima des concentrations d’ozone avec la base de données de Simpson et al. (1999), (INV2-INV1) différence des maxima d’ozone obtenus avec les 2 bases de données

Lors de l’épisode de pollution du 12 juin 2003, les variations sur les maxima des concentrations d’ozone induites par les modifications apportées à l’inventaire des facteurs d’émission biotique sont très faibles (Figure V- 18). L’introduction du nouvel inventaire «INV2» provoque une augmentation de l’ozone troposphérique inférieure à $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ au niveau du panache de pollution, ce qui représente une très faible différence relative. L’augmentation des émissions de monoterpènes à l’ouest de l’Alsace se répercute peu sur les concentrations d’ozone simulées dans cette zone. Sur un mois de simulation, les statistiques obtenues avant et après la remise à jour de l’inventaire sont similaires.



INV1 – maxima de HCHO – Le 12 juin 2003

INV2 – INV1– Le 12 juin 2003

Figure V- 19: (INV1) Maxima des concentrations de HCHO avec l’inventaire de Simpson et al. (1999), (INV2-INV1) différence des maxima de HCHO obtenus avec les 2 inventaires

Dans le cas du formaldéhyde, le maximum de concentration obtenu le 12 juin 2003 est de l'ordre de $17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Figure V- 19). L'utilisation de la nouvelle base de données des facteurs d'émission induit une augmentation des concentrations de formaldéhyde dans l'ouest de l'Alsace. Cette augmentation peut être associée aux émissions de *Fagus sylvatica*.

Une augmentation significative des concentrations de PANs est observée avec l'utilisation de la nouvelle base de données. Elle atteint $3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ dans le nord-ouest de l'Alsace et $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ dans le sud-est (Figure V- 20). Il est cependant difficile d'évaluer la qualité des simulations car ces espèces n'ont pas été mesurées lors de la campagne.

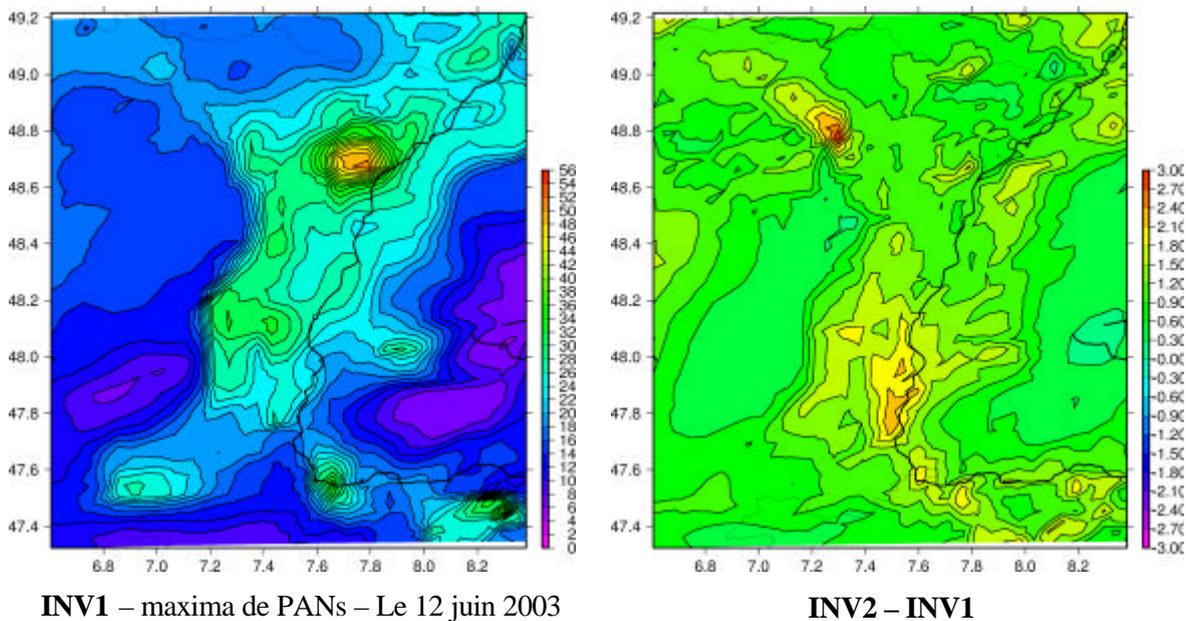


Figure V- 20 : (INV1) Maxima des concentrations de PANs avec l'inventaire de Simpson et al (1999), + (INV2-INV1) différence des maxima de PANs obtenus avec les 2 inventaires

Dans le cas du formaldéhyde, les faibles variations observées après modification de la base de données des facteurs d'émission biotique pourraient être liées à la manière relativement succincte dont les monoterpènes sont pris en compte par le modèle. En effet, la dégradation de l' α -pinène produit peu de formaldéhyde, tandis que le sabinène, principal composé émis par *Fagus sylvatica*, dont le taux d'émission standard a été modifié dans « INV2 », est un précurseur de ce carbonyle.

Dans le cas des PANs, l'augmentation est en partie liée à l'insertion du nouveau taux d'émission de *Fagus sylvatica*. Dans le code chimique initial, l' α -pinène est le seul monoterpène pris en compte, or, ce composé est un important précurseur de PANs. Nous pouvons supposer que si l'ensemble des monoterpènes était représenté, le changement de base de données ne provoquerait pas une telle augmentation des PANs. La pertinence de ces hypothèses est évaluée dans l'étude de sensibilité au schéma chimique présenté au paragraphe 6.

5. LES ALGORITHMES D'ÉMISSION

Les émissions instantanées d'isoprène et de monoterpènes dépendent des paramètres météorologiques (température foliaire et dans certains cas, PAR). A une échelle de temps supérieure (saison, année), d'autres facteurs du milieu interviennent dans la modulation des niveaux, et parfois dans la détermination de leur composition (Chapitre I).

Des algorithmes rendant compte de l'influence de ces paramètres ont été intégrés au modèle d'émissions biotiques. Les potentiels standards d'émission ont ainsi été déclinés en fonction des paramètres météorologiques classiques, ainsi qu'en fonction de la saison et de la position de la feuille dans la canopée. Leur influence sur les concentrations de polluants secondaires a été testée à partir du modèle régional optimisé, dans lequel l'occupation des sols (paragraphe 3) et la base de données des facteurs d'émission (paragraphe 4) sont spécifiques de la région.

5.1. IMPACT SUR LES ÉMISSIONS DE COV BIOTIQUES

Les émissions annuelles de COV biotiques sont simulées avec les algorithmes classiques et les algorithmes modifiés :

- **ALG1** : représente les algorithmes « classiques » (EI- 5 et 6) rendant compte de l'influence de la température et du PAR sur les émissions biotiques,
- **ALG2** : représente les algorithmes modifiés. Les facteurs correctifs de saison et de canopée sont pris en compte dans ces algorithmes (EI- 9 et 10).

Une diminution très significative des émissions annuelles d'isoprène et de monoterpènes est constatée avec l'utilisation des algorithmes modifiés «ALG2 » (Figure V- 21). Cette diminution atteint 44 % des émissions annuelles d'isoprène, elles chutent ainsi de 61 à 33 Gg.an⁻¹. Concernant les monoterpènes, la diminution est moins importante mais atteint néanmoins 34 % des émissions initiales (de 59 à 39 Gg.an⁻¹).

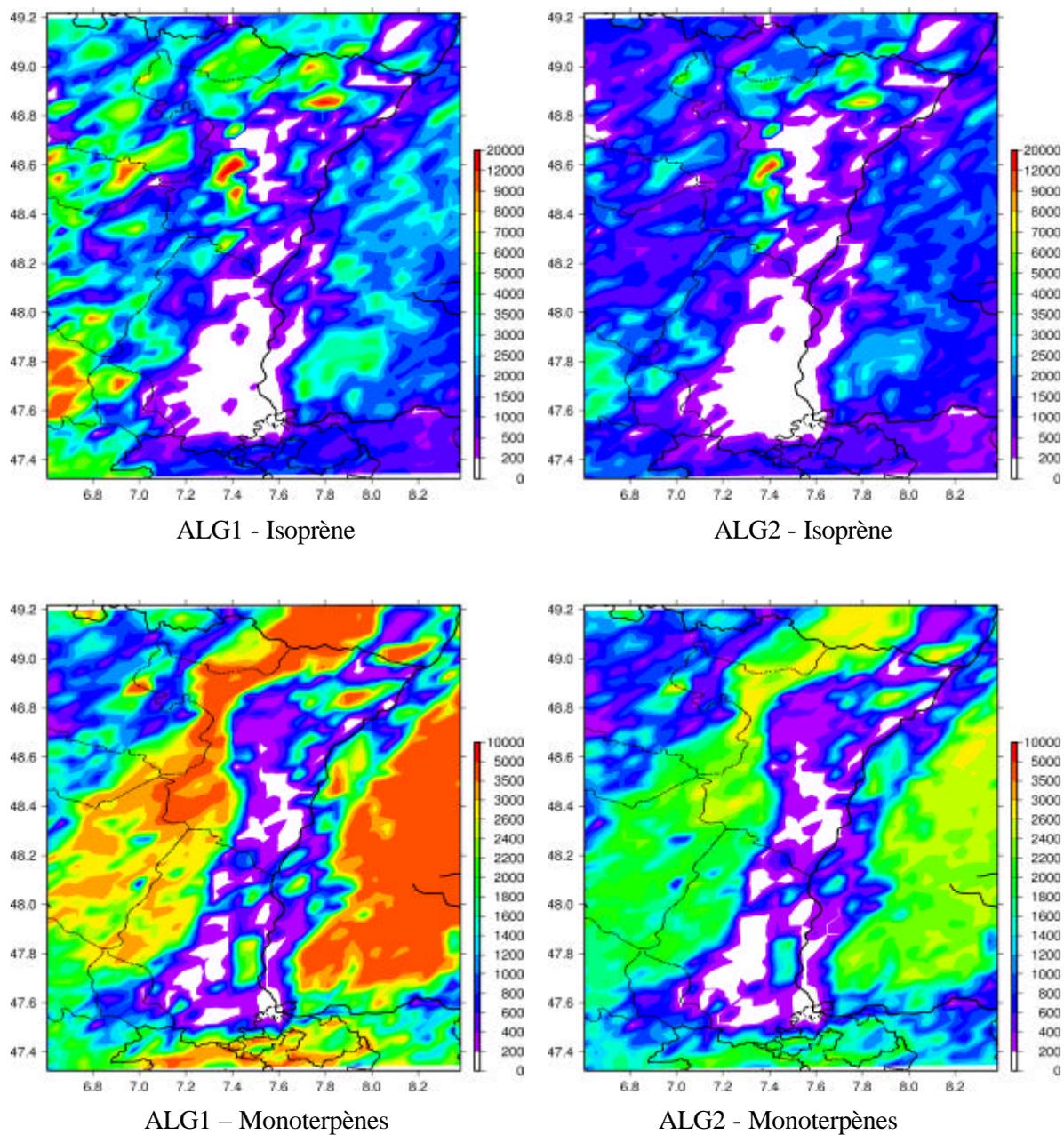


Figure V- 21 : Emissions d'isoprène et de monoterpènes (kg.km²) avec les algorithmes d'émission classiques (ALG1) et les algorithmes modifiés (ALG2)

La diminution des émissions d'isoprène est particulièrement importante durant les mois de mai, juin et septembre (Figure V- 22). Sur les deux mois de cette étude, les émissions chutent ainsi de 18 à 8 Gg (57 % de diminution). Concernant les monoterpènes, les diminutions sont relativement faibles en été, et sont plus importantes au printemps et en automne. Durant les mois de mai et de juin, les émissions varient de 14,5 à 12 Gg sur la zone considérée.

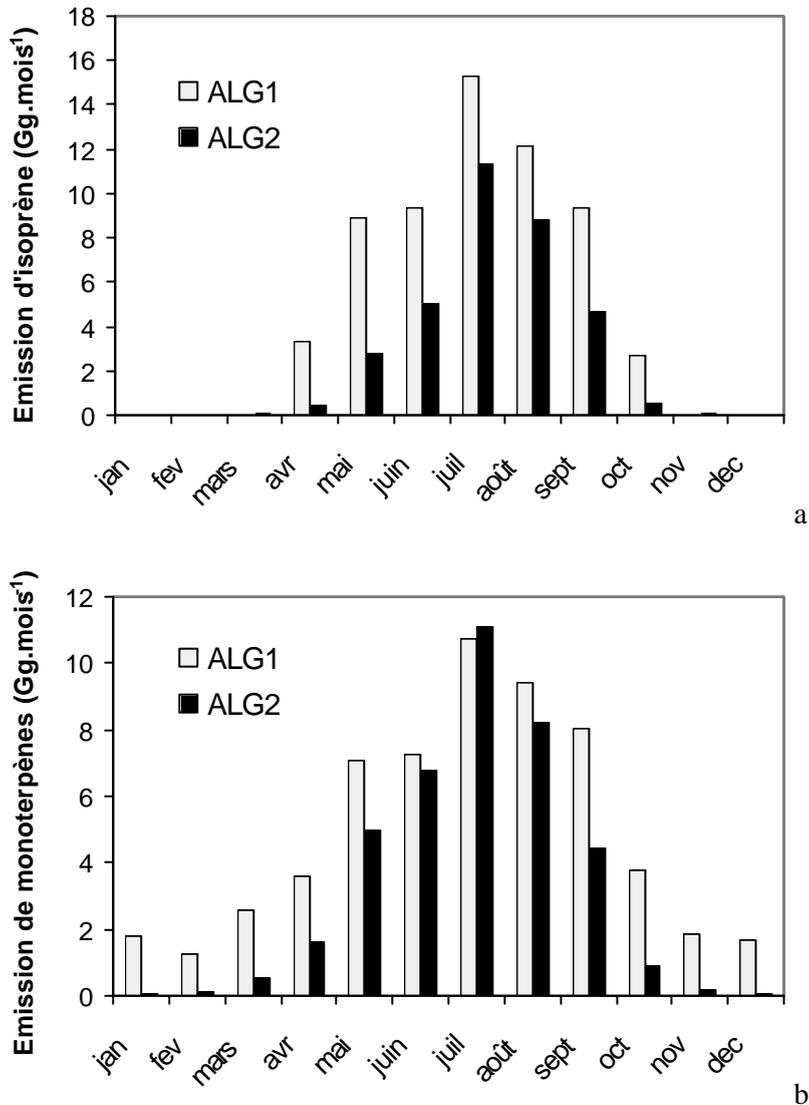


Figure V- 22 : Emissions mensuelles (a) d'isoprène et (b) de monoterpènes obtenues avec les algorithmes classiques « ALG1 » et les algorithmes modifiés « ALG2 »

5.2. IMPACT SUR LES CONCENTRATIONS D'ISOPRÈNE

Les concentrations d'isoprène ont été mesurées sur le site de Rossfeld, dont la forêt est composée majoritairement de feuillus : peupliers, chênes pédonculés, frênes et hêtres.

Les concentrations simulées avec les algorithmes modifiés sont généralement meilleures pour les faibles concentrations d'isoprène et de moins bonne qualité pour les fortes (Figure V- 23). Sur ce site,

il semblerait que l'utilisation des nouveaux algorithmes n'apporte pas d'amélioration nette concernant les simulations d'isoprène. Il est néanmoins difficile de conclure sur un seul site de mesures...

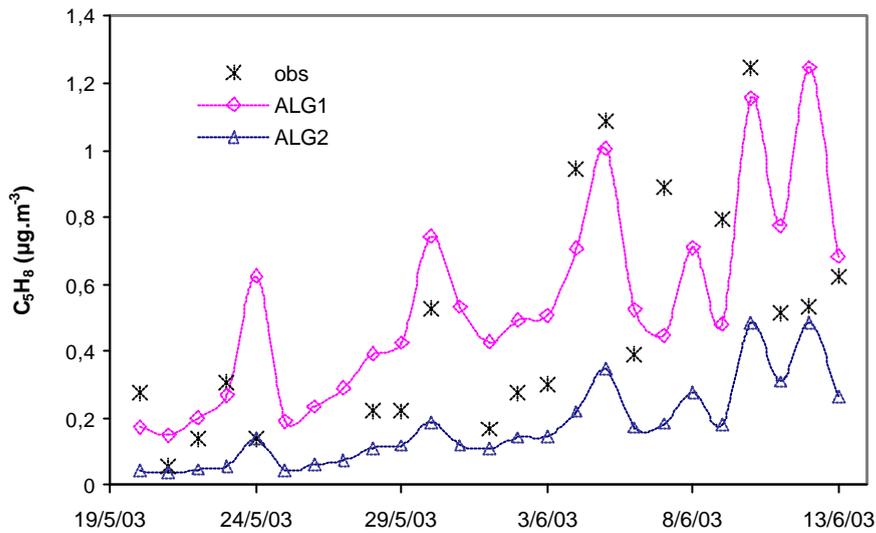


Figure V- 23 : Comparaison entre les concentrations journalières d'isoprène atmosphérique (obs) observées et simulées avec les algorithmes (ALG1) classiques et (ALG2) modifiée (Rossfeld)

5.3. IMPACT SUR LES CONCENTRATIONS DE POLLUANTS SECONDAIRES

La Figure V- 24 représente les cartes de maxima de concentrations de polluants simulés avec les algorithmes classiques (ALG1), le 12 juin 2003, ainsi que les écarts entre les maxima simulés avant et après l'insertion des nouveaux algorithmes (ALG2 – ALG1).

Les modifications apportées aux algorithmes d'émission provoquent une diminution significative des maxima de concentrations pour les trois polluants considérés. Concernant l'ozone, les diminutions constatées sont inférieures à 10 % mais atteignent néanmoins $15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ au centre du panache (Figure V- 24).

Sur un mois de simulation, la RMS calculée sur l'ensemble des stations, sur une base horaire, diminue significativement de 2 à $3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, sans que la corrélation n'en soit affectée. Néanmoins, pour les concentrations d'ozone supérieures à $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, l'application des nouveaux algorithmes a tendance à détériorer les résultats sur la majorité des stations. La RMS augmente et les pics sont globalement moins bien simulés. Un exemple de ce phénomène est représenté Figure V- 25.

La diminution observée dans le cas du formaldéhyde est également très importante. Dans le nord-est de l'Alsace, cette diminution atteint $4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour une concentration maximale de HCHO de $17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ environ. Sur l'ensemble de la zone, les diminutions observées sont souvent proches de $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Concernant les PANs, la diminution est de l'ordre de $3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ sur l'ensemble de l'Alsace avec des maxima de diminution pouvant atteindre $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ au centre du panache.

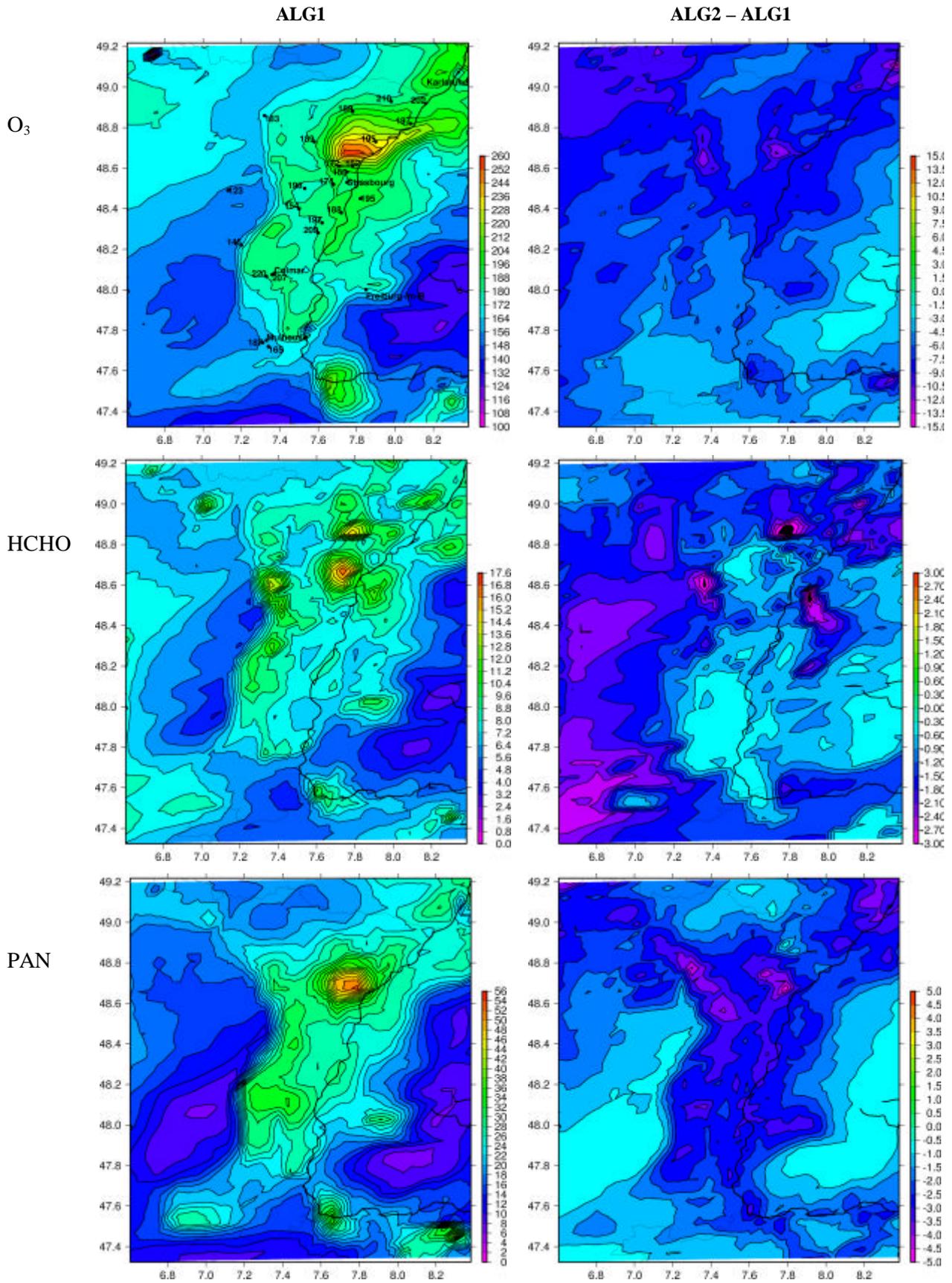


Figure V- 24 : Maxima des concentrations d'ozone, de HCHO et de PANs simulés le 12 juin avec (a) ALG1, les algorithmes initiaux (b) ALG2-ALG1 différences des maxima avec les deux algorithmes

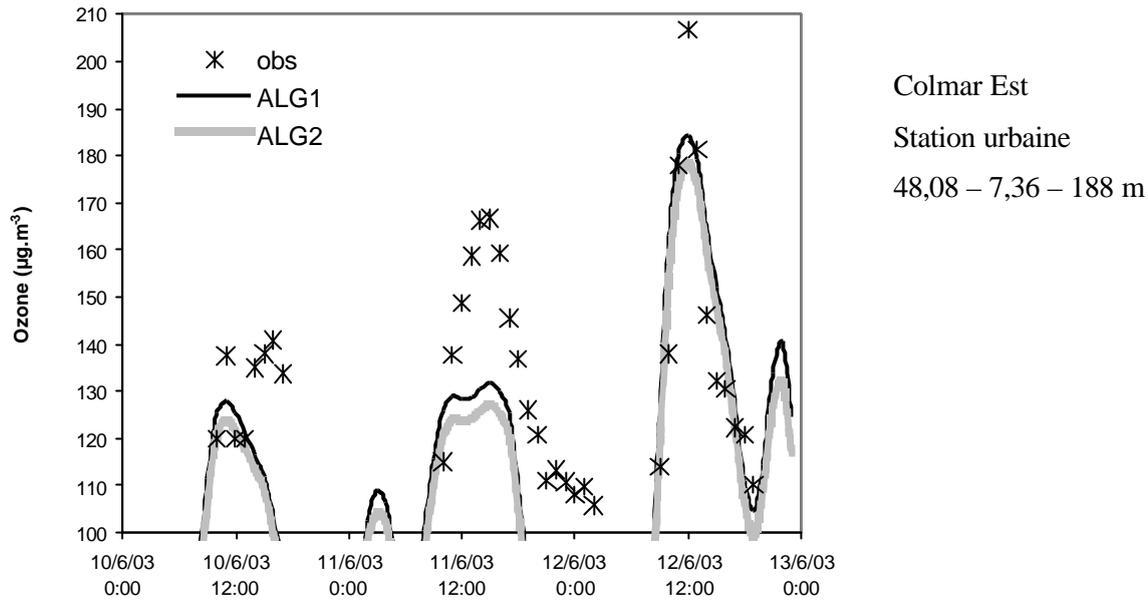


Figure V-25 : Comparaison entre les profils d'ozone (obs) observés et simulés (ALG1) avec les algorithmes initiaux et (ALG2) avec les algorithmes modifiés – Du 10 au 12 juin inclus.

5.4. DISCUSSION

Le facteur correctif de canopée rend compte de la variation du PAR en fonction de la couche de feuillage considérée. Ainsi, suivant leur position dans la canopée, les feuilles reçoivent plus ou moins d'ensoleillement. Ce facteur correctif a un impact sur les émissions d'isoprène et de certains monoterpènes. La période de l'année a également une influence sur les émissions. Ainsi, à chaque espèce est associée une date de début et de fin d'émission, ainsi qu'une période d'émission optimale, généralement en juillet ou en août. Avant et après cette période, les émissions sont moins importantes. Suite à l'insertion de ces algorithmes, une diminution significative des émissions de COV biotiques est observée qui a un impact sur la qualité des simulations. En effet, sur la période observée, les pics de pollution sont moins bien simulés. En revanche, les niveaux de fond et les moyennes journalières sont mieux reproduits, la RMS diminuant globalement sur l'ensemble des stations.

L'utilisation d'une base de données de facteurs d'émission normalisés repose sur un très grand nombre d'approximations et d'incertitudes. Dans le cas de la France, les potentiels d'émission correspondent à des moyennes entre les valeurs disponibles dans la littérature. Les émissions étant dépendantes de la zone géographique, du climat et de la qualité du sol, les potentiels déterminés en France, ou en Europe sont privilégiés.

A titre d'exemple, le potentiel d'émission standard de *Picea abies* rapporté dans l'inventaire français correspond à une moyenne entre 5 valeurs bibliographiques (Luchetta, 1999) qui sont proposées dans le Tableau V- 1. Ces valeurs varient d'un facteur 5 entre la plus basse et la plus haute. Outre le fait qu'elles proviennent de pays présentant des conditions climatiques très différentes, elles sont déduites de périodes plus ou moins longues de mesures, à des époques de l'année différentes.

En toute rigueur, le facteur correctif saisonnier devrait être appliqué au taux d'émission normalisé maximal de chacune des espèces. Or cette valeur n'est pas disponible en tant que telle dans la bibliographie et résulte d'approximations liées au manque de données disponibles.

Tableau V- 1 : Taux d'émission standards déterminés en Europe (Luchetta, 1999)

<i>Picea abies</i> – Emission de monoterpènes				
Es*	Is**	Lieu	Saison	Références
0,98		Suède	avril-mai sept.-oct.	Lindskog et Potter, 1995
1,23		Suède	mai-octobre	Janson, 1993
4,8		Italie	printemps	Knöppel <i>et al.</i> , 1981
1,47		Scandinavie	été	Janson, 1992
	2,49	Allemagne		Steinbrecher et Ramong, 1994

* déterminé à 30°C ; ** déterminé à 30°C et 1000 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

D'autre part, de nombreuses incertitudes sont également associées à la mise au point des paramètres permettant de calculer le facteur correctif saisonnier. Ainsi, dans le cas de *Fagus sylvatica*, le jour de début d'émission tel qu'il est pris en compte par les algorithmes est le 6 juin pour l'année 2003. Or nos mesures sur le *Fagus* ont été réalisées entre le 2 et le 6 juin et les émissions étaient très fortes durant cette période (Chapitre IV).

Concernant le modèle de canopée, un facteur correctif est appliqué afin de rendre compte de l'ensoleillement reçu par la feuille, en fonction de sa position dans la canopée. Ce facteur doit être appliqué à des taux d'émission mesurés pour un ensoleillement maximum. De plus, le modèle est appliqué à un taux d'émission normalisé qui est supposé le même pour toutes les feuilles, or des études ont montré que des feuilles exposées toute la journée au soleil ne répondent pas de la même manière que des feuilles exposées en permanence à l'ombre.

Lorsque les algorithmes correctifs proposés dans ce paragraphe ne sont pas pris en compte, les émissions biotiques ont tendance à être surestimées. Néanmoins, leur utilisation se heurte aux incertitudes sur les choix des valeurs de paramètres à appliquer. Ils constituent cependant une voie d'amélioration possible de la prise en compte des émissions biotiques, et doivent faire l'objet de travaux ultérieurs.

6. IMPLÉMENTATION DU CODE CHIMIQUE SPÉCIFIQUE DES COV BIOTIQUES

Cette partie porte sur l'analyse de la réponse des modèles établis à partir de différentes descriptions des mécanismes réactionnels impliquant les COV biotiques. Les calculs ont été réalisés en utilisant la base de données de l'Institut Forestier National fournie par l'ASPA et celle des facteurs d'émission réactualisés (Tableau IV- 7).

6.1. MISE À JOUR DU SCHÉMA INITIAL

La Figure V- 26a représente les maxima de concentration d'ozone simulés durant la journée de pollution du 12 juin 2003. Les Figures V- 26b et c, représentent les différences de concentrations induites par le développement de la réactivité de l'isoprène et de l' α -pinène.

La remise à jour de la réactivité de l'isoprène (Chapitre III) induit une augmentation des concentrations d'ozone au centre et autour du panache de pollution (Figure V- 26b). Le maximum d'augmentation est d'environ $8 \mu\text{g.m}^{-3}$, ce qui représente une faible différence relative. Néanmoins, les développements induisent une légère variation des statistiques obtenues en comparant les concentrations d'ozone mesurées et simulées durant un mois. Une faible augmentation de la RMS est généralement visible ($< 1 \mu\text{g.m}^{-3}$) ainsi que parfois une augmentation très limitée du coefficient de corrélation (environ 0,01). Lorsque seules les concentrations supérieures à $120 \mu\text{g.m}^{-3}$ sont prises en compte, la RMS a tendance à diminuer ($< 1 \mu\text{g.m}^{-3}$).

Les modifications apportées à la réactivité de l' α -pinène induisent une faible diminution des concentrations d'ozone sur l'ensemble de la zone (Figure V- 26c). Cette diminution atteint environ $8 \mu\text{g.m}^{-3}$ dans le Sud-Est de l'Alsace. Elle se répercute sur les statistiques obtenues pour les diverses stations. Une diminution très faible de la RMS ($1 \mu\text{g.m}^{-3}$) et parfois de la corrélation est ainsi observée. Concernant les statistiques obtenues pour des concentrations supérieures à $120 \mu\text{g.m}^{-3}$, la RMS augmente légèrement ($< 1 \mu\text{g.m}^{-3}$) et la corrélation diminue sur la majorité des stations (0,01).

Les modifications importantes apportées au code chimique ont un impact limité sur les simulations d'ozone. En effet, durant l'épisode de pollution, les simulations des maxima d'ozone sont peu affectées par un développement de la réactivité des deux COV biotiques, l'isoprène et l' α -pinène (Figure V- 26). Sur un mois de simulation, les statistiques présentent peu de différences.

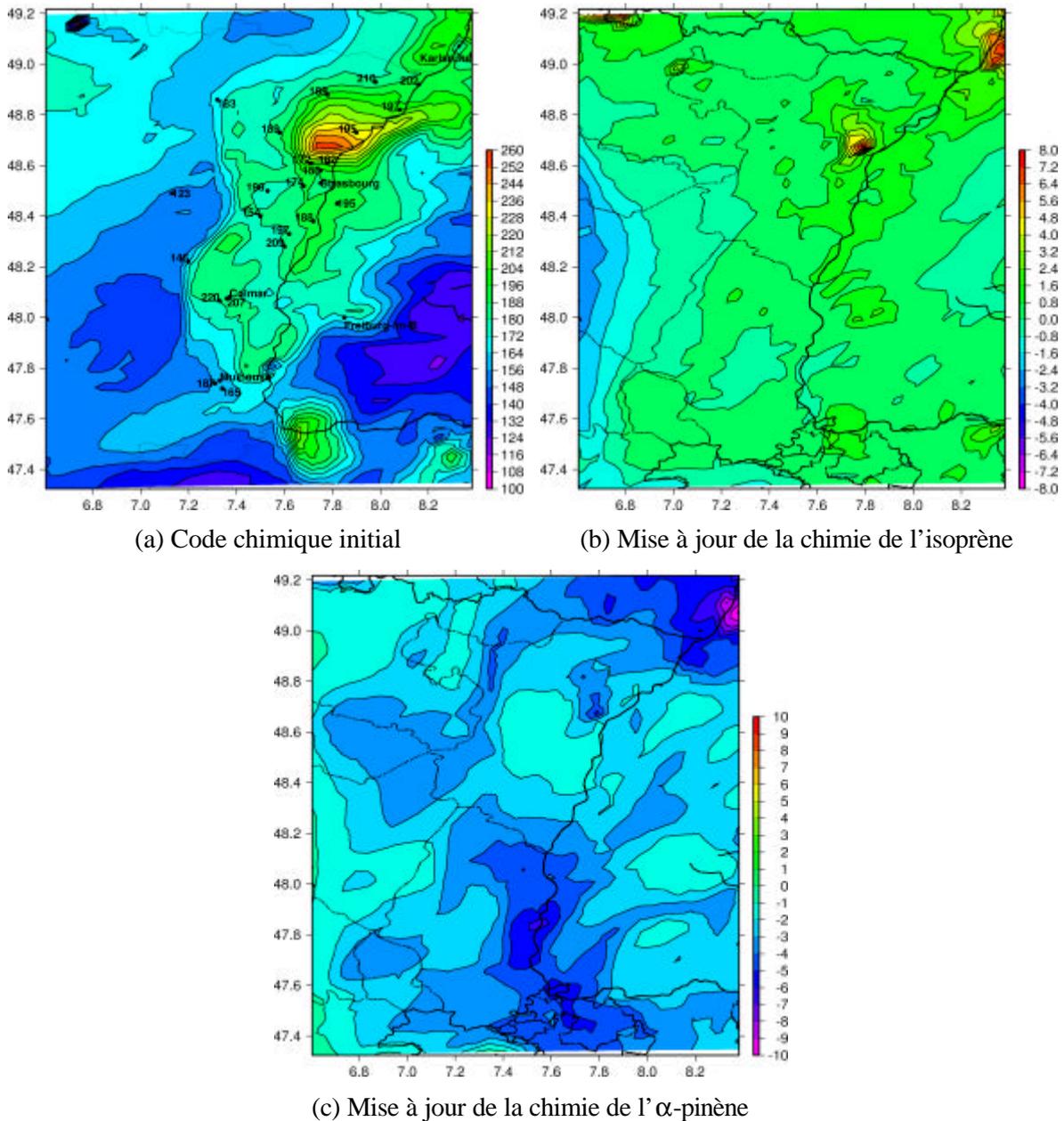


Figure V- 26 : (a) Simulation des maxima d'ozone le 12 juin 2003 avec le code chimique initial. Ecart entre les simulations avant et après la mise à jour de la réactivité (b) de l'isoprène et (c) de l' α -pinène.

Le 12 juin, les variations des concentrations de HCHO induites par les modifications apportées à la réactivité de l'isoprène et de l' α -pinène sont respectivement, une augmentation maximale de $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et une diminution du même ordre de grandeur. Sur la station de Neuhaeusel, les profils obtenus avec le code chimique initial et le code chimique dont la réactivité de l'isoprène a été modifiée sont très proches (Figure V- 27). Les modifications apportées à la réactivité de l' α -pinène induisent une diminution des concentrations de HCHO, en particulier au niveau des « pics ».

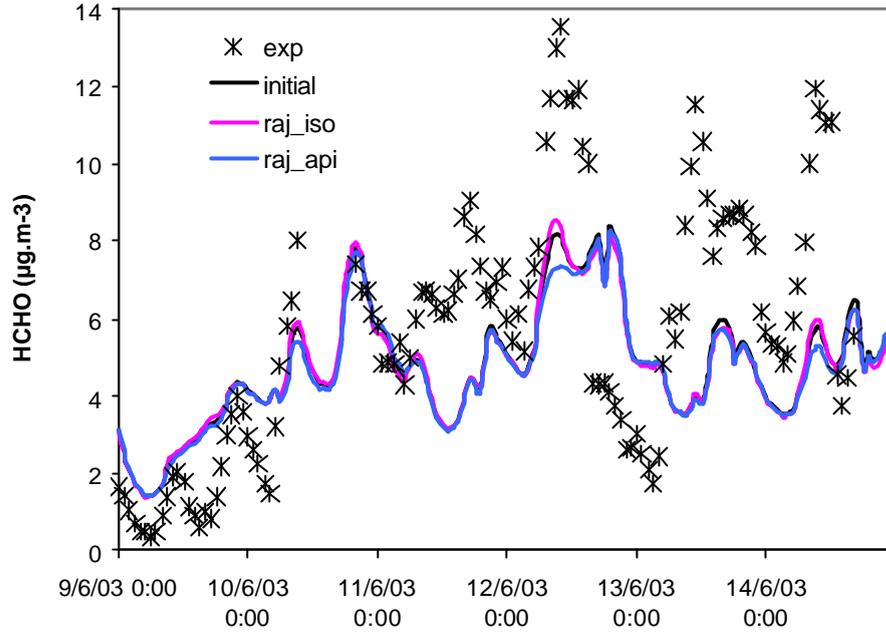
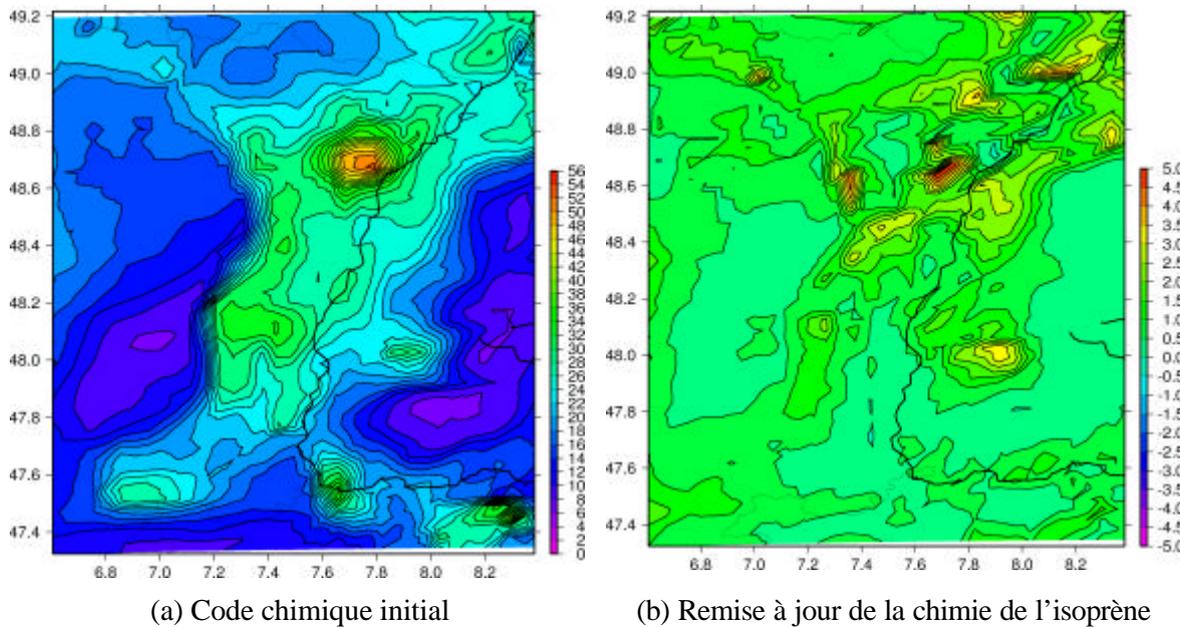


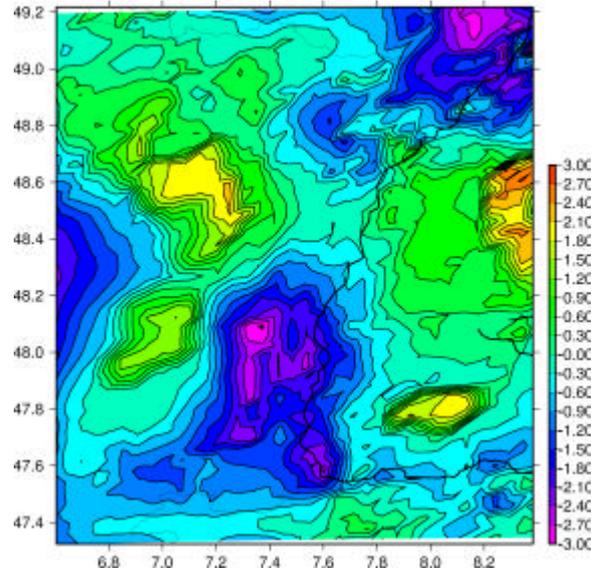
Figure V- 27 : Profil des concentrations de formaldéhyde (*exp*) mesurées sur le terrain, (*initial*) simulées avec le code chimique initial et (*raj_iso*) et (*raj_api*) avec les codes chimiques modifiés pour l'isoprène et l' α -pinène – Du 9 au 14 juin.

Les simulations des maxima de PANs sont fortement affectées par les modifications apportées à la réactivité de l'isoprène et, dans une moindre mesure de l' α -pinène (Figure V- 28b et c). L'augmentation induite peut atteindre 10 % des concentrations simulées avec le cas de base.



(a) Code chimique initial

(b) Remise à jour de la chimie de l'isoprène



(c) Remise à jour de la chimie de l' α -pinène

Figure V- 28 : (a) Simulation des maxima de PANs le 12 juin 2003 avec le code chimique initial. Ecart entre les simulations avant et après la mise à jour de la réactivité (b) de l'isoprène et (c) de l' α -pinène.

6.2. INTÉGRATION DES AUTRES MONOTERPÈNES

L'ensemble des monoterpènes a été réparti artificiellement en quatre familles (Tableau II- 21, Tableau III-1) représentées par le sabinène, le limonène, l' α - et le β -pinène. Les émissions annuelles de chacun de ces monoterpènes sont représentées à l'échelle régionale (Figure V- 29). L'« α -pinène » est le monoterpène le plus abondamment émis dans la zone d'étude puisqu'il représente environ 45 % des émissions annuelles de monoterpènes (27 Gg.an⁻¹). Les émissions sont particulièrement abondantes dans l'ouest de la zone considérée et en Allemagne. Le «sabinène » est le monoterpène le plus abondamment émis après l'« α -pinène », il représente environ 24 % des monoterpènes émis (14 Gg.an⁻¹). Son émission est en partie corrélée à la présence de *Fagus sylvatica* (Figure IV- 12). Les émissions de « β -pinène » et de « limonène » sont moins abondantes, elles représentent respectivement 15 et 16 % des émissions totales de monoterpènes (9 et 10 Gg.an⁻¹).

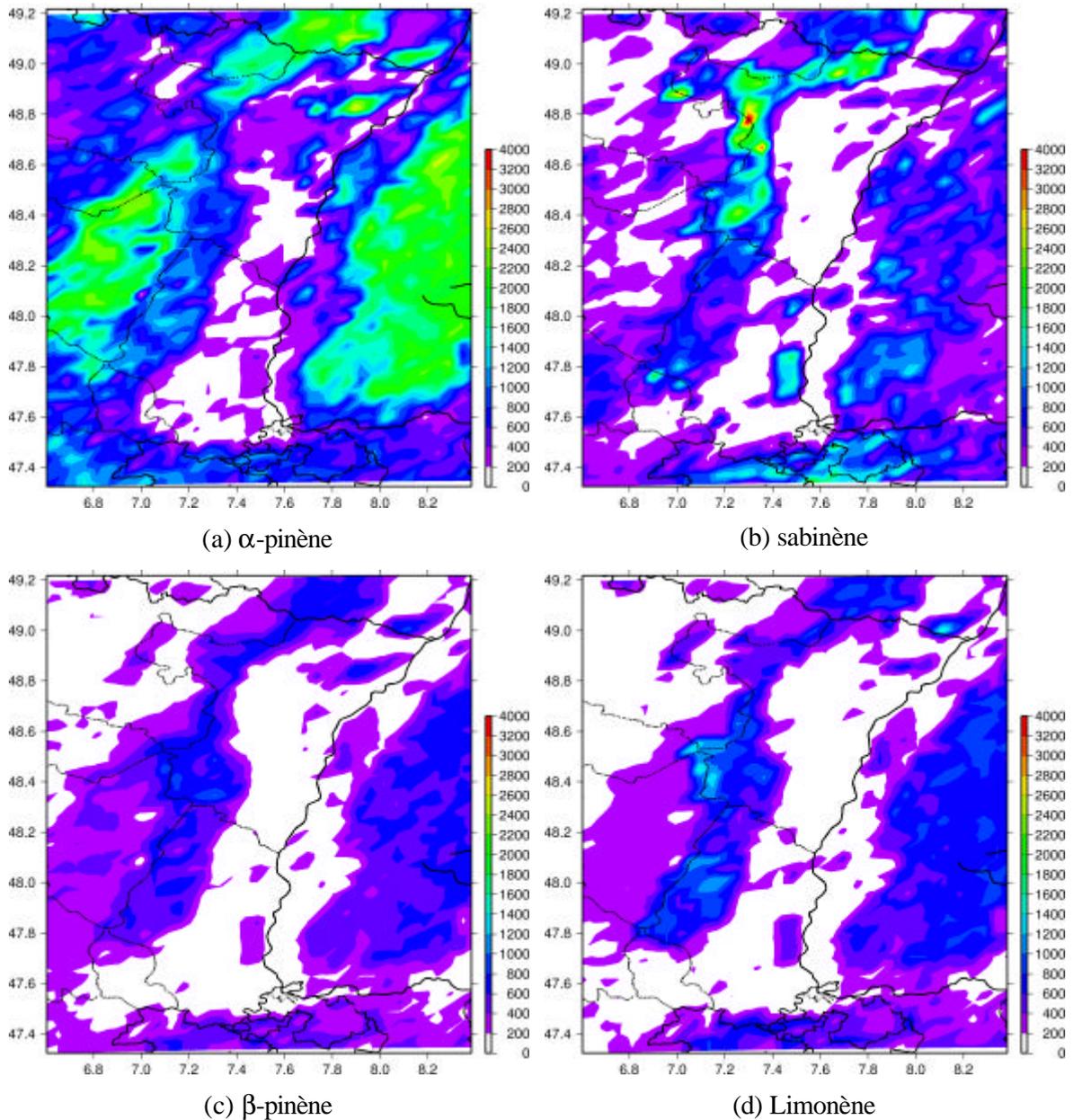


Figure V- 29 : Emission annuelle d' α -pinène, de sabinène, de β -pinène et de limonène (kg.km^2)

6.2.1. Impact de chacune des familles monoterpéniques

Le β -pinène, le limonène puis le sabinène ont été intégrés tour à tour au code chimique ne prenant en compte que la réactivité de l' α -pinène sous sa forme développée. La Figure V- 30a représente la carte initiale des maxima d'ozone. Les Figures 30b, c et d représentent l'écart entre les simulations obtenues avant, et après l'ajout du β -pinène, du limonène et du sabinène, le 12 juin.

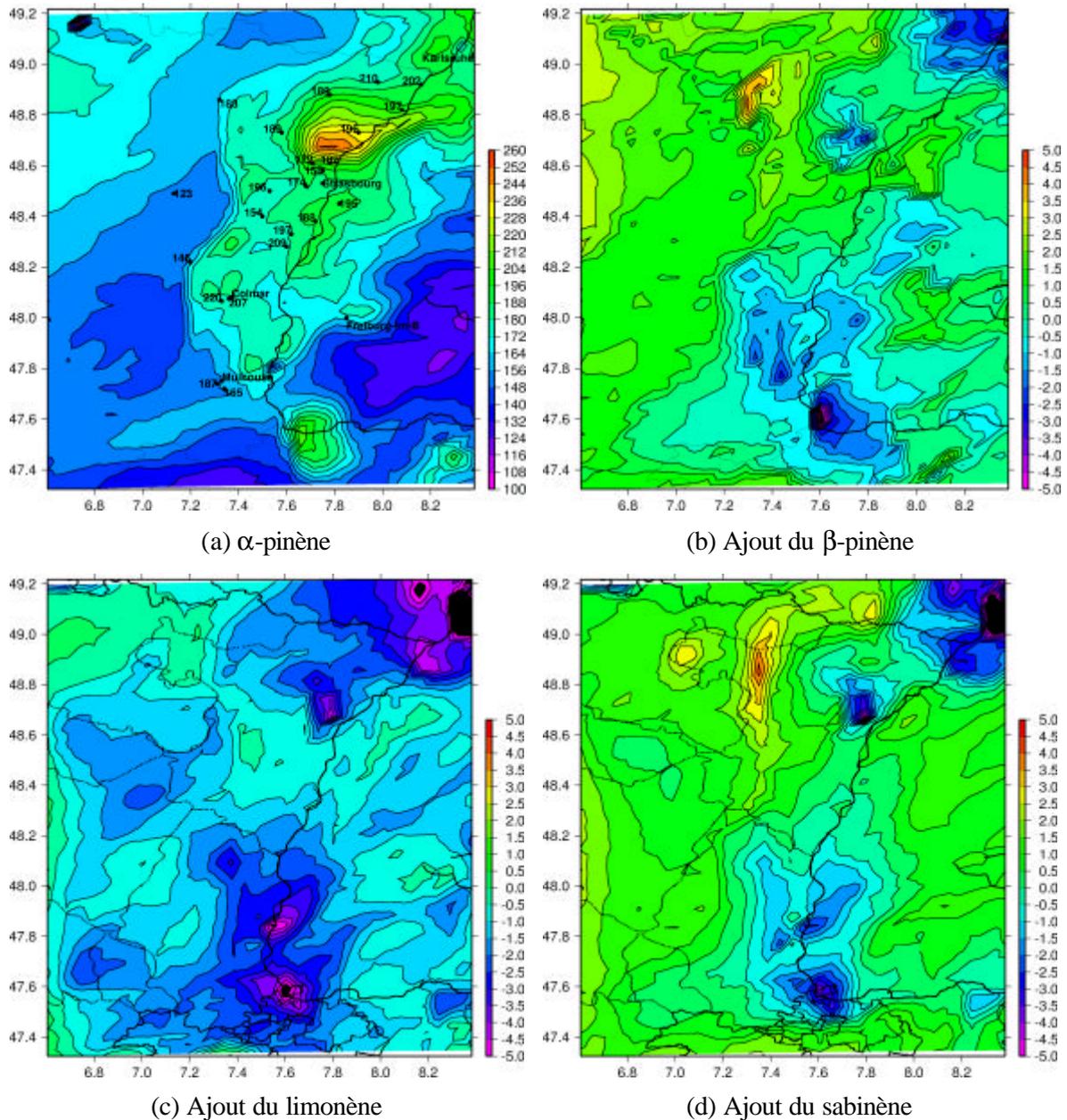


Figure V- 30 : (a) Simulation des maxima d’ozone le 12 juin 2003, et variation des maxima induite par (b) l’ajout du β -pinène, (c) l’ajout du limonène et (d) l’ajout du sabinène

L’introduction des monoterpènes a un impact très faible sur les concentrations d’ozone durant le pic de pollution du 12 juin. La gamme de variation est comprise entre -5 et 5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ce qui représente une différence relative faible. Le β -pinène et le sabinène (Figure V- 30b et c) induisent une augmentation de l’ozone particulièrement marquée dans le nord-ouest de l’Alsace, ainsi qu’une diminution dans le sud-est à la frontière entre la France, l’Allemagne et la Suisse. Avec le limonène, la tendance générale est une diminution de la concentration d’ozone, localisée aux mêmes endroits qu’avec le sabinène et le β -pinène. Au niveau du panache de pollution, les maxima de concentrations ont tendance à diminuer avec les trois monoterpènes.

Sur les 30 jours de simulation, la représentation des monoterpènes par deux espèces au lieu d'une seule induit une augmentation de la RMS inférieure à $1 \mu\text{g.m}^{-3}$, pour des concentrations d'ozone supérieures à $120 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Concernant les concentrations de formaldéhyde, les variations induites par l'ajout de nouveaux monoterpènes sont faibles (Figure V- 31). Une augmentation est néanmoins visible après ajout du β -pinène et du sabinène, en particulier dans le nord et l'ouest de l'Alsace. Les panaches de pollution sont plus étalés. Cette augmentation est inférieure à 10 % des concentrations initiales. Au centre de l'Alsace, une diminution des concentrations de formaldéhyde est observée. L'ajout du limonène induit une faible diminution des concentrations de formaldéhyde.

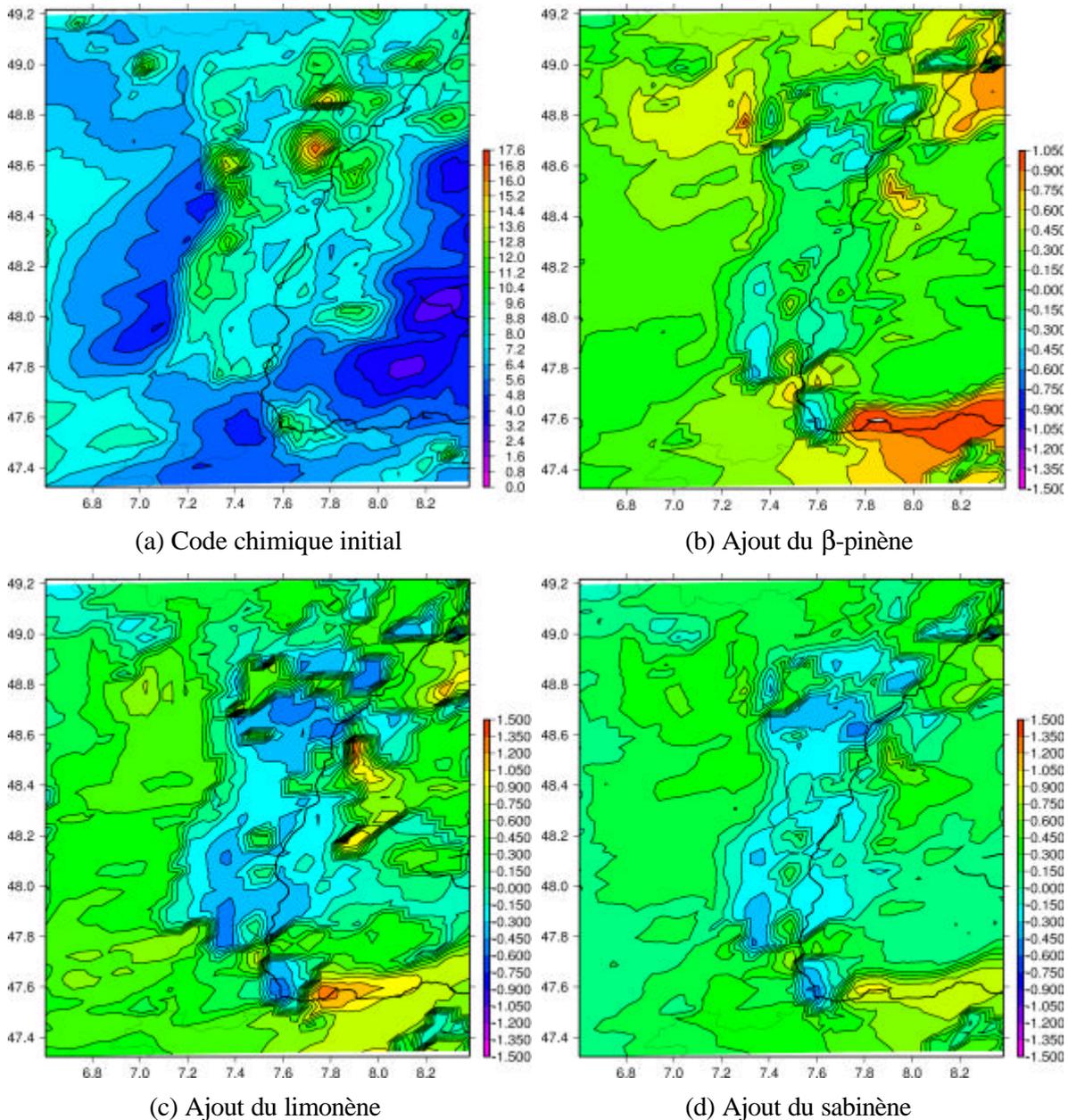


Figure V- 31 : (a) Simulation des maxima de formaldéhyde le 12 juin 2003 et variation des maxima induite par (b) l'ajout du β -pinène, (c) l'ajout du limonène et (d) l'ajout du sabinène

Les cartes représentant les écarts induits par l'ajout de nouveaux monoterpènes sur les concentrations de HCHO sont contrastées. En effet, plusieurs processus antagonistes interviennent ici. L'oxydation du sabinène et du β -pinène forme du formaldéhyde dès les premières étapes de réaction, ce qui a tendance à provoquer une augmentation de ce composé en plusieurs points de la zone. L' α -pinène, dans la version initiale, produit des quantités importantes de CH_3CHO , qui par dégradation, forme du CH_3O_2 , précurseur de HCHO.

La Figure V- 32 représente les profils des concentrations de formaldéhyde simulées, et mesurées par l'Université Wuppertal, sur le site de Neuhaesel. Les simulations du deuxième épisode de pollution ne sont globalement pas de meilleure qualité après l'ajout des nouveaux monoterpènes. Durant les nuits du 10 et du 12 juin, ces nouveaux monoterpènes ont tendance à augmenter le biais initial. Les pics journaliers de formaldéhyde ne sont pas mieux simulés quel que soit le monoterpène pris en compte dans le code chimique.

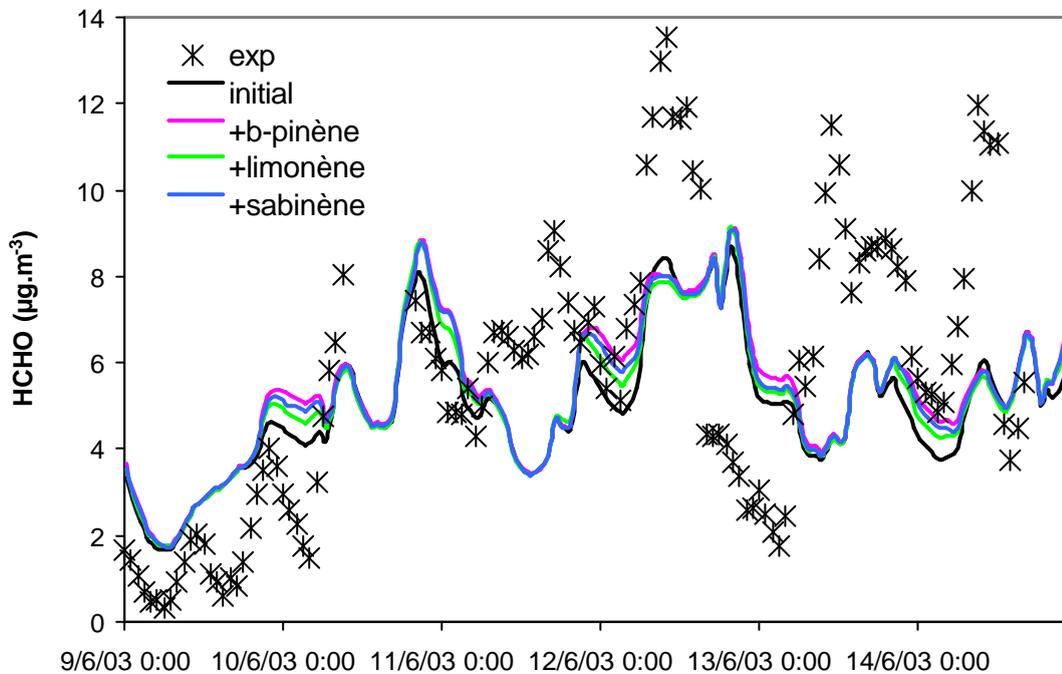


Figure V- 32 : Profil des concentrations de formaldéhyde (*exp*) mesurées sur le terrain, (*initial*) simulées avec le code chimique *initial* et après ajout du **b**-pinène, du limonène et du sabinène – Du 9 au 14 juin.

Les trois nouveaux monoterpènes insérés au code provoquent une diminution des concentrations de PANs totaux. Ces diminutions sont plus importantes après l'ajout du sabinène ou du β -pinène qu'après l'ajout du limonène. Elles dépassent localement 10 % des concentrations initiales avec le sabinène et le β -pinène. Elles restent inférieures à 10 % avec le limonène.

6.3. DISCUSSION

6.3.1. Influence de la mise à jour du schéma initial

Les améliorations apportées à la réactivité de l'isoprène ont eu un impact positif, bien que minime, sur la qualité des simulations d'ozone, en particulier pour les concentrations supérieures à $120 \mu\text{g.m}^{-3}$. Les variations des concentrations de formaldéhyde sont faibles tandis que celles des concentrations de PANs totaux sont nettement plus fortes. En effet, l'isoprène est un important précurseur de PANs. Globalement, les variations induites par les modifications de la réactivité de l'isoprène sont significatives.

Les variations induites par les modifications de la réactivité de l' α -pinène sont responsables d'une faible diminution des concentrations d'ozone et de l'ensemble des polluants secondaires. Pour des concentrations d'ozone élevées ($> 120 \mu\text{g.m}^{-3}$) la RMS a tendance à faiblement augmenter sur la majorité des stations. L' α -pinène présente une structure et une réactivité différentes de la majorité des monoterpènes. Une représentation simplifiée de la réactivité de ce monoterpène permet de décrire les contributions de nombreux monoterpènes. En affinant la réactivité de l' α -pinène, la réactivité des autres composés de structure différente est moins bien représentée. La mise au point d'un code développé de l' α -pinène doit donc s'accompagner de la prise en compte d'autres monoterpènes.

6.3.2. Influence de l'introduction des nouveaux monoterpènes

L'introduction de nouveaux monoterpènes au code chimique a eu globalement peu d'impact sur les concentrations de polluants secondaires. L'augmentation des concentrations d'ozone observée avec le β -pinène et le sabinène est faible. Avec le limonène, ces concentrations d'ozone ont tendance à diminuer. Le limonène étant un composé très réactif, possédant deux doubles liaisons, on aurait pu supposer qu'il induise une augmentation des concentrations d'ozone. Néanmoins, les très nombreuses approximations effectuées pour décrire sa réactivité sont peut être à l'origine des résultats obtenus.

La dégradation du sabinène, du β -pinène et dans une moindre mesure du limonène produit du formaldéhyde de jour (réaction avec OH) mais également de nuit (réaction avec NO_3 et O_3). Or, l'ajout de ces composés induit une augmentation faible le jour, et plus importante la nuit. Dans ce cas, l'ajout de nouveaux COV biotiques amplifie les défauts initiaux du modèle qui peuvent être dus à la mauvaise qualité des simulations de NO_x (due en partie aux incertitudes de l'inventaire) et, éventuellement, à la prise en compte du dépôt sec.

Les diminutions de PANs totaux induites par l'ajout des nouveaux monoterpènes sont significatives, en particulier pour le sabinène et le β -pinène. En effet, l'oxydation du pinonaldéhyde, principal produit de l' α -pinène, forme un radical acyle peroxy. L'oxydation de la nopinone et de la sabina cétone, produit du β -pinène et du sabinène, en forme également mais en plus faible quantité. L'oxydation du limonène produit un composé que nous avons assimilé à la méthacroléine. Or, ce carbonyle produit un

radical acyle peroxy par oxydation avec OH. Les variations des concentrations de PANs sont liées aux variations des concentrations de radicaux acyle peroxy. Il est donc normal que le sabinène et le β -pinène induisent une diminution des concentrations de PANs plus importante que le limonène. Néanmoins, il faut noter que la formation des PANs est également dépendante des concentrations de NO₂ et que tant que les concentrations de NOx ne seront pas bien reproduites par le modèle, les concentrations de PANs ne le seront pas non plus.

Ces variations de polluants secondaires restent visibles lorsque les quatre monoterpènes sont pris en compte (Figure V- 33). Une diminution locale de PANS, ainsi qu'une augmentation du formaldéhyde sont ainsi observées.

7. BILAN DES DÉVELOPPEMENTS RÉALISÉS ET DISCUSSION

A partir des études de sensibilité présentées dans ce chapitre, trois simulations sur une période plus longue (mai, juin, juillet 2003) sont effectuées :

- (a) avec le modèle initial,
- (b) avec la base de données d'occupation du sol spécifique de la région étudiée et la base de données de facteurs d'émission mise à jour,
- (c) avec la base de données d'occupation du sol spécifique de la région étudiée, la base de données de facteurs d'émission mise à jour et le code chimique développé de l'isoprène, de l' α -pinène et du sabinène.

Le code (c) regroupe les développements effectués dans le cadre des travaux de la thèse, qui paraissent les plus judicieux. Ainsi, l'occupation des sols et l'inventaire des facteurs d'émission sont spécifiques de la zone d'étude (paragraphe 3 et 4). Le code chimique regroupe les deux terpènes considérés initialement : l'isoprène et l' α -pinène dans leur version développée ainsi que le sabinène, qui est le monoterpène le plus abondamment émis dans la zone d'étude. Le code (b) ne prend en compte que les modifications apportées aux bases de données.

L'ensemble des statistiques obtenues concernant les maxima journaliers simulés sur la période de trois mois est fourni en Annexe J.

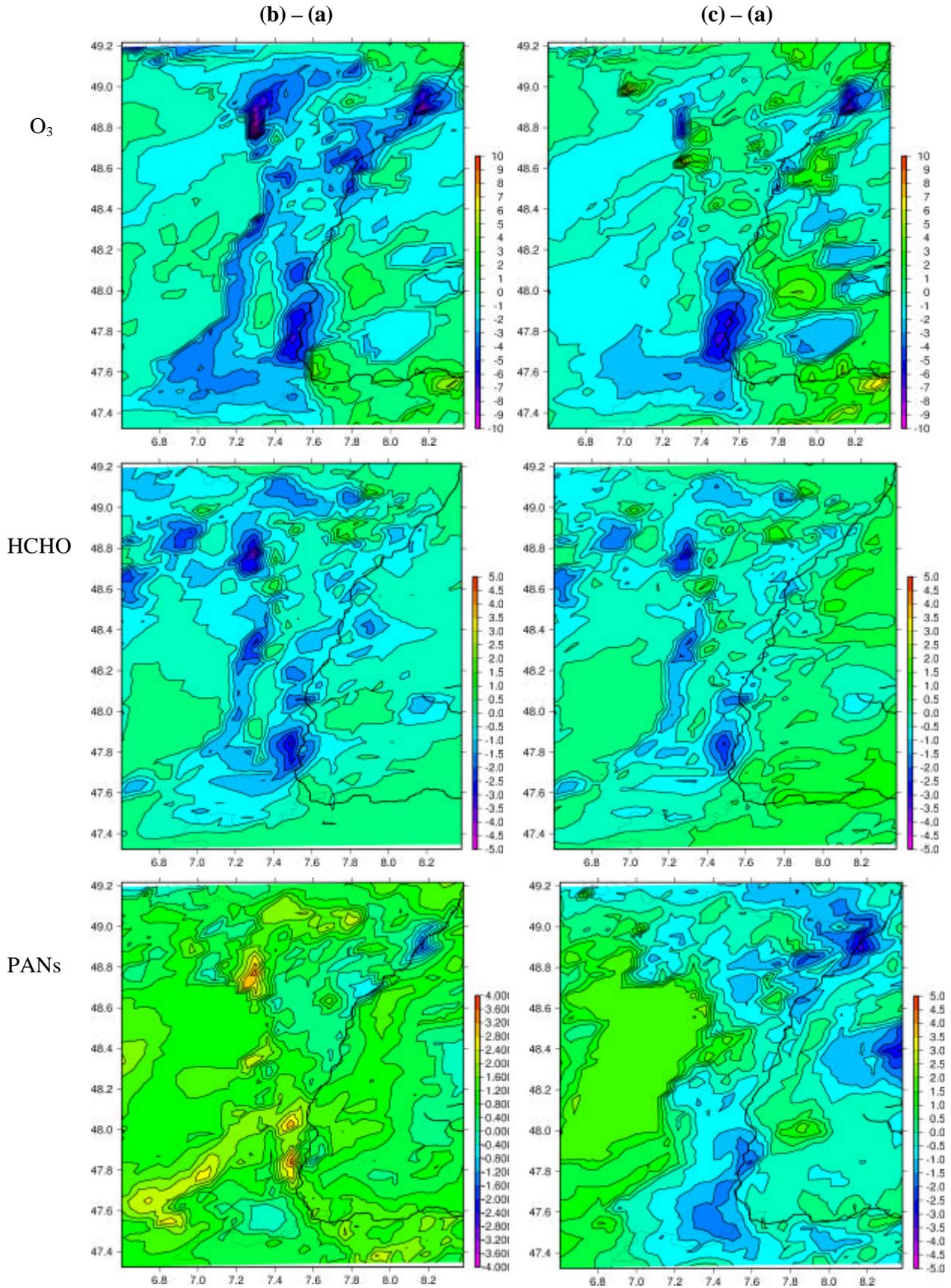
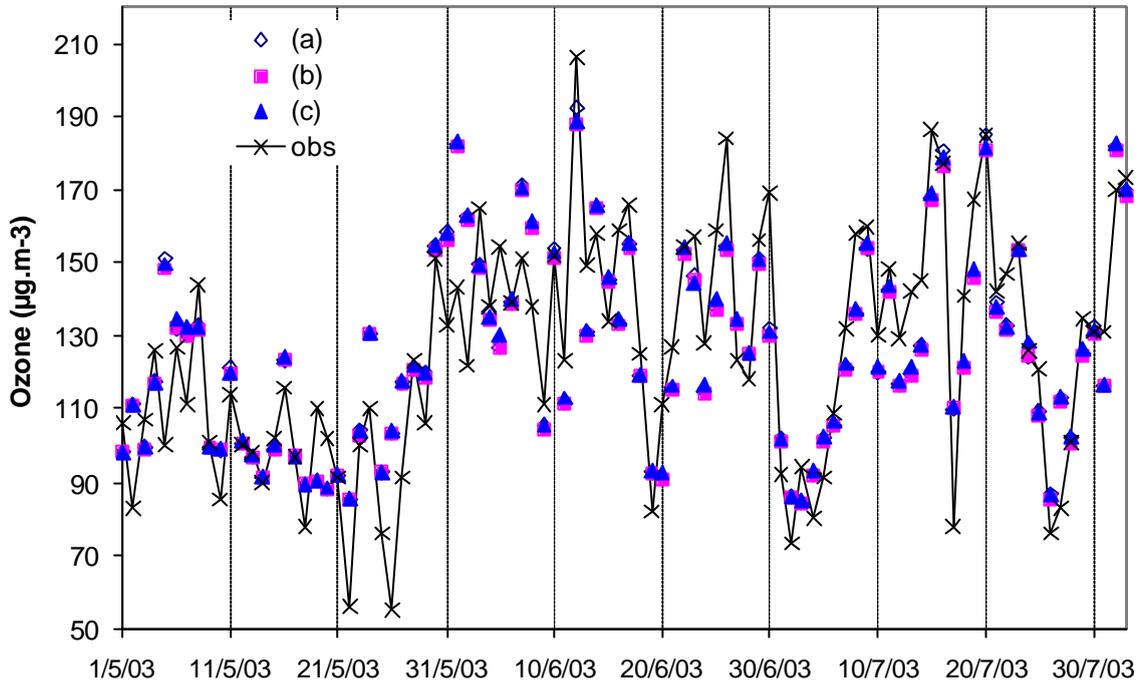


Figure V- 34 : Ecart des maxima d'ozone, de HCHO et de PANs simulés obtenus par rapport au cas de base le 12 juin (b) – (a) avec les inventaires modifiés (c) – (a) avec l'ensemble des modifications

nord-est de l'Alsace – Station rurale – $L= 48,92$ – $l= 8,16$ – $Alt = 114$ m



Colmar Est – Station urbaine - $L= 48,08$ – $l= 7,36$ – $Alt = 188$ m

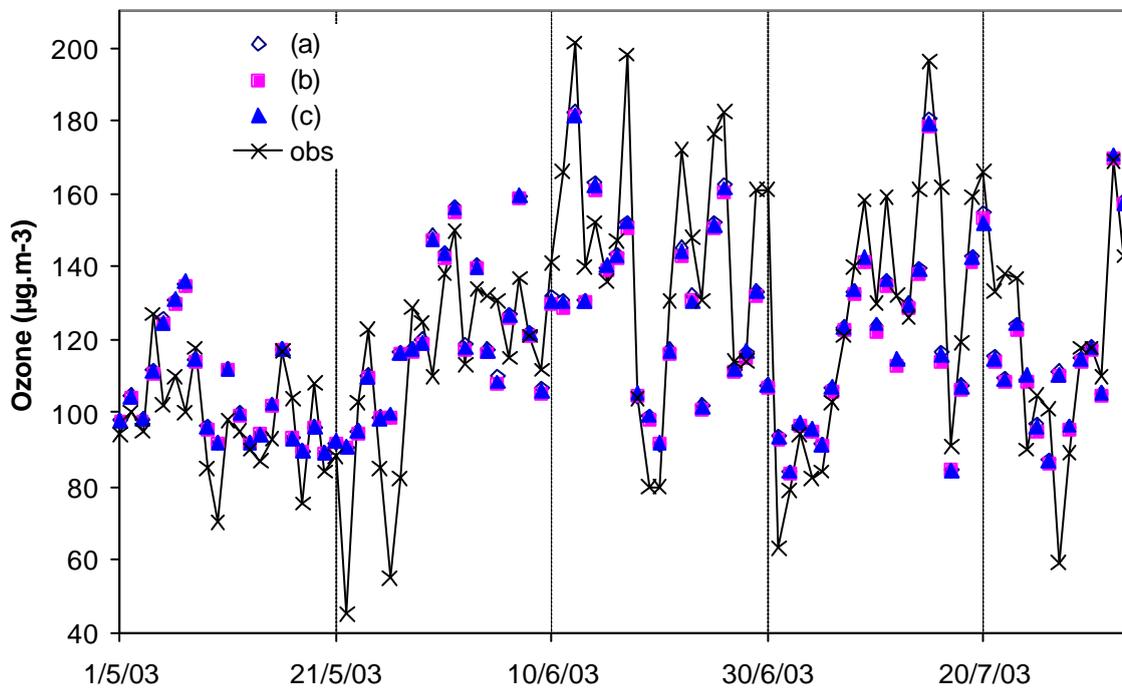
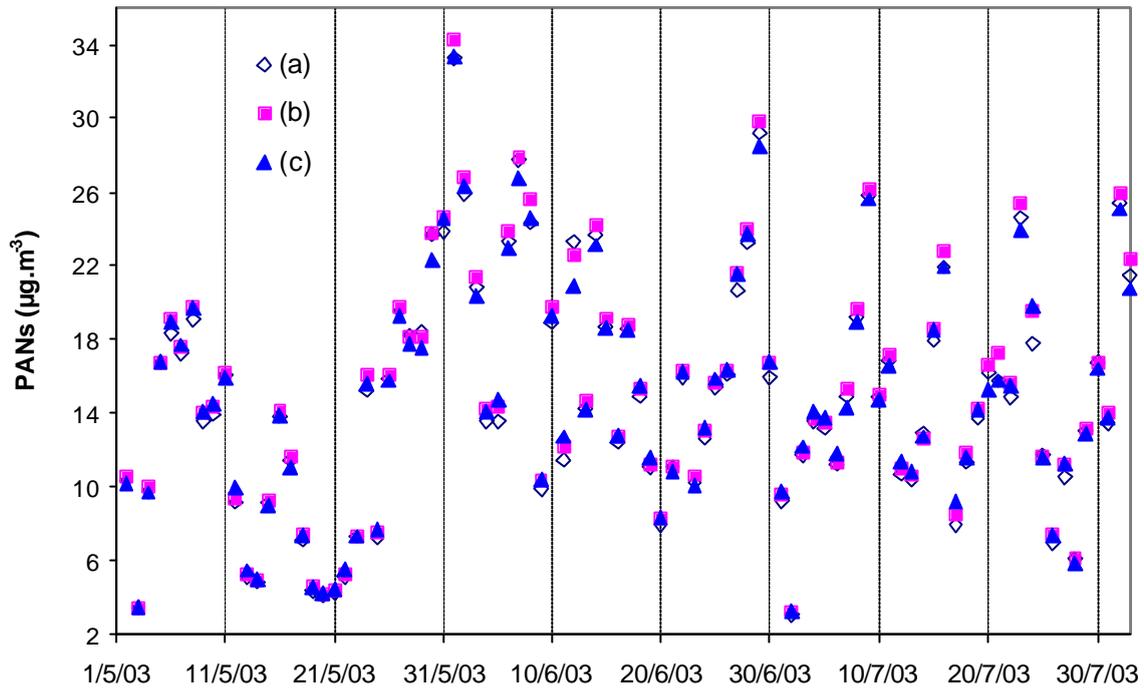


Figure V- 35 : Profils des concentrations d'ozone (obs) mesurés et (a) simulés avec le modèle initial, (b) et (c) simulés avec les modèles modifiés

nord-est de l'Alsace – Station rurale – $L= 48,92$ – $l= 8,16$ – $Alt = 114$ m



Colmar Est – Station urbaine - $L= 48,08$ – $l= 7,36$ – $Alt = 188$ m

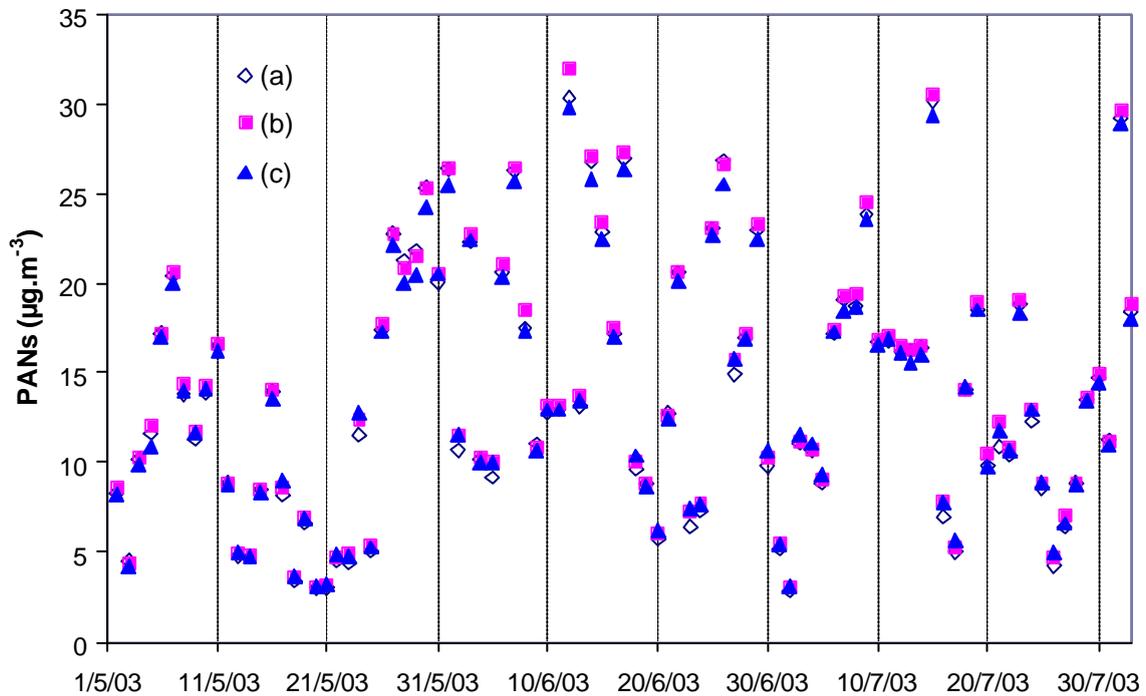
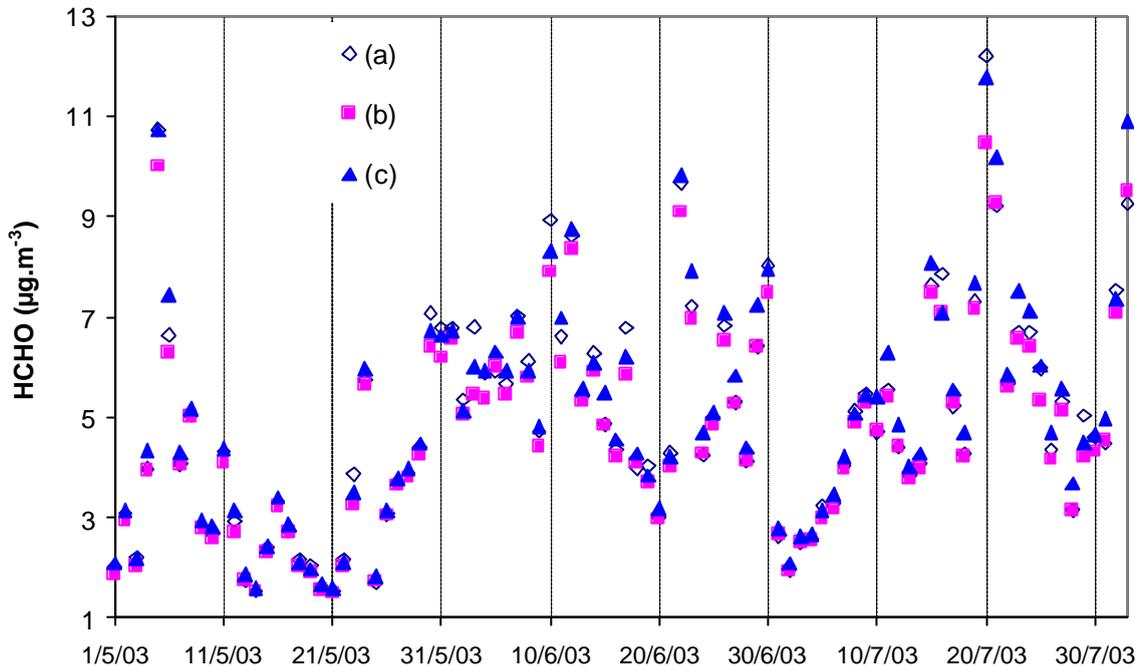


Figure V- 36 : Profils des concentrations de PANs (obs) mesurés et (a) simulés avec le modèle initial, (b) et (c) simulés avec les modèles modifiés

nord-est de l'Alsace – Station rurale – $L= 48,92 - l= 8,16 - \text{Alt} = 114 \text{ m}$



Colmar Est – Station urbaine - $L= 48,08 - l= 7,36 - \text{Alt} = 188 \text{ m}$

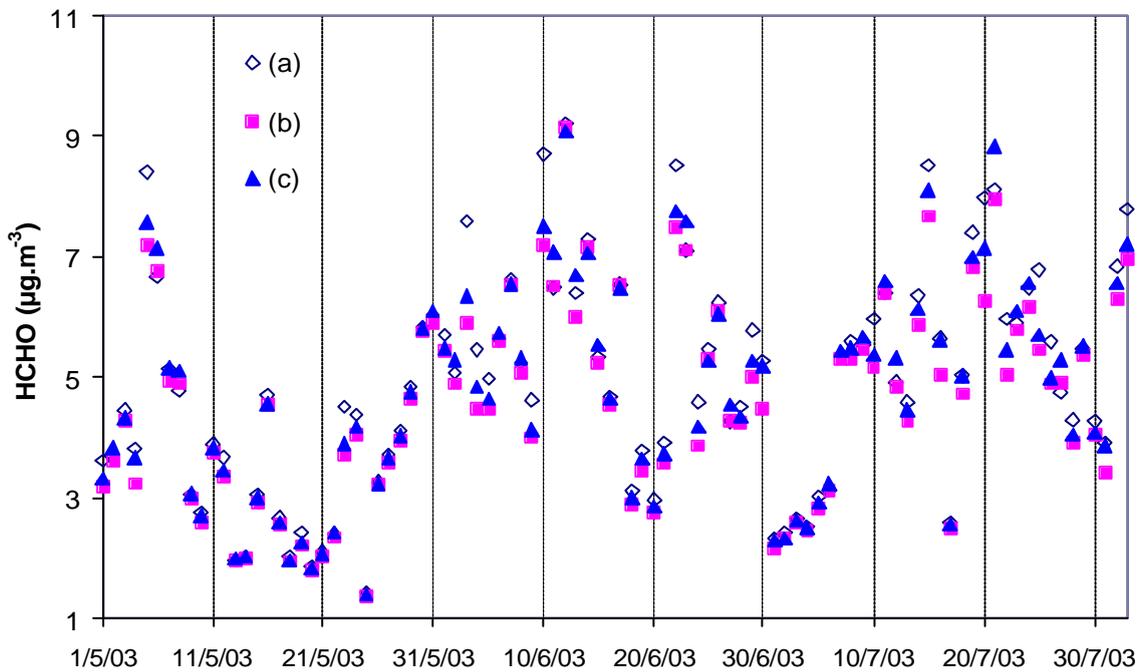


Figure V-37 : Profils des concentrations de formaldéhyde (obs) mesurés et (a) simulés avec le modèle initial, (b) et (c) simulés avec les modèles modifiés

Durant l'épisode de pollution, le modèle semble plus sensible aux modifications apportées aux bases de données qu'à celles liées au code chimique. L'utilisation des nouvelles bases de données (code b) induit une faible diminution des concentrations d'ozone (Figures V- 34 et V- 35). En revanche, l'impact sur les concentrations de formaldéhyde et de PANs est significatif. Les maxima journaliers de PANs ont ainsi tendance à augmenter durant les trois mois de simulation, sur les stations rurales et urbaines (Figure V- 36). L'impact sur les maxima de formaldéhyde est encore plus significatif, une diminution est ainsi observée, aussi bien durant le pic de pollution du 12 juin que sur les trois mois de simulation, sur les deux stations (Figures V- 34 et V- 37).

Les changements apportés au code chimique ont globalement une influence contraire sur l'ensemble des polluants secondaires. Une très faible hausse des maxima journaliers d'ozone est ainsi visible (Figures V- 34 et V- 35). Les maxima de PANs ont tendance à diminuer annulant la hausse constatée avec les modifications sur les bases de données (Figures V- 34 et V- 36). Les diminutions des maxima de formaldéhyde observées précédemment sont compensées par l'utilisation du nouveau code chimique (Figures V- 34 et V- 37).

Les variations induites par les modifications sur le code chimique et les bases de données ont tendance à se compenser. Néanmoins, lorsque les simulations avec le modèle initial (a) et le modèle final (c) sont comparées, on constate généralement des diminutions des concentrations de formaldéhyde et de PANs dues respectivement aux modifications effectuées sur les bases de données et les codes chimiques. Ainsi, le 12 juin, pour l'ensemble des polluants, la tendance générale est à la diminution des concentrations (Figure V- 34).

Concernant les maxima journaliers d'ozone, le passage du code (a) au code (b) a tendance à induire une faible augmentation de la RMS ($< 1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) ainsi que parfois une diminution de la corrélation (0,01). Le passage du code (b) au code (c) provoque peu de variation de la RMS, et parfois une augmentation de la corrélation (0,01). Ainsi, lorsqu'on compare les statistiques obtenues avec les codes (a) et (c), les valeurs sont similaires. L'ensemble des statistiques obtenus pour les maxima journaliers est fourni en Annexe J.

8. CONCLUSION DU CHAPITRE V

Durant la campagne INTERREG III, deux POI ont été déclenchées. Durant la première POI les concentrations d'ozone ont tout juste dépassé le seuil d'information (le 3 juin 2003). Ces concentrations ont été beaucoup plus élevées durant la deuxième POI, atteignant $250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ le 12 juin 2003 (données METAIR).

Lors de ces épisodes, les principaux panaches de pollution à l'ozone sont bien simulés par le modèle, mais les pics sont souvent sous-estimés et une détérioration de la qualité des simulations de nuit est parfois constatée. A partir des comparaisons effectuées sur le seul point de mesure disponible, il semble que les simulations du formaldéhyde et du peroxyde d'hydrogène soient de faible qualité.

Le rôle des COV biotiques sur ces épisodes de pollution a été évalué à partir de plusieurs études académiques. Ces études ont montré que les COV biotiques ont un impact significatif sur les concentrations de composants chimiques simulées durant ces épisodes. L'isoprène joue un rôle important dans la formation d'ozone. La suppression des émissions d'isoprène détériore fortement la qualité des simulations d'ozone. Lors des pics de concentration d'ozone (le 12 juin), les dépassements du seuil d'alerte ne sont plus simulés lorsque les émissions d'isoprène sont supprimées. L'isoprène a également un impact significatif sur la formation du formaldéhyde et du peroxyde d'hydrogène. L'impact des monoterpènes sur la formation de ces polluants est plus faible quoique significative.

Par la suite, plusieurs modifications ont été apportées au modèle à partir du cas de base. L'amélioration de la prise en compte de l'occupation du sol par les surfaces forestières ainsi que l'insertion d'algorithmes d'émission « perfectionnés » induisent une diminution significative des concentrations de l'ensemble des polluants, et une faible diminution des maxima d'ozone. L'effet induit par l'insertion d'un inventaire de potentiels d'émission spécifique de la France a un impact beaucoup plus faible sur les concentrations de polluants. Sur un mois de simulation, les statistiques concernant l'ozone ne présentent aucune différence significative. L'impact sur les PANs est, en revanche, plus important.

Le code chimique a été modifié afin de décrire plus précisément la chimie des COV biotiques. L'ensemble des modifications induit des variations qui ne sont pas significatives pour l'ozone, mais qui sont plus importantes pour le formaldéhyde et les PANs.

Les modifications apportées au code chimique et à l'inventaire des potentiels d'émission ont un impact sur les concentrations de polluants secondaires. Les simulations des concentrations de PANs sont particulièrement affectées par l'insertion de nouveaux monoterpènes, tandis que les concentrations de HCHO y sont moins sensibles.

Globalement, les simulations d'ozone sont très peu sensibles aux modifications apportées au modèle concernant les COV biotiques. Les seules modifications qui ont un impact très significatif sont la remise à jour de l'occupation des sols et l'insertion de nouveaux algorithmes. Dans ce cas, les concentrations de fond et les moyennes journalières sont mieux simulées tandis que la simulation des pics est détériorée par rapport au cas de base.

Même si l'impact des COV biotiques est significatif, il semble que les modèles chimiques actuels, fondés sur une représentation assez grossière de la chimie des COV biotiques, reproduisent correctement leur contribution et une prise en compte très fine de ces composés ne semble pas changer fondamentalement les résultats. Les compensations d'erreurs et les importantes incertitudes inhérentes à l'élaboration de bases de données peuvent expliquer ce phénomène.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Parmi les applications possibles de la modélisation de la qualité de l'air, la compréhension des phénomènes physico-chimiques qui régissent les épisodes de pollution et leur prévision à court et moyen terme afin de mettre en place des politiques de gestion de la qualité de l'air, notamment en matière de réduction des émissions, constituent des challenges scientifiques sous couvert d'enjeux politiques importants.

Il est reconnu que les COV biotiques jouent un rôle significatif dans l'apparition de pics de pollution photochimique. Leur forte réactivité, ainsi que leur abondance, en font des précurseurs fondamentaux de l'ozone troposphérique, ainsi que d'autres polluants secondaires (HCHO, PANs) et des aérosols organiques.

Néanmoins, la prise en compte de ces COV par les modèles se heurte aux incertitudes relatives à la quantification de leurs émissions et aux mécanismes chimiques de la troposphère dans lesquels ils sont impliqués. En effet, les inventaires sont entachés de grandes incertitudes et les modèles chimiques font d'importantes approximations (nombre de COV réduit, réactions très simplifiées...).

Ainsi, dans le modèle de chimie transport CHIMERE, les inventaires d'émission sont mis au point à partir de moyennes des facteurs d'émission européens disponibles dans la littérature, pour une espèce forestière donnée. Etant donné la grande variabilité des émissions en fonction des facteurs géographiques, génétiques, démographiques (...), cette classification peut engendrer une incertitude importante. De plus, la réactivité des COV biotiques est représentée à travers un schéma chimique fortement simplifié, impliquant deux composés, l'isoprène et l' α -pinène qui représentent l'ensemble des terpénoïdes émis par la biosphère.

La finalité des travaux présentés dans ce documents est l'amélioration de la prise en compte des COV biotiques par les modèles de chimie-transport, et l'évaluation de leur impact sur la qualité des simulations d'épisodes de pollution. Dans ce contexte, plusieurs hypothèses conduisant potentiellement à une amélioration du modèle, ont été définies, implantées puis testées, certaines ayant été développées dans le présent travail, d'autres issues de travaux extérieurs.

L'évaluation a été réalisée sur un exemple concret dans un domaine d'étude donné : le Fossé Rhéna. Une campagne de mesure de qualité de l'air d'envergure internationale organisée en juin 2003 par l'ASPA (Association de Surveillance de la Pollution Atmosphérique en Alsace) en France et l'UMEG (Agence locale de l'Environnement) en Allemagne, à laquelle nous avons participé, a permis de disposer d'observations de référence sur cette zone. Durant cette expérience, plusieurs épisodes de pollution photochimique ont eu lieu et ont été étudiés à partir du modèle CHIMERE, modifié selon nos travaux de recherches.

Ce travail a été mené en privilégiant toujours la complémentarité entre l'approche numérique qui repose sur un certain nombre d'approximations, et l'expérimentation qui permet de disposer des paramètres nécessaires pour la définition des modèles et surtout leur évaluation.

Les développements proposés dans ce document portent sur deux aspects principaux liés au traitement des COV biotiques dans les modèles :

1) L'optimisation de l'inventaire des émissions des COV biotiques

La base de données des potentiels d'émission des espèces végétales a été modifiée afin d'être mieux adaptée à la zone d'étude, l'Alsace, et par la suite aux caractéristiques réelles des émissions en France. Ainsi, elle correspond à l'inventaire français (Luchetta, 1999 ; Simon *et al.*, 2001), mis à jour à partir de la bibliographie récente et des mesures réalisées sur le terrain. En particulier, les émissions monoterpéniques de *Fagus sylvatica*, *Abies alba* et *Pseudotsuga menziesii* ont été déterminées dans le cadre de ce travail à partir des mesures que nous avons réalisées durant la campagne de terrain organisée en Alsace en juin 2003. Dans le cas de *Abies alba*, espèce très abondante en France, aucun potentiel d'émission n'était disponible à ce jour pour la mise en place d'un inventaire. Cette étude a montré que cette espèce était faiblement émettrice de monoterpènes ($< 1 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) et que l'ensemble des monoterpènes émis ne présentait pas le même comportement vis-à-vis des paramètres micrométéorologiques. *Fagus sylvatica* s'est avéré être un très fort émetteur de monoterpènes, et d'un en particulier, le sabinène. Cette étude rejoint celle de Luchetta (1999), réalisée en Navarre (Nord de l'Espagne). Les monoterpènes émis par le hêtre représentent donc une somme importante d'hydrocarbures insaturés qui vont participer aux processus réactionnels se produisant dans la troposphère et qui n'étaient pas pris en compte par les inventaires classiques (Simpson *et al.*, 1999). Concernant *Pseudotsuga menziesii*, le potentiel d'émission déterminé est proche de celui rapporté dans la littérature, ainsi, *Pseudotsuga* est un faible émetteur de monoterpènes ($\approx 1 \mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{matsèche}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).

Tableau VI- 1 : Taux d'émission et composition des émissions de *Abies alba*, *Fagus sylvatica* et *Pseudotsuga menziesii* déterminés durant la campagne de mesures

Composition des émissions		Es $\mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{mat s\grave{e}che}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	β	Is $\mu\text{g}\cdot\text{g}_{\text{mats\grave{e}che}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
<i>Abies alba</i>	<u>Limonène</u> Camphène α -pinène Eucalyptol	Limonène, camphène, α -pinène Es = 0,63	0,06	Eucalyptol Is = 0,26
<i>Fagus sylvatica</i>	<u>Sabinène</u> α -pinène β -pinène Limonène			Is = 45
<i>Pseudotsuga menziesii</i>	<u>Sabinène</u> Terpinolène γ -terpinène α -pinène β -pinène Limonène	Es = 1,1	0,14	

Afin de compléter l'étude sur les émissions, il est important de préciser qu'une répartition de la végétation caractéristique de la zone d'étude a été utilisée. Cette information est établie à partir des données IFN (Institut Forestier National) et constitue une description précise des espèces forestières de la région. La couverture forestière telle qu'elle était initialement intégrée au modèle n'était pas adaptée à cette étude. En effet, à chaque surface forestière de la zone d'étude était associée la composition moyenne de la surface forestière française.

Enfin, parmi les facteurs ayant une influence sur les émissions de COV biotiques, et donc sur la formation de polluants secondaires, les facteurs micrométéorologiques que sont la température et le PAR, mais aussi l'évolution de la physiologie de la plante jouent un rôle important. Afin de mieux les prendre en compte, des facteurs correctifs de canopée et de saison utilisés par Dumergues (2003) et Simon *et al.* (soumis) ont également été évalués dans le cadre de cette étude.

2) Optimisation du traitement de mécanismes chimiques des COV biotiques dans les modèles

Devant l'abondance des émissions de sabinène par *Fagus sylvatica*, il a semblé important que sa réactivité soit étudiée et que ce composé soit inséré de manière explicite au code chimique. Ainsi, le LISA, dans le cadre d'une collaboration sur ce projet, a étudié la réactivité du sabinène en chambre de simulation. En plus du développement de la réactivité des composés biotiques pré-existants, le sabinène, a donc été inséré au code chimique de CHIMERE.

Le limonène et le β -pinène ont également été intégrés à partir d'une synthèse critique de la bibliographie existante sur le sujet. Ces monoterpènes sont, en effet, émis en forte quantité par la végétation. L'insertion de ces monoterpènes, ainsi que les développements initiaux du code chimique ont été testés tour à tour afin de mettre au point un code chimique mieux développé, dans lequel l' α -pinène et le sabinène représentent l'ensemble des monoterpènes. Ce dernier allie la prise en compte d'un mécanisme chimique plus pertinent et les contraintes en temps de calcul inhérentes à l'usage de la modélisation.

Les monoterpènes dont la réactivité a été étudiée ici, ne représentent qu'un échantillon des monoterpènes effectivement émis par la biosphère. Une étude théorique sur les similitudes de structures et de réactivité des monoterpènes, ainsi qu'une étude bibliographique concernant leur spéciation par espèce forestière a donc été réalisée.

Application et validation

L'ensemble des ajustements et des modifications proposées a été évalué sur la région du Fossé Rhéna, fortement émettrice de COV biotiques, à partir des résultats de la campagne de mesures et des mesures en continu de l'ASPA qui sont disponibles dans cette région.

L'importance de correctement considérer les COV biotiques dans la modélisation de la photochimie est largement démontrée dans cette étude. En effet, lors des deux épisodes de pollution rencontrés durant la campagne de mesures, les COV biotiques sont à l'origine de près de 30 % des concentrations d'ozone simulées en Alsace. Lorsque ces émissions ne sont pas prises en compte, les panaches de pollution ne sont plus simulés par le modèle, et le dépassement du seuil d'information ($180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) observé n'est plus reproduit sur l'ensemble des stations. Néanmoins l'impact des COV biotiques sur la formation de ces épisodes de pollution serait probablement moindre si les émissions anthropiques de NOx étaient plus faibles comme l'ont montré Thunis et Cuvelier (2000).

Les ajustements réalisés sur les inventaires et la chimie ont peu d'impact sur les concentrations d'ozone, par rapport aux performances du code initial. L'impact le plus significatif correspond au passage d'un couvert forestier moyen sur l'ensemble de la France à un couvert spécifique de l'Alsace. Dans ce cas, les niveaux d'ozone sont globalement mieux restitués (RMS diminue de $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) mais les pics sont légèrement détériorés. Les autres modifications apportées au modèle (changement d'inventaire, modifications de la réactivité...) vont dans le sens contraire. Les incertitudes sur les émissions et les simulations de NOx peuvent contribuer à limiter les améliorations. Néanmoins, il semble que les simulations d'ozone sont très peu sensibles aux modifications apportées au modèle. Ce constat confirme la robustesse, bien connue des modélisateurs de la qualité de l'air, des modèles d'ozone troposphérique actuellement utilisés

Concernant les autres polluants secondaires envisagés dans cette étude (HCHO, PANs), l'effet est nettement plus sensible. Les modifications apportées au code chimique ne peuvent cependant pas être évaluées de manière rigoureuse pour ces composés, car ils n'ont pas (ou peu) été mesurés durant la campagne de mesures. Néanmoins, ces composés pourraient être de bons indicateurs pour déterminer objectivement les performances des outils de simulation de la qualité de l'air. Ils sont, en effet, sensibles aux émissions de COV et de NO_x ainsi qu'à la réactivité des hydrocarbures.

Perspectives

La majorité des modèles est performante pour simuler les concentrations d'ozone. Comme nous l'avons vu, elles sont peu sensibles aux modifications importantes apportées au modèle, et elles s'accommodent globalement bien des nombreuses approximations et incertitudes réalisées.

Mais, à l'heure actuelle, l'intérêt des modèles de qualité de l'air ne se porte plus uniquement sur ce photo-oxydant. Le formaldéhyde et les PANs sont des composés qui peuvent être des précurseurs de l'ozone, mais surtout ils constituent des substances hautement nuisibles pour la santé humaine, sur lesquelles l'attention des autorités se porte de plus en plus. De plus, la simulation des particules primaires et secondaires constitue un nouvel enjeu de la modélisation.

Les difficultés du modèle pour simuler les concentrations de ces composés (H₂O₂, HCHO), montrent l'impact des incertitudes sur les inventaires et des approximations sur le code chimique. Les simulations des concentrations de particules devraient être logiquement affectées par ces incertitudes.

De nombreux exemples font cas des « nuages » ou « panaches » de pollution certainement dus à la présence importante de COV biotiques (« ligne bleue des Vosges »). Simuler la formation des particules secondaires constitue une évolution logique de tout modèle de la qualité de l'air. Dans cette perspective, les efforts engagés pour une meilleure compréhension de la contribution des COV biotiques doivent être poursuivis, en particulier en ce qui concerne les sesquiterpènes.

La spéciation des monoterpènes réalisée dans cette étude devrait être complétée à partir de mesures de terrain en Europe. En effet, la spéciation par monoterpènes pour les espèces forestières est globalement peu étudiée en Europe (contrairement aux Etats-Unis). Une meilleure description de la couverture forestière en Europe permettrait également de disposer de données d'entrée plus fiables.

En conclusion

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des COV biotiques sur la formation d'ozone et d'autres polluants gazeux. Ainsi, la diversité de structure des monoterpènes influe sur les quantités de HCHO et de PANs formés mais affecte peu les concentrations d'ozone. La représentation des monoterpènes par l' α -pinène et le sabinène permet de représenter correctement cette diversité, quoique de façon très simplifiée. Le développement de mesures de concentrations atmosphériques de HCHO et de PANs constituerait une importante contribution pour une validation plus approfondie du modèle d'émission et du modèle chimique, et pour améliorer encore notre connaissance des processus complexes de chimie atmosphérique

Les mesures de terrain ainsi que l'étude bibliographique réalisés ici ont permis de dresser un inventaire d'émission spécifique de la France pour lequel la composition des émissions est spécifiée. A l'échelle de l'Europe, il serait important de poursuivre cet effort et de modifier les inventaires disponibles en fonction des taux d'émission mesurés dans cette étude, en particulier pour *Fagus sylvatica*. Une meilleure représentation des émissions et de la réactivité des « autres COV » paraît également primordiale.

En conclusion, cette étude a permis de mettre en évidence la nécessité et la pertinence de réaliser des compromis et des simplifications pour modéliser la contribution des COV biotiques dans la formation d'épisode photochimique à l'ozone. Elle a permis de relativiser l'importance de certains paramètres légitimant ainsi les approximations proposées, mais elle a également mis en évidence les paramètres plus sensibles qu'il sera nécessaire de mieux connaître dans le cadre de travaux ultérieurs. Des travaux seront toujours nécessaires pour affiner la connaissance des processus réactionnels, mais aussi pour mieux qualifier certaines données d'entrée basiques telles que l'occupation des sols. C'est une petite partie du prix à payer pour disposer d'une vision objective du degré d'influence des sources de pollution atmosphérique et proposer des stratégies appliquées des politiques de maîtrise de la pollution.

BIBLIOGRAPHIE

Alvarado A, Tuazon E, Aschmann S, Atkinson R, Arey J. Products of the gas-phase reactions of O(³P) atoms and O₃ with α-pinene and 1,2-dimethyl-1-cyclohexene. *Journal of Geophysical Research* (1998a) ; 103 : 25541 - 25551.

Alvarado A, Arey J, Atkinson R. Kinetics of the gas-phase reactions of OH and NO₃ radicals and O₃ with the monoterpene reaction products pinonaldehyde, caronaldehyde, and sabinaketone. *Journal of Atmospheric Chemistry* (1998b) ; 31 : 281 – 297.

Alvarado A, Tuazon E, Aschmann S, Arey J, Atkinson R. Products and mechanisms of the gas-phase reactions of OH radicals and O₃ with 2-methyl-3-buten-2-ol. *Atmospheric Environment* (1999) ; 33 : 2893 - 2905.

Arey J, Atkinson R, Aschmann S. Product study of the gas-phase reactions of monoterpenes with the OH radical in the presence of NO_x. *Journal of Geophysical Research* (1990) ; 95 : 18539 - 18546.

Arey J, Winer AM, Atkinson R, Aschmann S, Long WD, Morrison CL. The emission of (z)-3-hexen-1-ol, (z)-hexenylacetate and other oxygenated hydrocarbons from agricultural plant species. *Atmospheric Environment* (1991a) ; 25A : 1063 - 1075.

Arey J, Winer AM, Atkinson R, Aschmann SM, Long WD, Morrison CL, Olzzyk D. Terpenes emitted from agricultural species found in California's central valley. *Journal of Geophysical Research* (1991b) ; 96D, 9329 – 9336.

Arnst R, Seila R, Kuntz R, Mowry F, Knoerr K, Dudgeon A. Measurement of α-pinene flux from a loblolly pine forest. *Conference proceedings, 4th Joint Conference on Sensing of Environmental Pollutants, New Orleans, L.A., November 6-11* (1978) : 829 - 833.

Aschmann S, Atkinson R. Formation yields of Methyl Vinyl Ketone and Methacrolein from the gas-phase reaction of O₃ with Isoprene. *Environmental Science & Technology* (1994) ; 28 : 1539 - 1542.

Aschmann S, Arey J, Atkinson R. OH radical formation from the gas-phase reactions of O₃ with methacrolein and methyl vinyl ketone. *Atmospheric Environment* (1996) ; 30 : 2939 - 2943.

Aschmann S, Reissell A, Atkinson R, Arey J. Products of the gas phase reactions of the OH radical with α - and β -pinene in the presence of NO. *Journal of Geophysical Research* (1998) ; 103 : 25553 - 25561.

Aschmann SM, Arey J, Atkinson R. OH radical formation from the gas-phase reactions of O₃ with a series of terpenes. *Atmospheric Environment* (2002) ; 36 : 4347 - 4355.

Atkinson R, Winer A, Pitts Jr J. Rate constant for the gas phase reactions of O₃ with the natural hydrocarbons isoprene and α - and β -pinene. *Atmospheric Environment* (1982) ; 16 : 1017 - 1020.

Atkinson R, Aschmann S, Pitts Jr J. Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with a series of α , β -unsaturated carbonyls at 299 ± 2 K. *International Journal of Chemical Kinetics* (1983) ; 15 : 75 - 81.

Atkinson R, Aschmann SM. Rate constants for the reaction of OH radicals with a series of alkenes and dialkenes at 295 ± 1 K. *International Journal of Chemical Kinetic* (1984) ; 16

Atkinson R, Aschmann S, Winer A, Pitts JJ. Kinetics of the gas-phase reactions of NO₃ radicals with a series of dialkenes, cycloalkenes, and monoterpenes at 295 ± 1 K. *Environmental Science & Technology* (1984) ; 18.

Atkinson R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. *Chemical Review* (1986) ; 86.

Atkinson R, Aschmann S, Pitts JJ. Rate constants for the gas-phase reactions of the NO₃ radical with a series of organic compounds at 296 ± 2 K. *Journal of Physical Chemistry* (1988) ; 92.

Atkinson R. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmospheric Environment* (1990) ; 24A : 1 - 42.

Atkinson R, Aschmann S, Arey J. Rate constants for the gas-phase reactions of OH and NO₃ radicals and O₃ with sabinene and camphene at 296 +/- 2K. *Atmospheric Environment. Part A. General topics* (1990a) ; 24 : 2647 - 2654.

Atkinson R, Hasegawa D, Aschmann S. Rate constants for the gas-phase reactions of O₃ with a series of monoterpenes and related compounds at 296 ± 2 K. *International Journal of Chemical Kinetics* (1990b) ; 22.

Atkinson, R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the NO₃ radical with organic compounds. *Journal of Physical Chemistry Reference Data* (1991) ; 20 : 459 – 507.

Atkinson R, Baulch D, Cox R, Hampson Jr R, Kerr J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement IV. *Atmospheric Environment* (1992a) ; 26A : 1187 - 1230.

Atkinson R, Aschmann S, Arey J, Shorees B. Formation of OH radicals in the gas phase reaction of O₃ with a serie of terpenes. *Journal of Geophysical Research* (1992b) ; 97 : 6065 - 6073.

Atkinson R, Aschmann S. OH radical production from the gas-phase reactions of O₃ with a series of alkenes under atmospheric conditions. *Environmental Science & Technology* (1993) ; 27 : 1357 - 1363.

Atkinson R. Gas - phase tropospheric chemistry of organic compounds. *Journal of Physic Chemistry Reference Data* (1994) ; Monograph 2 : 1 - 216.

Atkinson R. Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* (1997) ; 26 : 215 - 290.

Atkinson R, Baulch D, Cox R, Hampson Jr R, Kerr J, Rossi M, Troe J. Evaluated kinetics, photochemical and heterogenous data for atmospheric chemistry : Supplement V, IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. *Journal of Physical Chemistry Reference Data* (1997) ; 26 : 521 - 1012.

Atkinson R, Arey J. Atmospheric chemistry of biogenic organic compounds. *Accounts of Chemical Research* (1998) ; 31 : 574 - 583.

Atkinson R, Baulch D, Cox R, Hampson Jr R, Kerr J, Rossi M, Troe J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry, organic species: Supplement VII. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* (1999) ; 28 : 191 - 393.

- Aumont B, Jaecker-Voirol A, Martin B, Toupance G. Tests of some reduction hypotheses made in photochemical mechanisms. *Atmospheric Environment* (1996) ; 30 : 2061 - 2077.
- Aumont B, Chervier F, Laval S. Contribution of HONO sources to the NO_x/HO_x/O₃ chemistry in the polluted boundary layer. *Atmospheric Environment* (2003) ; 37 : 487 - 498.
- Baker B, Guenther A, Greenberg J, Goldstein A, Fall R. Canopy fluxes of 2-methyl-3-buten-2-ol over a ponderosa pine forest by REA: field data and model comparison. *Journal of Geophysical Research* (1999) ; 104 : 26107 - 26114.
- Baker B, Guenther A, Greenberg J. Canopy level fluxes of 2-methyl-3-buten-2-ol, acetone, and methanol by a portable relaxed eddy accumulation system. *Environmental Science & Technology* (2001) ; 35 : 1701 - 1708.
- Balawander M. Mise au point d'un protocole d'analyse du 2-méthyl-3butèn-2-ol (MBO). *Rapport de DEA - Université de Poitiers et de Nancy* (2004).
- Baldocchi D, Hicks B, Meyers T. Measuring biosphere-atmosphere exchanges of biologically related gases with micrometeorological methods. *Ecology* (1988) ; 69 : 1331 - 1340.
- Barnes I, Bastian V, Becker K, Tong Z. Kinetics and products of the reactions of NO₃ with monoalkenes, dialkenes, and monoterpenes. *Journal of Physical Chemistry* (1990) ; 94.
- Barthelmie R, Pryor S. A model mechanism to describe oxidation of monoterpenes leading to secondary organic aerosol. 1. α -pinene and β -pinene. *Journal of Geophysical Research* (1999) ; 104 : 23657 - 23699.
- Benjamin M, Winer A. Estimating the ozone-forming potential of urban trees and shrubs. *Atmospheric Environment* (1998) ; 32: 53 - 68.
- Berndt T, Böge O. Gas-phase reaction of NO₃ radicals with isoprene: a kinetic and mechanistic study. *International Journal of Chemical Kinetics* (1997) ; 29: 755 - 765.
- Bertin N, Staudt M, Hansen U, Seufert G, Ciccioli P, Foster P, Fugit JL, Torres L. Diurnal and seasonal course of monoterpene emissions from *Quercus ilex* (L.) under natural conditions-application of light and temperature algorithms. *Atmospheric Environment* (1997) ; 31 : 135 - 144.

Bessagnet B, Hodzic A, Vautard R, Beekmann M, Cheinet S, Honoré C, Lioussé C, Rouil L. Aerosol modeling with CHIMERE - preliminary evaluation at the continental scale. *Atmospheric Environment* (2004) ; 38 : 2803 - 2817.

Bey I, Aumont B, Toupance G. A modeling study of the nighttime radical chemistry in the lower continental troposphere. 1. Development of a detailed chemical mechanism including nighttime chemistry. *Journal of Geophysical Research* (2001) ; 106 : 9959 - 9990.

Biggs P, Canosa - Mas C, Fracheboud J-M, Shallcross D, Wayne R. Investigation into the kinetics and mechanism of the reaction of NO₃ with CH₃O₂ at 298 K and 2.5 Torr: A potential source of OH in the night time troposphere ? *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction* (1995a) ; 90 : 1205 - 1210.

Biggs P, Canosa - Mas C, Fracheboud J-M, Shallcross D, Wayne R. Rate constant for the reactions of C₂H₅, C₂H₅O and C₂H₅O₂ radicals with NO₃ at 298 K and 2.2 Torr. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction* (1995b) ; 91 : 817 - 825.

Boyd A, Lesclaux R, Jenkin ME, Wallington T. A spectroscopic, kinetic, and product study of the (CH₃)₂C(OH)CH₂O₂ radical self-reaction and reaction with HO₂. *Journal of Physical Chemistry* (1996) ; 100 : 6594 - 6603.

Businger J, Oncley S. Flux measurement with conditional sampling. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* (1990) ; 7 : 349 - 351.

Calogirou A, Kotzias D, Kettrup, A. Short communication. Product analysis of the gas-phase reaction of β-caryophyllene with ozone. *Atmospheric Environment* (1997) ; 31 : 283 – 285.

Calogirou A, Jensen NR, Nielsen C, Kotzias D, Hjorth J. Gas-phase reactions of nopinone, 3-isopropenyl-6-oxo-heptanal, and 5-methyl-5-vinyltetrahydrofuran-2-ol with OH, NO₃ and Ozone. *Environmental Science & Technology* (1999a) ; 33 : 453 - 460.

Calogirou A, Larsen B, Kotzias D. Gas-phase terpene oxidation products: a review. *Atmospheric Environment* (1999b) ; 33 : 1423 - 1439.

Cannell, M Ed. World Forest Biomass and Primary Production Data. Natural Environment Research Council, Institute of Terrestrial Ecology, Penicuik, Midlothian, Scotland., Harcourt Brace Jovanovich (1982).

Canosa - Mas C, King M, Lopez R, Percival C, Wayne R, Shallcross D, Pyle J, Daele V. Is the reaction between $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ and NO_3 important in the night - time troposphere ? *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction* (1996) ; 92 : 2211 - 2222.

Carter W. A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds. *Atmospheric Environment* (1990) ; 24A : 481 - 518.

Carter W. Condensed atmospheric photooxidation mechanisms for isoprene. *Atmospheric Environment* (1996) ; 30 : 4275 - 4290.

Carter W, Atkinson R. Development and evaluation of a detailed mechanism for the atmospheric reactions of isoprene and NO_x . *International Journal of Chemical Kinetics* (1996) ; 28 : 497 - 530.

Chalupa P. *Fagus sylvatica* L. (European beech). *Biotechnology in Agriculture and Forestry* (1996) ; 35 : 138 - 154.

Chameides W, Tan D. The two-dimensional diagnostic model for tropospheric OH: an uncertainty analysis. *Journal of Geophysical Research* (1981) ; 86 : 5209 - 5223.

Chameides W, Lindsay R, Richardson J, Kiang C. The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study. *Science* (1988) ; 241 : 1473-1475.

Chen Z, Kolb T, Clancy K. The role of monoterpenes in resistance of Douglas fir to Western spruce budworm defoliation. *Journal of Chemical Ecology* (2002) ; 28 : 897 - 920.

Chew A, Atkinson R. OH radical formation yields from the gas phase reactions of O_3 with alkenes and monoterpenes. *Journal of Geophysical Research* (1996) ; 101 : 28649 - 28653.

Chew A, Atkinson R, Aschmann S. Kinetics of the gas-phase reactions of NO_3 radicals with a series of alcohols, glycol ethers, ethers and chloroalkenes. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* (1998) ; 94 : 1083-1089.

Christensen C, Hummelshoj P, Jensen NO, Larsen B, Lohse C, Pilegaard K, Skov H. Determination of the terpene flux from orange species and Norway spruce by relaxed Eddy accumulation. *Atmospheric Environment* (2000) ; 34 : 3057-3067.

Clément B. Dispositif automatique de dosage des COV biogéniques. Application à l'étude des terpènes atmosphériques au cours de la campagne BIATEX / EUROTRAC. *Thèse INPT Toulouse* (1990).

Cooke K, Hassoun S, Saunders S, Pilling M. Identification and quantification of volatile organic compounds found in a eucalyptus forest during FIELDVOC'94 in Portugal. *Chemosphere - Global Change Science* (2001) ; 3 : 249 - 257.

CORINAIR. Atmospheric Emission Inventory Guidebook (2nd ed.). Copenhagen, European Environment Agency, (1999) : B9105-1 - B1110-7.

Daele V, Laverdet G, Le Bras G, Poulet G. Kinetics of the reactions $\text{CH}_3\text{O}+\text{NO}$, $\text{CH}_3\text{O}+\text{NO}_3$, and $\text{CH}_3\text{O}_2+\text{NO}_3$. *Journal of Physical Chemistry* (1995) ; 99 : 1470 - 1477.

Darmais-Brouard S. Conception et réalisation d'un dispositif de mesure des flux de surface par "Relaxed Eddy Accumulation". Application à la détermination des flux terpéniques. *Thèse INPT Toulouse* (1999).

De Gouv J, Howard J. Direct measurement of the rate coefficient for the $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{NO}$ reaction using the ionization mass spectrometry. *Physical Chemistry* (1997) ; 101 : 8662 - 8667.

Dement W, Tyson B, Money H. Mechanism of monoterpene volatilization in *Salvia mellifera*. *Phytochemistry* (1975) ; 14 : 2555 - 2557.

DeMore W. Rate Constants for the Reactions of Hydroxyl and Hydroperoxyl Radicals with Ozone. *Science* (1973) ; 180.

DeMore W, Sander S, Golden S, RF H, Kurylo M, Howard C, Ravishankara A, Kolb C, Molina M. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling. *JPL Publication 97-4, Pasadena, CA* (1997).

Derognat C. Pollution photo-oxydante à l'échelle urbaine en interaction avec l'échelle régionale. *Thèse de l'université Paris 6* (2002).

Dlugokencky E, Howard C. Studies of NO_3 radical reactions with some atmospheric organic compounds at low pressures. *Journal of Physical Chemistry* (1989) ; 93.

Dobson H. Floral volatile in insect biology. dans: *Insect-plant interactions, CRC Press, Boca Raton, FL*. (1993) : 47 - 81.

Duizer J. Measurements of the emission of monoterpenes from Douglas fir forest. *Tech Rep IMW-R93/312, TNO Inst of Environ and Energy Technol, Delft, Netherlands* (1993) : 1 - 39.

Dumergues L. Inventaire des émissions naturelles en région méditerranéenne : application à l'établissement de cadastres détaillés de la zone Marseille-Berre dans le cadre du projet ESCOMPTE. Détermination sur site de facteurs d'émission spécifiques à la zone d'étude. *Thèse INPT Toulouse* (2003).

Eberhard J, Howard C. Temperature-dependent kinetics studies of the reactions of $C_2H_5O_2$ and $n-C_3H_7O_2$ radicals with NO. *International Journal of Chemical Kinetics* (1996) ; 28 : 731 - 740.

Eberhard J, Howard C. Rate coefficients for the reactions of some C-3 to C-5 hydrocarbon peroxy radicals with NO. *Journal of Physical Chemistry A* (1997) ; 101: 3360 - 3366.

Edney E, Kleindienst T, Corse E. Room temperature rate constants for the reaction of OH with selected chlorinated and oxygenated hydrocarbons. *International Journal of Chemical Kinetics* (1986) ; 18.

Ellermann T, Nielsen O, Skov H. Absolute rate constants for the reaction of NO_3 radicals with a series of dienes at 295 K. *Chemical Physical Letters* (1992) ; 200 : 224 - 229.

Evans R, Tingey M, Gumpertz M, Burns W. Estimates of isoprene and monoterpene emission rates in plants. *Botanical Gazette* (1982) ; 143 : 304 - 310.

Evans R, Tingey D, et al. Interspecies variation in terpenoid emissions from Engelmann and Sitka Spruce Seedlings. *Forest Sciences* (1985) ; 31 : 132 - 142.

Fall R, Monson R. Isoprene emission rate and intercellular isoprene concentration as influenced by stomatal distribution and conductance. *Plant Physiology* (1992) ; 100 : 987 - 992.

Fantechi G, Jensen N, Hjorth J, Peeters J. Mechanistic study of the atmospheric degradation of isoprene and MBO. In. Proceedings of EUROTRAC Symposium' 96, (1996)

Fantechi G, Jensen N, Hjorth J, Peeters J. Mechanistic studies of the atmospheric oxidation of methyl butenol by OH radicals, ozone and NO_3 radicals. *Atmospheric Environment* (1998) ; 32 : 3547 - 3556.

Fehsenfeld F, Calvert J, Fall R, Goldan P, Guenther A, Hewitt C, Lamb B, Liu S, Trainer M, Westberg H, Zimmerman P. Emission of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. *Global Biogeochemical Cycles* (1992) ; 6 : 389 - 430.

- Ferronato C, Orlando J, Tyndall G. Rate and mechanism of the reactions of OH and Cl with 2-methyl-3-buten-2-ol. *Journal of Geophysical Research* (1998) ; 103 : 25579 - 25586.
- Finlayson-Pitts B, Pitts Jr J. Reactions of alkenes (including biogenics). *Upper and lower atmosphere*, Academic Press (2000).
- Fisher N, Williamson G, Weidenhamer J, Richardson D. In search of allelopathy in the florida scrub. The role of terpenoids. *Journal of Chemical Ecology* (1994) ; 20 : 1355 - 1380.
- Fishman J, Carney T. A one-dimensional photochemical model of the troposphere with planetary boundary-layer parametrization. *Journal of Atmospheric Chemistry* (1984) ; 1 : 351 - 376.
- Flesch G, Rohmer M. Prokariotic triterpenoids. The biosynthesis of the bacteriohopane skeleton: formation of isoprenic units from two distinct acetate pools and a novel type of carbon/carbon linkage between a triterpene and D-ribose. *European Journal of Biochemistry* (1988) ; 175 : 405 - 411.
- Fukui Y, Doskey P. Identification of Non Methane Organic Compound emissions from grassland vegetation. *Atmospheric Environment* (2000) ; 34 : 2947 – 2956
- Fuentes JD, Lerdau M, Atkinson R, Baldocchi D, Bottenheim JW, Ciccioli P, Lamb B, Geron C, Gu L, Guenther A, Sharkey TD, Stockwell W. Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: A review. *Bulletin of the American Meteorological Society* (2000) ; 81 ,7 : 1537 - 1575
- Geiger J. Hyphenated techniques of chromatography and infrared spectroscopy for the analysis of biogenic hydrocarbons and their oxidation products in the atmosphere: the gas phase reaction of α -pinene with ozone as a example. *Thèse de l'Université Humboldt, Berlin, Allemagne* (2000).
- Geron C, Rasmussen R, Arnts R, Guenther A. A review and synthesis of monoterpenes speciation from forests in the United States. *Atmospheric Environment* (2000) ; 34 : 1761 - 1781.
- Gershenzon J, Croteau R. Regulation of monoterpene biosynthesis in higher plants. *Recent Advance in Phytochemistry* (1990) ; 24 : 99 - 160.
- Gershenzon J, Croteau R. Terpenoids. Herbivores. Their Interactions with Secondary Plant Metabolites. *San Diego, Academic press. 2nd ed.* (1991) ; Vol 1: 165 - 219.
- Gershenzon J, Croteau R. Terpenoid biosynthesis: The basic pathway and formation of monoterpenes, sesquiterpenes and diterpenes. *Lipid Metabolism of Plants, Edited by Moore et al.* (1993): 339 - 388.

Ghormley J, Ellsworth R, Hochanadel C. Reaction of Excited Oxygen Atoms with Nitrous Oxide. Rate Constants for Reaction of Ozone with Nitric Oxide and with Nitrogen Dioxide. *Journal of Physical Chemistry* (1973) ; 77.

Gierczak T, Burkholder J, Talukdar R, Mellouki A, Barone S, Ravishankara A. Atmospheric fate of methyl vinyl ketone and methacrolein. *Journal of Photochemical & Photobiological Atmospheric Chemistry* (1997) ; 110 : 1 - 10.

Gill K, Hites R. Rate constant for the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with isoprene, α - and β -pinene and limonene as a function of temperature. *Journal of Physical Chemistry A* (2002) ; 106 : 2538 - 2544.

Goldan P, Kuster W, Fehsenfeld F. The observation of a C5 alcohol emission in a North American pine forest. *Geophysical Research Letters* (1993) ; 20 : 1039 - 1042.

Goldstein AH, Fan SM, Goulden JW, Munger JW, Wofsy SC. Emissions of ethene, propene, and 1-biene by a midlatitude forest. *Journal of Geophysical Research* (1996) ; 101 : 9149 - 9157.

Goldstein AH, McKay M, Kurpius MR, Schade GW, Lee A, Holzinger R, Rasmussen RA. Forest thinning experiment confirms ozone deposition to forest canopy is dominated by reaction with biogenic VOCs. *Geophysical Research Letters* (2004) ; 31 : L22106, doi:10.1029/2004GL021259.

Greene C, Atkinson R. Rate constants for the gas-phase reactions of O₃ with a series of alkenes at 296 \pm 2 K. *International Journal of Chemical Kinetics* (1992) ; 24 : 803 - 811.

Grimsrud E, Westberg H, Rasmussen R. Atmospheric reactivity of monoterpene hydrocarbons, NO_x photooxidation and ozonolysis. *Proceeding of Chemistry Kinetic Data of Upper Lower Atmosphere Symposium* (1974).

Grosjean D, Williams EI, Seinfeld J. Atmospheric oxidation of selected terpenes and related carbonyls: gas-phase carbonyl products. *Environmental Science & Technology* (1992) ; 26 : 1526 - 1533.

Grosjean D, Williams EI, Grosjean E. Atmospheric chemistry of isoprene and its carbonyls products. *Environmental Science & Technology* (1993a) ; 27 : 830 - 840.

Grosjean D, Williams EI, Grosjean E, Andino J, Seinfeld J. Atmospheric oxydation of biogenic hydrocarbons: reaction of ozone with β -pinene, D-limonene and trans-caryophyllene. *Environmental Science & Technology* (1993b) ; 27 : 2754 - 2758.

Grosjean D, Williams EI, Grosjean E. Gas phase reaction of the hydroxyl radical with the unsaturated peroxyacyl nitrate $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OONO}$. *International Journal of Chemical Kinetics* (1993c) ; 25 : 923 - 929.

Grosjean D, Grosjean E. Carbonyl products of the ozone-unsaturated alcohol reaction. *Journal of Geophysical Research* (1995) ; 100 : 22815 - 22820.

Grosjean E, Grosjean D. Carbonyl products of the gas-phase reaction of ozone with 1-alkenes. *Atmospheric Environment* (1996) ; 30 : 4107 - 4113.

Guenther A, Monson R, Fall R. Isoprene and monoterpene emission rate variability: observations with eucalyptus and emission rate algorithm development. *Journal of Geophysical Research* (1991) ; 26A : 10799 - 10808.

Guenther A, Zimmerman P, Harley P, Monson R, Fall R. Isoprene and monoterpene emission rate variability: model evaluation and sensitivity analysis. *Journal of Geophysical Research* (1993) ; 98D : 12609 - 12617.

Guenther A, Zimmermann P, Wildermuth M. Natural volatile organic compound emission rate estimates for U.S. woodland landscapes. *Atmospheric Environment* (1994) ; 28 : 1197 - 1210.

Guenther A, Hewitt C, Erickson D, Fall R, Geron C, Graedel T, Harley P, Klinger L, Lerdau M, McKay W, Pierce T, Steinbrecher R, Tallamraju R, Taylor J, Zimmerman P. A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research* (1995) ; 100 : 8873 - 8892.

Guenther A, Zimmerman P, Klinger L, Greenberg J, Ennis C, Davis K, Pollock W, Westberg H, Allwine G, Geron C. Estimates of regional natural volatile organic compound flux from enclosure and ambient measurements. *Journal of Geophysical Research* (1996a) ; 101 : 1345 - 1359.

Guenther A, Baugh W, Davis K, Hampton G, Harley P, Klinger L, Zimmerman P, Allwine E, Dilts S, Lamb B, Westberg H, Baldocchi D, Geron C, Pierce T. Isoprene flux measured by enclosure, relaxed eddy accumulation, surface layer gradient and mixed layer mass balance techniques. *Journal of Geophysical Research* (1996b) ; 98 : 12609 - 12617.

Guenther A, Greenberg J, Harley P, Helmig D, Klinger L, Vierling L, Zimmerman P, Geron C. Leaf, branch, stand and landscape scale measurements of volatile organic compound fluxes from U.S. woodlands. *Tree Physiology* (1996c) ; 16 : 17 - 24.

Guenther A. Seasonal and spatial variation in the natural volatile compounds emissions. *Ecological Application* (1997) ; 7 : 34 - 45.

Guenther A, Hills A. Eddy covariance measurement of isoprene flux. *Journal of Geophysical Research* (1998) ; 103 : 13145 - 13152.

Guenther A, Geron C, Pierce T, Lamb B, Harley P, Fall R. Natural emissions of non - methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmospheric Environment* (2000) ; 34 : 2205 - 2230.

Hakola H, Arey J, Aschmann S, Atkinson R. Product formation from the gas-phase reactions of OH - radicals and O₃ with a series of monoterpenes. *Journal of Atmospheric Chemistry* (1994) ; 18 : 75 - 102.

Hakola H, Rinne J, Laurila T. The hydrocarbon emission rates of tea-leaved Willow (*Salix phylicifolia*), silver Birch (*Betula pendula*) and European Aspen (*Populus tremula*). *Atmospheric Environment* (1998) ; 32 : 1825 - 1833.

Hallquist M, Wängberg I, Ljungström E, Barnes I, Becker K. Aerosol and product yields from NO₃ radical-initiated oxidation of selected monoterpenes. *Environmental Science & Technology* (1999) ; 33 : 553 - 559.

Hansen M, DeFries R, Townshend J, Sohlberg R. Global and cover classification at 1 km resolution using a decision tree classifier. *International Journal of Remote Sensing* (2000) ; 21 : 1331 - 1365.

Harley P, Fridd - Stroud V, Greenberg J, Guenther A, Vasconcellos P. Emission of 2-methyl-3-buten-2-ol by pines: a potentially large natural source of reactive carbon to the atmosphere. *Journal of Geophysical Research* (1998) ; 103 : 25479 - 25486.

Harley P, Monson R, Lerdau M. Ecological and evolutionary aspects of isoprene emission from plants. *Oecologia* (1999) ; 118 : 109 - 123.

Hatakeyama S, Izumi K, Fukuyama T, Akimoto H. Reactions of ozone with α -pinene and β -pinene in air: Yields of gaseous and particulate products. *Journal of Geophysical Research* (1989) ; 94 : 13013 - 13024.

Hauglustaine D, Brasseur G, Walters S, Rash P, Muller J, Emmons L, Carroll M. MOZART: A global chemical transport model for ozone and related chemical tracers, 2. Model results and evaluation. *Journal of Geophysical Research* (1998) ; 103 : 28291 - 28336.

Helleis F, Moortgat G, Crowley J. Kinetic investigations of the reactions of CD_3O_2 with NO and NO_3 at 298 K. *Journal of Physical Chemistry* (1996) ; 100 : 17846 - 17854.

Helmig D, Klinger L, Guenther A, Vierling L, Geron C, Zimmerman P. Biogenic volatile organic compound emissions (BVOCs): I. Identifications from three continental sites in the U.S. *Chemosphere* (1999a) ; 38 : 2163 - 2187.

Helmig D, Klinger L, Guenther A, Vierling L, Geron C, Zimmerman P. Biogenic volatile organic compound emissions (BVOCs): II. Landscape flux potentials from three continental sites in the U.S. *Chemosphere* (1999b) ; 38 : 2189 - 2204.

Helmig D, Bocquet F, Pollmann J, Revermann T. Analytical techniques for sesquiterpene emission rate studies in vegetation enclosure experiments. *Atmospheric Environment* (2004) ; 38 : 557-572.

Hewitt CN, Street R. A qualitative assessment of the emission of non-methane hydrocarbon compounds from the biosphere to the atmosphere in the United Kingdom: Present knowledge and uncertainties. *Atmospheric Environment* (1992) ; 26A : 3069 - 3077.

Hewitt C. Reactive hydrocarbons in the atmosphere. (eds): *Academic Press, San Diego, U.S.A* (1999) : 322.

Hjörth J, Wirtz K, Moortgat G, Ljungström E, Becker K, Hayman G. Degradation mechanisms of biogenic VOC. *Final Report of the EU Project BIOVOC (ENV4-CT95-0059)* (1998).

Hoffman T, Odum J, Bowman F, Collins D, Klockow D, Flagan RC, Seinfeld JH. Aerosol formation potential of biogenic hydrocarbons. *Journal of Aerosol Science* (1996) ; 27, S1 : S233 – S234.

Hoffmann T. Atmospheric chemistry of biogenic hydrocarbons: The contribution of vegetation to secondary organic aerosols. *Eurotrac Newsletter* (1999) ; 21 : 12 - 21.

Isidorov V, Zenkavich I, Ioffe B. Volatile organic compounds in the atmosphere of forests. *Atmospheric Environment* (1985); 19 : 1 - 8.

Isidorov V. Non-methane hydrocarbons in the atmosphere of boreal forests: composition, emission rates, estimation of regional emission and photocatalytic transformation. *Ecological Bulletins* (1992); 42 : 71 - 76.

Janson R. Monoterpene concentrations in and above a forest of Scots pine. *Journal of Atmospheric Chemistry* (1992); 14 : 385 - 394.

Janson R. Monoterpenes emissions from Scots Pine and Norwegian Spruce. *Journal of Geophysical Research* (1993); 98 : 2839 - 2850.

Janson R, De Serves C, Romero R. Emission of isoprene and carbonyl compounds from a boreal forest and wetland in Sweden. *Agricultural and Forest Meteorology* (1999); 98-99 : 671 - 681.

Janson R, de Serves C. Acetone and monoterpene emissions from the boreal forest in northern Europe. *Atmospheric Environment* (2001); 35 : 4629 - 4637.

Japar S, Wu C, Niki H. Rate Constants for the Gas Phase Reaction of Ozone with α -pinene and terpinolene. *Environmental Letter* (1974); 7.

Jenkin M, Hayman G. Kinetics of reactions of primary, secondary and tertiary β -hydroxy peroxy radicals - Application to isoprene degradation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction* (1995); 91 : 1911 - 1922.

Jenkin M, Boyd A, Lesclaux R. Peroxy radical kinetics resulting from the OH-initiated oxidation of 1,3-butadiene-2,3-diméthyl-1,3-butadiene and isoprene. *Journal of Atmospheric Chemistry* (1998); 29 : 267 - 298.

Jenkin M, Shallcross D, Harvey J. Development and application of a possible mechanism for the generation of cis-pinic acid from the ozonolysis of α - and β -pinene. *Atmospheric Environment* (2000); 34 : 2837 - 2850.

Johnson D, Rickard A, McGill C, Marston G. The Influence of Orbital Asymmetry on the Kinetics of the Gas-Phase Reactions of Ozone with Unsaturated Compounds. *Physical Chemistry and Chemical Physics* (2000); 2 : 323 - 328.

Juuti S, Arey J, Atkinson R. Monoterpene emission rate from measurements from a Monterey pine. *Journal of Geophysical Research* (1990) ; 95 : 7515 - 7519.

Kahl J, Hoffman T, Klockow D. Differentiation between *de novo* synthesized and constitutively released terpenoids from *Fagus sylvatica*. *Photochemistry* (1999) ; 51 : 383 - 388.

Kempf K, Allwine E, Westberg H, Claiborn C, Lamb B. Hydrocarbon emission from Spruce species using environmental chamber and branch enclosure methods. *Atmospheric Environment* (1996) ; 30 : 1381 - 1389.

Kesselmeier J, Schafer L, Ciccioli P, Brancaleoni E, Cecinato A, Frattoni M, Foster P, Jacob V, Denis J, Fugit JL. Emission of monoterpenes and isoprene from a Mediterranean oak species *Quercus ilex* L. measured within the BEMA (Biogenic Emissions in the Mediterranean Area) project. *Atmospheric Environment* (1996) ; 30 : 1841 - 1850.

Kesselmeier J, Staudt M. Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry* (1999) ; 33 : 23 - 88.

Kesselmeier J, Ciccioli P, Kuhn U, Stefani P, Biesenthal T, Rottenberger S, Wolf A, Vitullo M, Valentini R, Nobre A, Kabat P, Andreae M. Volatile organic compound emission in relation to plant carbon fixation and the terrestrial carbon budget. *Global Biogeochemical Cycles* (2002) ; 16.

Khamaganov V, Hites R. Rate constants for the gas-phase reactions of ozone with isoprene, α - and β -pinene, and limonene as a function of temperature. *Journal of Physical Chemistry A* (2001) ; 105 : 815 - 822.

Kind I, Berndt T, Böge O. Gas-phase rate constants for the reaction of NO_3 radicals with a series of cyclic alkenes, 2-ethyl-1-butene and 2,3-dimethyl-1,3-butadiene. *Chemical Physical Letters* (1998) ; 288 : 111 - 118.

Klawatsch N. Ozonolyse de l'isoprène et du 2-méthyl-but-3-èn-2-ol en phase gazeuse sous conditions atmosphériques simulées. *Rapport de DEA "Chimie de la pollution atmosphérique et physique de l'environnement* (2002).

Klawatsch-Carrasco N, Doussin J, Carlier P. Absolute rate constants for the gas-phase ozonolysis of isoprene and methylbutenol. *International Journal of Chemical Kinetics* (2004) ; 36 : 152 - 156.

Klawatsch-Carrasco N. Devenir troposphérique de composés biotiques par simulation atmosphérique. *Thèse de l'Université Denis Diderot - Paris VII (2005)*.

Kleindienst T, Harris G, Pitts JJ. Rates and temperature dependences of the reaction of OH with isoprene, its oxidation products, and selected terpenes. *Environmental Science & Technology (1982)* ; 16.

Knöppel H, Versino B, Peil A, Schauenburg H, Vissers H. Quantitative determination of terpenes emitted by conifers. *Proc 2nd Eur Symp on Phys-Chem Behaviour of Atmospheric Pollutants, Varese (1981)* : 89 - 98.

Knudsen J, Tollsten L, Bergström L. Floral scents- a checklist of volatile compounds isolated by head-space techniques. *Phytochemistry (1993)* ; 33 : 253 - 280.

König G, Brunda M, Puxbaum H, Hewitt C, Duckham S, Rudolph J. Relative contribution of oxygenated hydrocarbons to the total biogenic VOC emissions of selected mid-European agricultural and natural plant species. *Atmospheric Environment (1995)* ; 29 : 861 - 874.

Kuzma J, Fall R. Leaf isoprene emission rate is dependent on leaf development and the level of isoprene synthase. *Plant Physiology (1993)* ; 101 : 435 - 440.

Kwok E, Aschmann S, Arey J, Atkinson R. Product formation from the reaction of the NO₃ radical with isoprene and rate constants for the reactions of methacrolein and methyl vinyl ketone with the NO₃ radical. *International Journal of Chemical Kinetics (1996)* ; 28 : 925 - 938.

Lamanna M, Goldstein A. *In-situ* measurements of C₂ - C₁₀ VOC's above a Sierra-Nevada ponderosa pine plantation. *Journal of Geophysical Research (1999)* ; 104 : 21247 - 21262.

Lamb B, Westberg H, Quarles T, Flickt D. Natural hydrocarbon emission rate measurements from selected forest sites. *Report EPA-600/3-84-001, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC January (1984)*.

Lamb B, Westberg H, Allwine G. Biogenic hydrocarbon emissions from deciduous and coniferous trees in the United States. *Journal of Geophysical Research (1985)* ; 90 : 2380 - 2390.

Lamb B, Gay D, Westberg H, Pierce T. A biogenic hydrocarbon emission inventory for the U.S.A. using a simple forest canopy model. *Atmospheric Environment (1993)* ; 27 : 1673 - 1690.

- Langenheim J. Higher plant terpenoids: a phytocentric overview of their ecological roles. *Journal of Chemical Ecology* (1994) ; 20 : 1223 - 1280.
- Larsen B, Di Bella D, Glasius M, Winterhalter R, Jensen N, Hjørth J. Gas-phase OH oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products. *Journal of Atmospheric Chemistry* (2001) ; 38 : 231 - 276.
- Lattuati M. Contribution à l'étude du bilan de l'ozone troposphérique à l'interface de l'Europe et de l'Atlantique nord : modélisation lagrangienne et mesures en altitude. *Thèse de l'Université Paris 6* (1997).
- Le Cloirec.. Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement. Lavoisier 2000. Paris, Tec & Doc, (1998) pp 734.
- Lerdau M, Dilts S, Westeberg H, Lamb B, Allwine E. Monoterpene emission from *Ponderosa pine*. *Journal of Geophysical Research* (1994) ; 99 : 16609 - 16615.
- Lerdau M, Guenther A, Monson R. Plant production and emission of volatile organic compounds. *BioSciences* (1997) ; 47 : 373 - 383.
- Lindfors V, Laurila T, Hakola H, Steinbrecher R, Rinne J. Modeling speciated terpene emissions from the European boreal forest. *Atmospheric Environment* (2000) ; 34 : 4983 - 4996.
- Lightfoot P, Cox R, Crowley J, Destriau M, Hayman G, Jenkin M, Moortgat G, Zabel F. Organic peroxy radicals: kinetics, Spectroscopy and tropospheric chemistry (A review). *Atmospheric Environment* (1992) ; 26A : 1805 - 1964.
- Lindskog A, Potter A. Terpene emission and ozone stress. *Chemosphere* (1995) ; 30 : 1171 - 1181.
- Luchetta L. Caractérisation et quantification dans la basse atmosphère de composés organiques volatils biogéniques et anthropiques contribuant à la pollution de l'air. *Thèse INPT Toulouse* (1999).
- Luchetta L, Simon V, Torres L. Emission des principaux composés organiques volatils biogéniques en France. *Pollution Atmosphérique* (2000) ; 167 : 387 - 412.
- Madronich S, Calvert J. Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere. *Journal of Geophysical Research* (1990) ; 95 : 5697 - 5715.

- Martinez E, Cabanas B, Aranda A, Martin P, Salgado S. Tropospheric degradation of terpenes via nitrate radical reactions. *Recent Research Development in Photochemistry & photobiology* (1998) ; 2 : 53 - 64.
- Martinez E, Cabanas B, Aranda A, Martin P, Salgado S. Absolute rate coefficients for the gas-phase reactions of NO₃ radical with a series of monoterpenes at T = 298 to 433 K. *Journal of Atmospheric Chemistry* (1999) ; 33 : 265 - 282.
- Miyoshi A, Hatakeyama S, Washida N. OH radical-initiated photooxidation of isoprene: an estimate of global CO production. *Journal of Geophysical Research* (1994) ; 99 : 18779 - 18787.
- Monson R, Jaeger C, Adams W, Driggers E, Silver E, Fall R. Relationships among isoprene emission rate, photosynthesis, and isoprene synthase activity as influenced by temperature. *Plant Physiology* (1992) ; 98 : 1175 - 1180.
- Monson R, Harley P, Litvak M, Wildermuth M, Guenther A, Zimmerman P, Fall R. Environmental and developmental controls over the seasonal pattern of isoprene emission from aspen leaves. *Oecologia* (1994) ; 99 : 260 - 270.
- Monson R, Lerdau M, Sharkey T, Schimel D, Fall R. Biological aspects of constructing volatile organic compound emission inventories. *Atmospheric Environment* (1995) ; 29 : 2989 - 3002.
- Moortgat G, Hoffman T. Formation of secondary organic aerosols. *Eurotrac-2 Subproject CMD Chemical Mechanism Development*. U. Schurath et H. Nauman éditeurs (2003).
- Moukhtar S, Bessagnet B, Rouil L, Simon V. Monoterpenes emissions from Beech (*Fagus sylvatica*) in a French forest and impact on secondary pollutants formation at regional scale. *Atmospheric Environnement*. (2005a) ; In press.
- Moukhtar S, Couret C, Rouil L, Simon V. Biogenic Volatile Organic compounds (BVOCs) emissions from *Abies alba* in a French ecosystem. *The Science of the Total Environment* (2005b) ; In press.
- Neeb P, Moortgat G. Formation of OH radical in the gas-phase reaction of propene, isobutene and isoprene with O₃: yields and mechanistic implications. *Journal of Physics Chemistry A* (1999) ; 103 : 9003 - 9012.
- Nie D, Kleindienst T, Arnts R, Sicles J. The design and testing of a relaxed eddy accumulation system. *Journal of Geophysical Research* (1995) ; 100 : 11415 - 11423.

Nolting F, Behnke W, Zetzsch C. A smog chamber for studies of the reactions of terpenes and alkanes with ozone and OH. *Journal of Atmospheric Chemistry* (1988) ; 6.

Nozière B, Barnes I, Becker K. Product study and mechanisms of the reactions of α -pinene and of pinonaldehyde with OH radicals. *Journal of Geophysical Research* (1999) : 23645 - 23656.

Ohta T. Rate constants for the reactions of diolefins with OH radicals in the gas phase. Estimate of the rate constants from those for monoolefins. *Journal of Physical Chemistry* (1983) ; 87.

Orlando J, Tyndall G, Paulson S. Mechanism for the OH-initiated oxidation of methacrolein. *Geophysical Research Letters* (1999) ; 26 : 2191 - 2195.

Owen S, Boissard C, Street R, Duckham S, Csiky O, Hewitt C. Screening of 18 Mediterranean plant species for volatile organic compound emissions. *Atmospheric Environment* (1997) ; 31 : 101 - 117.

Owen S, Hewitt C. Extrapolating branch enclosure measurements to estimates of regional scale biogenic VOC fluxes in the North-western Mediterranean basin. *Journal of Geophysical Research* (2000) ; 105 : 11573 - 11583.

Pankow, JF. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment* (1994) ; 28 : 185 - 188.

Paulson S, Flagan R, Seinfeld J. Atmospheric photooxidation of isoprene. Part I: hydroxyl radical and ground state atomic oxygen reactions. *International Journal of Chemical Kinetics* (1992a) ; 24 : 79 - 101.

Paulson S, Flagan R, Seinfeld J. Atmospheric photooxidation of isoprene. Part II: The ozone-isoprene reaction. *International Journal of Chemical Kinetics* (1992b) ; 24 : 103 - 125.

Paulson S, Seinfeld J. Development and evaluation of a photooxidation mechanism for isoprene. *Journal of Geophysical Research* (1992) ; 97 : 20703 - 20715.

Pier P, Mc Duffie C. Seasonal isoprene emission rates and model comparisons using whole-tree emissions from white oak. *Journal of Geophysical Research* (1997) ; 102 : 23963 - 23971.

Pio C, Nunes T, Brito S. Volatile hydrocarbon emissions from common and native species of vegetation in Portugal. In *Proceedings of joint CEC/BIATEX Workshop on the general assessment of*

biogenic emissions and deposition of nitrogen compounds and oxidant in Europe, edited by S Slanina et al, CEC Air Pollution Rep 47, E Guyot SA, Brussels (1993) : 291 - 298.

Powles S. Photoinhibition of photosynthesis induced by visible light. *Annual Review of Plant Physiology* (1984) ; 35 : 15 - 44.

Pressley S, Lamb B, Westberg H, Guenther A, Chen J, Allwine E. Monoterpene emissions from a Pacific Northwest Old-Growth Forest and impact on biogenic VOC emission estimates. *Atmospheric Environment* (2004) ; 38 : 3089 - 3098.

Puxbaum H. Biogenic emissions of alcohols, ester, ether and higher aldehydes. In *Biogenic volatile organic compounds in the atmosphere*, Helas G et al. (eds), SPB Academic publishing, Amsterdam, The Netherlands (1997) : 79 – 99.

Quarles T, Lamb B, Robinson E. Measurement of isoprene flux from a North-Western deciduous forest. *73rd Meeting of the Air Control Association, Montreal, Paper 69,3* (1980).

Ray A, Daele V, Vassalli I, Poulet G, Le Bras G. Kinetic study of the reactions of C₂H₅O and C₂H₅O₂ with NO₃ at 298 K. *Journal of Physical Chemistry* (1996) ; 100 : 5737 - 5744.

Riba M, Torres L. Terpenes: Biosynthesis and transport in plants, emission and presence in the troposphere. In *Biogenic volatile organic compounds in the atmosphere*, edited by Helias G., Slanina and Steinbrecher R (1997) : 115 - 143.

Rinne J, Hakola H, Laurila T, Rannik U. Canopy scale monoterpene emissions of *Pinus sylvestris* dominated forests. *Atmospheric Environment* (2000) ; 34 : 1099 - 1107.

Robakowski P, Montpied P, Dreyer E. Temperature response of photosynthesis of silver fir (*Abies alba* Mill.) seedlings. *Annals of forest science* (2002) ; 59 : 163 - 170.

Roemer M, Beekmann M, Bergström R, Boersen G, Feldmann H, Flatoy F, Honoré C, Langner J, Jonson J, Matthijsen J, Memmesheimer M, Simpson D, Smeets P, Solberg S, Stern R, Stevenson D, Zandveld P, Zlatev Z. Ozone trends according to ten dispersion models. *Special report EUROTRAC-2 ISS*, Munich (2003).

Rohmer M, Knami M, Simonin P, Sutter B, Sahn H. Isoprenoid biosynthesis in bacteria: A novel pathway for the early steps leading to isopentenyl diphosphate. *Biochemistry Journal* (1993) ; 295 : 517 - 524.

Rohmer M, Seemann M, Horbach S, Bringer-Meyer S, Sahn H. Glyceraldehyde-3-phosphate and pyruvate precursors of isoprenic units in an alternative non-mevalonate pathway for terpenoid biosynthesis. *Journal of American Chemical Society* (1996) ; 118 : 2564 - 2566.

Rowley D, Lesclaux R, Lightfoot P, Nozière B, Wallington T. Kinetic and mechanistic studies of the reactions of cyclopentylperoxy and cyclohexylperoxy radicals with HO₂. *Journal of Physical Chemistry* (1992) ; 96 : 4889 - 4894.

Rudich Y, Talukdar R, Burkholder J, Ravishankara A. Reaction of methylbutenol with the OH radical: mechanism and atmospheric implications. *Journal of Physical Chemistry* (1995) ; 99 : 12188 - 94.

Rudich Y, Talukdar R, Fox R, Ravishankara A. Rate coefficients for reactions of NO₃ with a few olefins and oxygenated olefins. *Journal of Physical Chemistry* (1996) ; 100 : 5374 - 5381.

Ruppert L, Becker K, Nozière B, Spittler M. Development of monoterpene oxidation mechanisms: results from laboratory and smog chamber studies. In: Borell, PM and Borell, P (Eds), *Transport and Chemical transformation in the troposphere. Proceedings of the EUROTRAC-2 Symposium'98*. WITpress, Southampton, UK (1999) : 63 - 68.

Ruppert L, Becker K. A product study of the OH radical-initiated oxidation of isoprene: Formation of C₅-unsaturated diols. *Atmospheric Environment* (2000) ; 34 : 1529 - 1542.

Ruppert L, Barnes I, Becker K. Tropospheric reactions of isoprene and oxidation products: kinetic and mechanistic studies. In: KHe Becker, Ed., (1995) : 91 - 102.

Sabillon D, Cremades L. Diurnal and seasonal variation of monoterpene emission rates for two typical Mediterranean species (*Pinus pinea* and *Quercus ilex*) from field measurements-relationship with temperature and PAR. *Atmospheric Environment* (2001) ; 35 : 4419 - 4431.

Sauer F, Schafer C, Neeb P, Horie O, Moortgat G. Formation of hydrogen peroxide in the ozonolysis of isoprene and simple alkenes under humid conditions. *Atmospheric Environment* (1999) ; 33 : 229 - 241.

Schaab G, Steinbrecher R, Lacaze B, Lenz R. Assessment of long-term vegetation changes on potential isoprenoid emission for a Mediterranean-type ecosystem in France. *Journal of Geophysical Research* (2000) ; 105 : 863 - 873.

Schade G, Goldstein A, Gray D, Lerdau M. Canopy and leaf level 2-methyl-3-buten-2-ol fluxes from a ponderosa pine plantation. *Atmospheric Environment* (2000) ; 34 : 3535 - 3544.

Schindler T, Kotzias D. Comparison of monoterpene volatilization and leaf-oil composition of conifers. *Naturwissenschaften* (1989) ; 76 : 475 - 476.

Schmidt H, Derognat C, Vautard R, Beekmann M. A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe. *Atmospheric Environment* (2001) ; 35 : 6277 - 6297.

Schnitzler J, Lehning A, Steinbrecher J. Seasonal pattern of isoprene synthase activity in *Quercus robur* leaves and its significance for modeling isoprene emission rate. *Botanica Acta* (1997) ; 110 : 240 - 243.

Schuh G, Heiden A, Hoffman T, Kahl J, Rockel P, Rudolph J, Wildt J. Emissions of volatile organic compounds from sunflower and beech: dependence on temperature and light intensity. *Journal of Atmospheric Chemistry* (1997) ; 27 : 291 - 318.

Seinfeld J, Pandis S. Atmospheric chemistry of biogenic hydrocarbons. *Extrait de : Atmospheric Chemistry and Physics, Ed: John Willey & Sons Inc* (1998).

Seufert G, Csiky O, Dürr M, Droste D. Enclosure measurements of BVOC emission rates from *Citrus* Varieties. in *BEMA report EUR 17336 EN*. (1997) : 43 - 52.

Sharkey T, Holland E, Mooney H. Trace gas emissions by plants. (eds) *Academic Press, San Diego*, (1991) : 365

Shu Y, Atkinson R. Rate constants for the gas-phase reactions of O₃ with a series of terpenes and OH radical formation from the O₃ reactions with sesquiterpenes at 296 ± 2 K. *International Journal of Chemical Kinetics* (1994) ; 26 : 1193 - 1205.

Sieffert V, Sieffert A. Les substances naturelles : Les plantes comme producteurs polyvalents. *Dans : Traité fondamental de Botanique, (eds) Tec et Doc-Lavoisier* (1992) : 218 - 250

Simon V. Les hydrocarbures biogéniques monoterpéniques : Taux et flux d'émission par les couverts végétaux. *Thèse INPT Toulouse* (1993).

Simon V, Riba M, Waldhart A, Torres L. Breakthrough volume (BTV) of monoterpenes on Tenax TA. Influence of temperature and concentration for α -pinene. *Journal of Chromatography* (1995); 704 : 465 - 471.

Simon V, Riba M, Fugit J, Dutaur L, Torres L. Study of isoprene and α -pinene breakthrough volume on Tenax TA. *Chemica Analytica Acta* (1996) ; 41 : 233 - 240.

Simon V, Luchetta L, Torres L. Estimating the emission of volatile organic compounds (VOC) from the French forest ecosystem. *Atmospheric Environment* (2001) ; 35 Supplement : S115 - S126.

Simon V, Dumergues L, Bouchou P, Torres L, Lopez A. Isoprene emission rates and fluxes measured above a Mediterranean oak (*Quercus Pubescens*) forest. *Atmospheric Research* (2005) ; 74 : 49-63.

Simon V, Dumergues L, Torres L, Ponche J-L. Estimating the biogenic emissions of non-methane volatile organic compounds from vegetal ecosystem around Berre-Marseilles area (France). *Atmospheric Environment* (soumis).

Simpson D, Winiwarter W, Börjesson G, Cinderby S, Ferreiro A, Guenther A, Hewitt C, Janson R, Khalil M, Owen S, Pierce T, Puxbaum H, Shearer M, Skiba U, Steinbrecher R, Tarrason L, Öquist M. Inventorying emissions from nature in Europe. *Journal of Geophysical Research* (1999) ; 104 : 8113 - 8152.

Singh H, Zimmerman P. Atmospheric distribution and sources of non-methane hydrocarbons. Gaseous pollutants: characterization and cycling. J.O. Nriagu (ED.) John Wiley (1992) : 177 - 235.

Singh H, Kanakidou M, Crutzen P, Jacob D. High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere. *Nature* (1995) ; 378 : 50 - 54.

Slanina J, Wyers G, Kieskamp W, Ten Brink H. Analytical chemistry in the troposphere. *Comm. Eur. Communities (rep), 154609, Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants* (1994) ; 2 : 639 - 651.

Staudt M, Bertin N, Hansen U, Seufert G, Ciccioli P, Foster P, Frenzel B, Fugit JL. Seasonal and diurnal patterns of monoterpene emissions from *Pinus pinea* (L.) under field conditions. *Atmospheric Environment* (1997) ; 31 : 145 - 156.

Staudt M, Bertin N, Frenzel B and Seufert G. Seasonal variation in amount and composition of monoterpenes emitted by Young *Pinus pinea* trees - Implications for emission modeling. *Journal of Atmospheric Chemistry* (2000) ; **35**, 77 - 99.

Steinbrecher J, Ramong R. Emission of terpenoids and C2-C6 hydrocarbons by Norway Spruce: phytotron experiments and field studies. In Borrell, PM editors. *Proceedings of EUROTRAC Symposium'94* (1994) : 502 - 505.

Steinbrecher R, Schönwitz R, Ziegler H. Emission of monoterpenes from needles of *Picea abies* (L.) Karst under field conditions. *19th Int. Symp. Essential Oils Other Nat. Substrates, Landenberghaus Greifensee*. (1988).

Steinbrecher R. Uncertainties of biogenic VOC - emission data bases. In *TNA/EURASAP Workshop on the reliability of VOC emission databases*, edited by HP Baars HP et al., IMW-TNO publications P93/040, Delft, the Netherlands (1993) : 89 - 98.

Steinbrecher R, Schurmann W, Schreiner A, Ziegler H. Terpenoid emission from Common Oak (*Quercus robur* L.) and Norway Spruce (*Picea abies* L. Karst). In *Proceedings of joint CEC/BIATEX Workshop on the general assessment of biogenic emissions and deposition of nitrogen compounds and oxydant in Europe*, edited by S Slanina et al, CEC Air Pollution Rep 47, E Guyot SA, Brussels (1993) : 251 - 261.

Steinbrecher R, Hauff K, Rabong R, Steinbrecher J. Isoprenoid emission of oak species typical for the mediterranean area: source strength and controlling variables. *Atmospheric Environment* (1997) ; 31 : 79 - 88.

Stockwell W, Kirchner F, Kuhn M, Seefeld S. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *Journal of Geophysical Research* (1997) ; 102 : 25847 - 25879.

Stockwell WR, Calvert J. The mechanism of NO₃ and HNO₂ formation in the night-time chemistry of the urban atmosphere. *Journal of Geophysical Research* (1983) ; 88 : 6673 - 6682.

Street R, Duckham S, al. e. Laboratory and field studies of biogenic volatile organic compound emissions from Stika spruce (*Picea sitchensis* bong) in the United kingdom. *Journal of Geophysical Research* (1996) ; 101 : 22199 - 22806.

Street R, Owen S, Duckham S, Boissard C, Hewit C. The BEMA project: Effect of habitat and age on variations in emissions from *Quercus ilex* and *Pinus pinea*. *Atmospheric Environment* (1997) ; 31 : 89 - 100.

Tingey D, Manning M, Grothaus L, Burns W. Influence of light and temperature on monoterpene emission rates from slash pine. *Plant Physiology* (1980) ; 65 : 797 - 801.

Tingey D. The effect of environmental factors on the emission of biogenic hydrocarbons from live oak and slash pine (1981).

Tingey D, Turner D, Weber J. Factors controlling the emissions of monoterpenes and Other Volatile Organic Compounds. *Trace gas emissions by plants*, T Sharkey, E Holland, H Mooney, Eds., Academic Press, (1991) ; 93 - 119.

TNO. Model inter-comparison in the framework of the review of the Unified EMEP model. *Report n°R2004/282, juin 2004*.

Tollsten L, Müller P. Volatile organic compounds emitted from beech leaves. *Photochemistry* (1996) ; 4 : 759 - 762.

Tuazon E, Sanhueza E, Atkinson R, Carter W, Winer A, Pitts JJ. Direct determination of the equilibrium constant at 298 K for the $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O}_5$ reactions. *Journal of Physical Chemistry* (1984) ; 88 : 3095 - 3098.

Tuazon E, Atkinson R. A product study of the gas-phase reaction of the methylvinyl ketone with the OH radical in the presence of NO_x. *International Journal of Chemical Kinetics* (1989) ; 21 : 1141 - 1152.

Tuazon E, Atkinson R. A product study of the gas-phase reaction of isoprene with the OH radical in the presence of NO_x. *International Journal of Chemical Kinetics* (1990a) ; 22 : 1221 - 1236.

Tuazon E, Atkinson R. A product study of the gas-phase reaction of methacrolein with the OH radical in the presence of NO_x. *International Journal of Chemical Kinetics* (1990b) ; 22 : 591 - 602.

Tyndall G, Staffelbach T, Orlando J, Calvert J. Rate coefficients for the reactions of OH radicals with methylglyoxal and acetaldehyde. *International Journal of Chemical Kinetics* (1995) ; 27 : 1009 - 1020.

Vereecken L, Peeters J. Enhanced H-atom abstraction from pinonaldehyde, pinonic acid, pinic acid, and related compounds: theoretical study of C - H bond strengths. *Physical Chemistry and Chemical Physics* (2002) ; 4 : 467 - 472.

Villalta P, Howard C. Direct kinetics study of the $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2+\text{NO}$ reaction using chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Physical Chemistry* (1996) ; 100 : 13624 - 13628.

Vinckier C, Compernelle F, Saleh A, Van Hoof N, Van Hees I. Product yields of the α -pinene reaction with hydroxyl radicals and the implication on the global emission of trace compounds in the atmosphere. *Fresenius Environmental Bulletin* (1998) ; 7 : 361 - 368.

Wahner A, Mentel T, Sohn M. Gas-phase reaction of N_2O_5 with water vapour: importance of heterogeneous hydrolysis of N_2O_5 and surface desorption of HNO_3 in a large teflon chamber. *Geophysical Research Letters* (1998) ; 25 : 2169 - 2172.

Wängberg I, Barnes I, Becker K. Product and mechanistic study of the reaction of NO_3 radicals with α -pinene. *Environmental Science & Technology* (1997) ; 31 : 2130 - 2135.

Warscheid B, Hoffmann T. On-line measurements of α -pinene ozonolysis products using an atmospheric pressure chemical ionisation ion-trap mass spectrometer. *Atmospheric Environment* (2001) ; 35 : 2927 - 2940.

Wille U, Becker E, Schindler R, Lancar I, Poulet G, Le Bras G. A discharge flow mass-spectrometric study of the reaction between the NO_3 radical and isoprene. *Journal of Atmospheric Chemistry* (1991) ; 13 : 183 - 193.

Winer A, Lloyd A, Darnall K, Pitts JJ. Relative Rate Constants for the Reaction of the Hydroxyl Radical with Selected Ketones, Chloroethenes, and Monoterpene Hydrocarbons. *Journal of Physical Chemistry* (1976); 80.

Winer A, Dodd M, Fritz D, Miller P, Stephens E, Neisess K, Meyers M, Brown D, Johnson C. Assembling a vegetative hydrocarbon emission inventory for the California South Coast Basin: Direct measurement of emission rates, leaf biomass, and vegetation distribution. *In 75th Meeting Air Pollut Contr Assoc, New Orleans - USA* (1982).

Winterhalter R, Neeb P, Grossmann D, Kolloff A, Horie O, Moortgat G. Products and mechanism of the gas phase reaction of ozone with β -pinene. *Journal of Atmospheric Chemistry* (2000) ; 35 : 165 - 197.

Wirtz K, Hjorth J, Jensen NR, Virkkula A, van Dingenen R, Horie O, Neeb P, Winterhalter R, Ruppert L, Plagens H. Product and aerosol formation from the ozonolysis of monoterpenes. In Barnes, I, Wenger, J (Eds), *Euphore report* (1998) : 70 – 82.

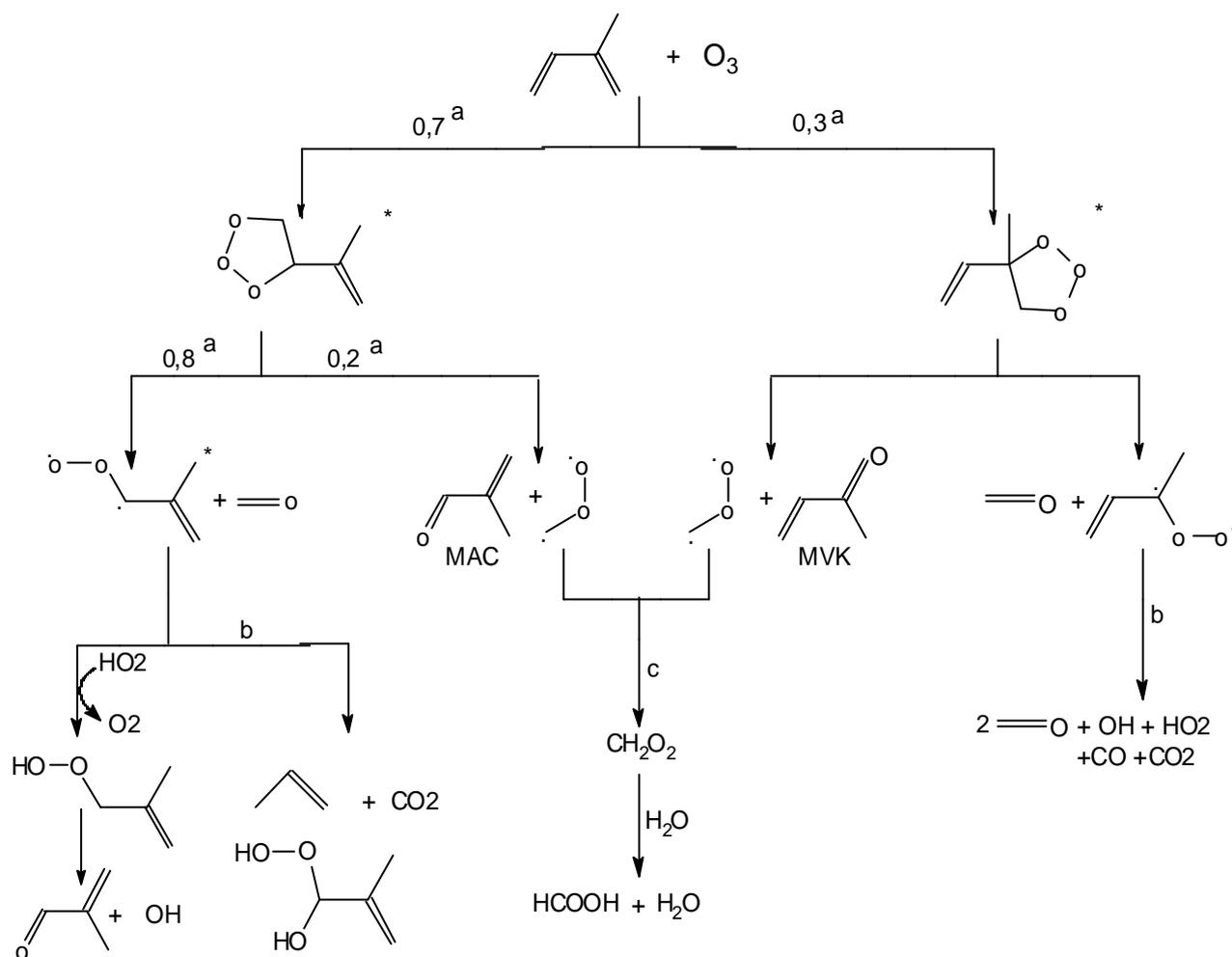
Wisthaler A, Jensen N, Winterhalter R, Lindinger W, Hjörth J. Measurements of acetone and other gas phase product yields from the OH-initiated oxidation of terpenes by proton-transfer-reaction mass spectroscopy (PTR-MS). *Atmospheric Environment* (2001) ; 35 : 6181 - 6191.

Wu C, Morris EJ, Niki H. The Reaction of Nitrogen Dioxide with Ozone. *Journal of Physical Chemistry* (1973) ; 77.

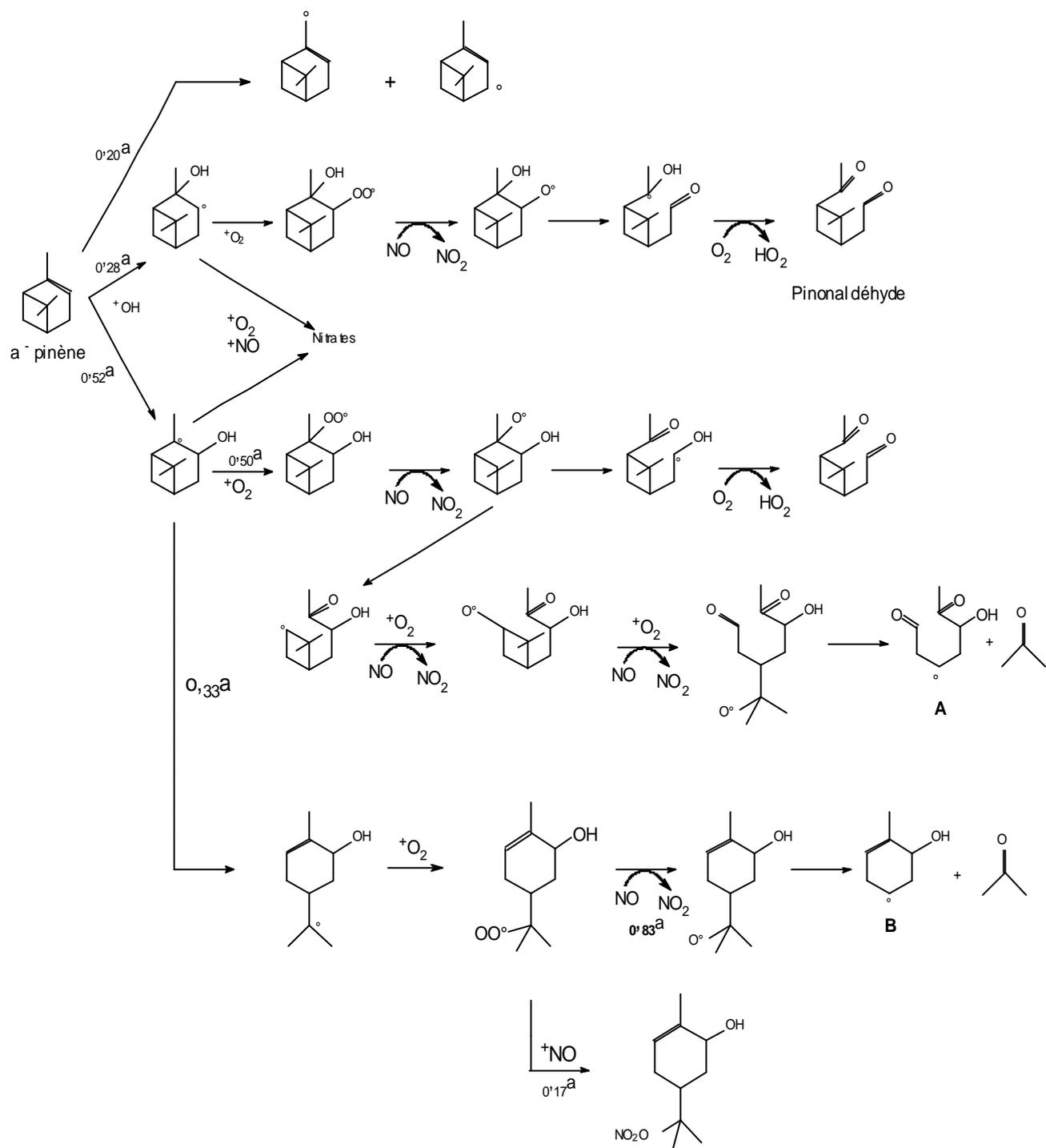
Yu J, Cocker III D, Griffin R, Flagan R, Seinfeld J. Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes: gaseous and particulate products. *Journal of Atmospheric Chemistry* (1999) ; 34 : 207 - 258.

Zimmerman P, Greenberg J, Westberg H. Measurements of atmospheric hydrocarbons and biogenic emission flux in the Amazon boundary layer. *Journal of Geophysical Research* (1988) ; 93 : 1407 - 1416.

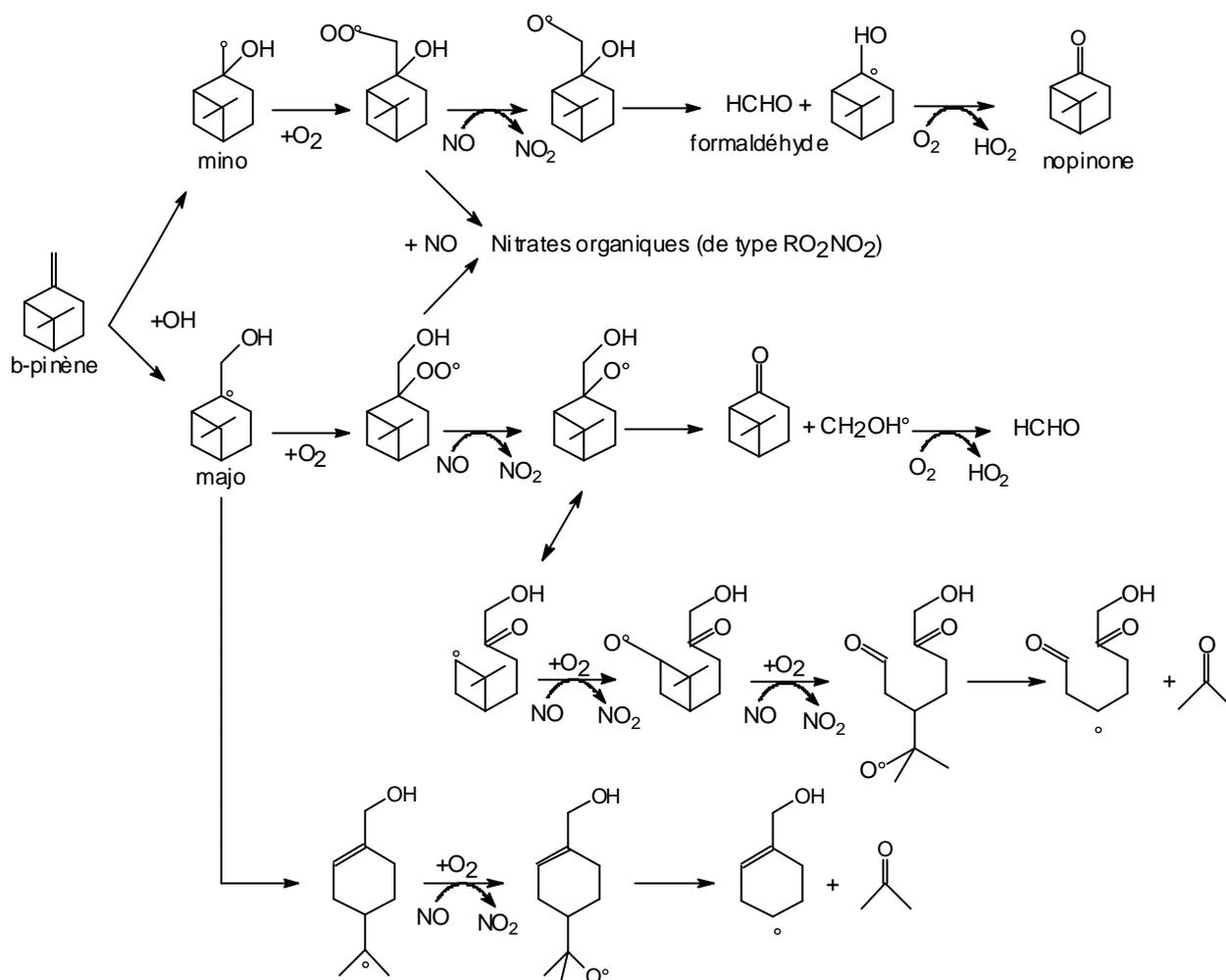
Mécanisme de la réaction d'ozonolyse de l'isoprène



(a) Paulson et al., 1992 ; (b) Aschmann et Atkinson, 1994 ; (c) Sauer et al., 1999

Mécanisme détaillé de la réaction α -pinène + OH

Ce mécanisme est déduit de l'article de Wisthaler et al., 2001

Mécanisme détaillé de la réaction (β -pinène + OH)

Ce mécanisme est déduit de l'article de Wisthaler et al., 2001

<i>Composés inorganiques</i>	
<i>O3</i>	ozone
<i>H2O2</i>	péroxyde d'hydrogène
<i>OH</i>	radical hydroxyle
<i>HO2</i>	hydropéroxyde
<i>NO</i>	monoxyde d'azote
<i>NO2</i>	dioxyde d'azote
<i>NO3</i>	radical nitrate
<i>N2O5</i>	anhydride nitrique
<i>HONO</i>	acide nitreux
<i>HNO3</i>	acide nitrique
<i>CO</i>	monoxyde de carbone
<i>SO2</i>	dioxyde de soufre
<i>Hydrocarbures</i>	
<i>CH4</i>	méthane
<i>C2H6</i>	éthane
<i>NC4H10</i>	n-butane
<i>C2H4</i>	éthène
<i>C3H6</i>	propène
<i>OXYL</i>	o-xylène
<i>C5H8</i>	isoprène
<i>APINEN</i>	α -pinène
<i>Carbonyles</i>	
<i>HCHO</i>	formaldéhyde
<i>CH3CHO</i>	acétaldéhyde
<i>CH3COE</i>	méthyl éthyl cétone
<i>GLYOX</i>	glyoxal
<i>MGLYOX</i>	méthyl glyoxal
<i>CH3COY</i>	diméthyl glyoxal
<i>MEMALD</i>	dicarbonyles insaturés, réagissent comme le 4-oxo-2-pentène
<i>MVK</i>	méthyl vinyle cétone
<i>MAC</i>	méthacroléine
<i>Nitrates organiques</i>	
<i>PAN</i>	péroxy - acétyl nitrate
<i>CARNIT</i>	carbonyl nitrate de type α - nitro - oxy acétone
<i>ISNI</i>	nitrates insaturés provenant de la dégradation de l'isoprène
<i>Péroxydes organiques</i>	
<i>CH3O2H</i>	hydropéroxyde de méthyle
<i>PPA</i>	acide peroxy acétique
<i>CH3O2</i>	radical peroxy méthyle
<i>CH3COO</i>	radical peroxy acétyl
<i>Opérateurs (MELCHIOR 2)</i>	
<i>oRO2</i>	représente les radicaux peroxydes formés par l'attaque de OH sur C2H5, NCHH10, C2H4, C3H6, OXYL, CH3COE, MEMALD, et MVK
<i>oROOH</i>	représente les radicaux peroxydes formés lors des réactions oRO_2+HO_2
<i>obio</i>	représente les radicaux peroxydes formés par les réactions C5H8 et APINEN + OH
<i>obioH</i>	représente les radicaux peroxydes d'origine biogénique formés lors des réactions $obio+HO_2$ et $obio+obio$
<i>oPAN</i>	représente les homologues des PAN (Péroxy acyl nitrate)
<i>PANH</i>	représente les produits de la réaction $oPAN+HO_2$
<i>toPAN</i>	représente les produits de la réaction $oPAN+NO_2$
<i>oRNI</i>	représente les radicaux peroxy nitrates formés lors de l'attaque de NO3 sur C2H4, C3H6, C5H8, APINEN et l'attaque de OH sur ISNI

Melchior1 Mechanism: (Lattuati, 1997)

Déduit du mécanisme de Hov et al (1985)
Remis à jour par M. Beekmann et R. Vautard

Chimie inorganique

O3+NO -> NO2	$k(T)=A\exp(-B/T), A=1.8e-12, B=1370$
O3+NO2 -> NO3	$k(T)=A\exp(-B/T), A=1.2e-13, B=2450$
O3+OH -> HO2	$k(T)=A\exp(-B/T), A=1.9e-12, B=1000$
O3+HO2 -> OH	$k(T)=A\exp(-B/T), A=1.4e-14, B=600$
NO+HO2 -> OH+NO2	$k(T)=A\exp(-B/T), A=3.7e-12, B=-240$
NO2+OH+M -> HNO3	$k(T,M)=\text{mtroe}(3.4e-30,0,3.2,4.77e-11,0,1.4,0.30)$
HO2+OH -> H2O	$k(T)=A\exp(-B/T), A=4.8e-11, B=-250$
H2O2+OH -> HO2	$k(T)=A\exp(-B/T), A=2.9e-12, B=160$
HNO3+OH -> NO3	$k(T)=A\exp(-B/T), A=7.2e-15, B=-785$
HNO3+OH+M -> NO3	$k(T,M)=\text{troe}(1.9e-33,-725,0,4.1e-16,-1440,0,1)$
CO+OH -> HO2+CO2	$k(T)=A\exp(-B/T)(300/T)**N, A=1.3e-13, B=0, N=1$
CO+OH+M -> HO2+CO2	$k=3.21e-33$
H2+OH -> HO2	$k(T)=A\exp(-B/T), A=7.7e-12, B=2100$
HO2+HO2 -> H2O2	$k(T)=A\exp(-B/T), A=2.2e-13, B=-600$
HO2+HO2+M -> H2O2	$k(T)=A\exp(-B/T), A=1.7e-33, B=-1000$
HO2+HO2+H2O -> H2O2	$k(T)=A\exp(-B/T), A=3.22e-34, B=-2800$
HO2+HO2+H2O+M -> H2O2	$k(T)=A\exp(-B/T), A=2.38e-54, B=-3200$
NO3+HO2 -> NO2+OH	$k=4e-12$
NO3+H2O2 -> HNO3+HO2	$k=2e-15$
NO3+O3 -> NO2	$k=1e-17$
NO3+NO -> 2*NO2	$k(T)=A\exp(-B/T), A=1.8e-11, B=-110$
NO3+NO3 -> 2*NO2	$k(T)=A\exp(-B/T), A=8.5e-13, B=2450$
NO2+NO3 -> NO+NO2	$k(T)=A\exp(-B/T), A=4.5e-14, B=1260$
NO2+NO3+M -> N2O5	$k(T,M)=\text{troe}(2.7e-30,0,3.4,2e-12,0,-0.2,0.33)$
N2O5+M -> NO3+NO2	$k(T,M)=\text{troe}(1e-3,11000,3.5,9.7e14,11080,-0.1,0.33)$
N2O5+H2O -> 2*HNO3	$k=2.6e-22$
N2O5+H2O+H2O -> 2*HNO3	$k=2e-39$
NO2+HO2+M -> HNO4	$k(T,M)=\text{troe}(1.8e-31,0,3.2,4.7e-12,0,0,0.6)$
HNO4+M -> HO2+NO2	$k(T,M)=\text{troe}(5e-6,10000,0,2.6e15,10900,0,0.6)$
HNO4+OH -> NO2	$k(T)=A\exp(-B/T), A=1.5e-12, B=-360$
NO+OH+M -> HONO	$k(T,M)=\text{troe}(7.e-31,0,2.6,1.5e-11,0,0.5,0.6)$
HONO+OH -> NO2	$k(T)=A\exp(-B/T), A=1.8e-11, B=390$

Réactions de surface (Aumont et al 2002)

NO2 -> HONO+NO2 $k_s=0.5*\text{depo}(\text{NO}_2)$

Chimie des SOx

SO2+CH3O2 -> H2SO4+HCHO+HO2 $k=4e-17$
SO2+OH+M -> H2SO4+HO2 $k(T,M)=\text{troe}(4e-31,0,3.3,2e-12,0,0,0.45)$

Attaque de OH sur les hydrocarbures

CH ₄ +OH -> CH ₃ O ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.3e-12,B=1765
C ₂ H ₆ +OH -> C ₂ H ₅ O ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=7.9e-12,B=1030
NC ₄ H ₁₀ +OH -> SECC ₄ H	k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=1.36e-12,B=-190,N=-2
C ₂ H ₄ +OH+M -> CH ₂ O ₂ C	k(T,M)=troe(7e-29,0,3.1,9e-12,0,0,0.7)
C ₃ H ₆ +OH+M -> CH ₃ CHX	k(T,M)=troe(8e-27,0,3.5,3e-11,0,0,0.5)
OXYL+OH -> OXYL1	k=1.37e-11
C ₅ H ₈ +OH -> RO ₂ IP1	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.55e-11,B=-410
CH ₃ OH+OH -> HCHO+HO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=3.1e-12,B=360
C ₂ H ₅ OH+OH -> CH ₃ CHO+HO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=4.1e-12,B=70
APINEN+OH -> APIOH	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.21e-11,B=-444

Attaque de OH sur les carbonyles et les peroxydes

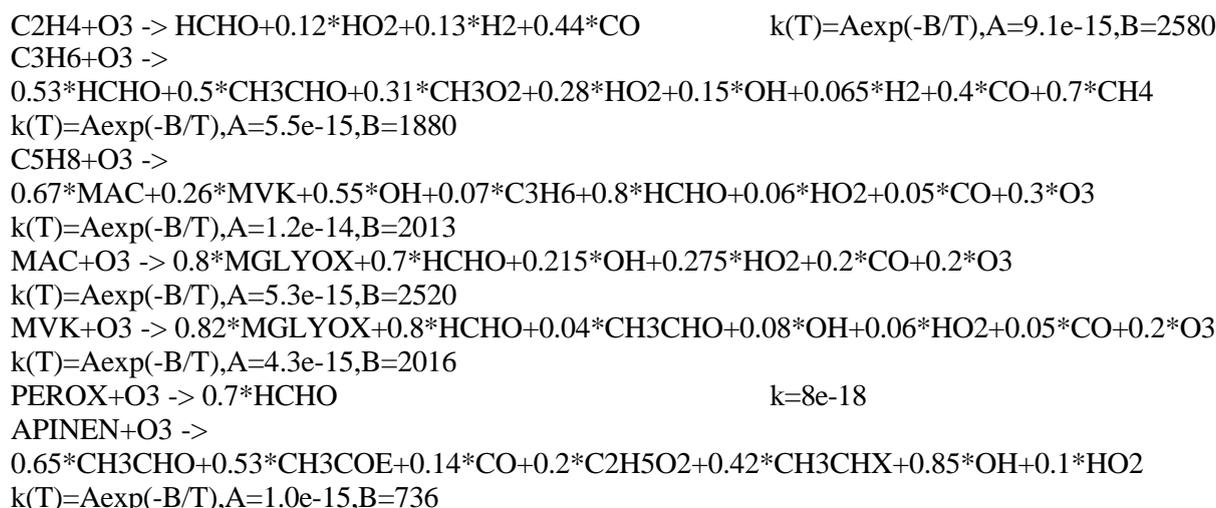
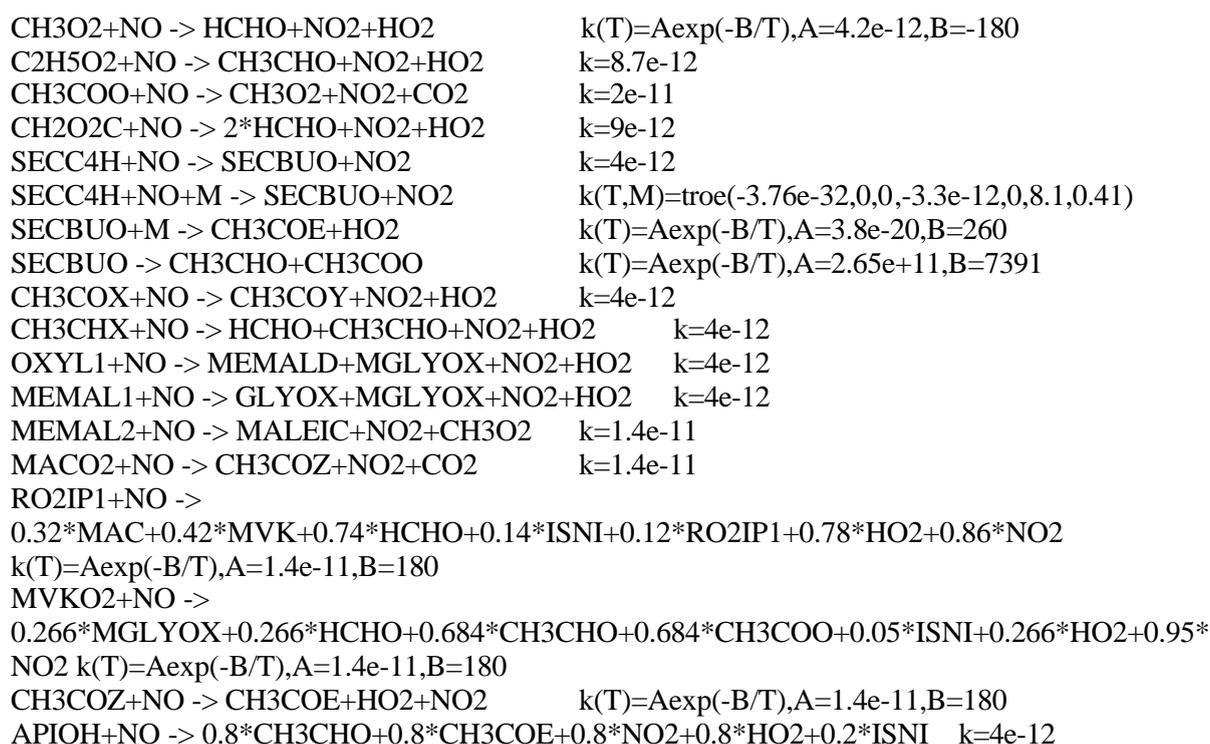
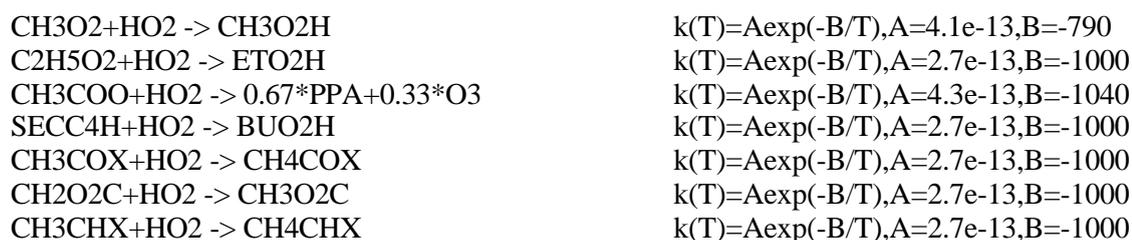
HCHO+OH -> CO+HO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=8.6e-12,B=-20
CH ₃ CHO+OH -> CH ₃ COO	k(T)=Aexp(-B/T),A=5.6e-12,B=-310
CH ₃ COE+OH -> CH ₃ COX	k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=2.92e-13,B=-414,N=-2
MEMALD+OH -> MEMAL1	k=5.6e-11
GLYOX+OH -> 2*CO+HO ₂	k=1.1e-11
MGLYOX+OH -> CH ₃ COO+CO	k=1.5e-11
OFURAN+OH -> MVKO ₂	k=6.9e-11
MAC+OH -> 0.5*MACO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.86e-11,B=-175
MVK+OH -> MVKO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=4.1e-12,B=-453
CH ₃ O ₂ H+OH -> CH ₃ O ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
ETO ₂ H+OH -> C ₂ H ₅ O ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
PPA+OH -> CH ₃ COO	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
BUO ₂ H+OH -> SECC ₄ H	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
CH ₄ COX+OH -> CH ₃ COX	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
CH ₃ O ₂ C+OH -> CH ₂ O ₂ C	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
CH ₄ CHX+OH -> CH ₃ CHX	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
OXYLH1+OH -> OXYL1	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
MEMALH+OH -> MEMAL1	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
MEMAH2+OH -> MEMAL2	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
PEROX+OH -> RO ₂ IP1	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
MACO ₂ H+OH -> MACO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
MVKO ₂ H+OH -> MVKO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
CH ₄ COZ+OH -> CH ₃ COZ	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
APIO ₂ H+OH -> APIOH	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
CH ₃ O ₂ H+OH -> HCHO+OH	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.e-12,B=-190
ETO ₂ H+OH -> CH ₃ CHO+OH	k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=1.30e-13,B=-1176,N=-2
BUO ₂ H+OH -> CH ₃ COE+OH	k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=6.1e-14,B=-1681,N=-2
CH ₄ COX+OH -> CH ₃ COY+OH	k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=6.1e-14,B=-1533,N=-2
CH ₃ O ₂ C+OH -> 2*HCHO+OH	k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=1.30e-13,B=-1238,N=-2
CH ₃ O ₂ C+OH -> 2*HCHO+OH	k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=4.05e-13,B=-688,N=-2
CH ₄ CHX+OH -> HCHO+CH ₃ CHO+OH	k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=4.05e-13,B=-688,N=-2
CH ₄ CHX+OH -> HCHO+CH ₃ CHO+OH	k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=6.1e-14,B=-1681,N=-2
OXYLH1+OH -> MEMALD+MGLYOX+OH	k=1.44e-10
MEMALH+OH -> GLYOX+MGLYOX+OH	k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=1.71e-13,B=-1403,N=-2
MEMAH2+OH -> MALEIC+CH ₃ O ₂	k=1.27e-11

PEROX+OH -> 0.43*MAC+0.57*MVK+HCHO+OH k=8.22e-11
 MACO2H+OH -> CH3COZ k=1.28e-11
 MVKO2H+OH -> 0.28*HCHO+0.28*MGLYOX+0.28*OH+0.72*CH3CHO+0.72*CH3COO
 k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=4.05e-13,B=-1032,N=-2
 MVKO2H+OH -> 0.28*HCHO+0.28*MGLYOX+0.28*OH+0.72*CH3CHO+0.72*CH3COO
 k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=6.1e-14,B=-1595,N=-2
 CH4COZ+OH -> CH3COE+OH k=5.14e-11
 APIO2H+OH -> CH3CHO+CH3COE+OH
 k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=1.91e-13,B=-1193,N=-2
 APIO2H+OH -> CH3CHO+CH3COE+OH
 k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=3.82e-13,B=-882,N=-2

Attaque de NO₃ sur les hydrocarbures et les aldéhydes

CH4+NO3 -> CH3O2+HNO3 k=4e-19
 C2H6+NO3 -> C2H5O2+HNO3 k=8e-18
 NC4H10+NO3 -> SECC4H+HNO3 k=5.5e-17
 C2H4+NO3 -> RNC2H4 k=2e-16
 C3H6+NO3 -> RNC3H6 k=9.45e-15
 OXYL+NO3 -> ROXYL1+HNO3 k=3.7e-16
 C5H8+NO3 -> RNC5H8 k=7.8e-13
 APINEN+NO3 -> APINO3 k(T)=Aexp(-B/T),A=1.19e-12,B=-490
 CH3OH+NO3 -> CH3O2+HNO3 k(T)=Aexp(-B/T),A=1.3e-12,B=2560
 C2H5OH+NO3 -> C2H5O2+HNO3 k=9e-16
 HCHO+NO3 -> CO+HNO3+HO2 k=5.8e-16
 CH3CHO+NO3 -> CH3COO+HNO3 k=2.8e-15

CH3O2+NO3 -> HCHO+HO2+NO2 k=1.2e-12
 C2H5O2+NO3 -> CH3CHO+NO2+HO2 k=1.2e-12
 CH3COO+NO3 -> CH3O2+NO2+CO2 k=4e-12
 CH2O2C+NO3 -> 2*HCHO+NO2+HO2 k=1.2e-12
 SECC4H+NO3 -> SECBUO+NO2 k=1.2e-12
 CH3COX+NO3 -> CH3COY+NO2+HO2 k=1.2e-12
 CH3CHX+NO3 -> HCHO+CH3CHO+NO2+HO2 k=1.2e-12
 OXYL1+NO3 -> MEMALD+MGLYOX+NO2+HO2 k=1.2e-12
 MEMAL1+NO3 -> GLYOX+MGLYOX+NO2+HO2 k=1.2e-12
 MEMAL2+NO3 -> MALEIC+NO2+CH3O2 k=4e-12
 MACO2+NO3 -> CH3COZ+NO2+CO2 k=4e-12
 RO2IP1+NO3 -> 0.38*MAC+0.50*MVK+0.88*HCHO+0.12*RO2IP1+0.88*HO2+NO2
 k=1.2e-12
 MVKO2+NO3 -> 0.28*MGLYOX+0.28*HCHO+0.72*CH3CHO+0.72*CH3COO+0.28*HO2+NO2
 k=1.2e-12
 CH3COZ+NO3 -> CH3COE+HO2+NO2 k=1.2e-12
 APIOH+NO3 -> CH3CHO+CH3COE+NO2+HO2 k=1.2e-12
 RNC2H4+NO3 -> 0.5*CARNIT+HCHO+1.5*NO2+0.5*HO2 k=1.2e-12
 RNC3H6+NO3 -> 0.5*CARNIT+0.5*CH3CHO+0.5*HCHO+1.5*NO2+0.5*HO2 k=1.2e-12
 ROXYL1+NO3 -> BENZAL+NO2+HO2 k=1.2e-12
 ISNIR+NO3 ->
 0.95*CH3CHO+0.475*CH3COE+0.475*MGLYOX+0.05*ISNI+0.05*HO2+1.9*NO2 k=1.2e-12
 RNC5H8+NO3 -> 0.85*ISNI+0.1*MAC+0.05*MVK+0.15*HCHO+1.1*NO2+0.8*HO2 k=1.2e-12
 APINO3+NO3 -> CH3CHO+CH3COE+2*NO2 k=1.2e-12

Attaque de O₃ sur les hydrocarbures insaturés**Conversion des radicaux organiques****Recombinaison des radicaux organiques**

OXYL1+HO2 -> OXYLH1	$k(T)=A\exp(-B/T), A=2.7e-13, B=-1000$
MEMAL1+HO2 -> MEMALH	$k(T)=A\exp(-B/T), A=2.7e-13, B=-1000$
MEMAL2+HO2 -> MEMAH2	$k(T)=A\exp(-B/T), A=2.7e-13, B=-1000$
RO2IP1+HO2 -> PEROX	$k(T)=A\exp(-B/T), A=2.7e-13, B=-1000$
MACO2+HO2 -> MACO2H	$k(T)=A\exp(-B/T), A=2.7e-13, B=-1000$
MVKO2+HO2 -> MVKO2H	$k(T)=A\exp(-B/T), A=2.7e-13, B=-1000$
CH3COZ+HO2 -> CH4COZ	$k(T)=A\exp(-B/T), A=2.7e-13, B=-1000$
APIOH+HO2 -> APIO2H	$k(T)=A\exp(-B/T), A=2.7e-13, B=-1000$
CH3O2+CH3O2 -> 2*HCHO+2*HO2	$k(T)=\text{SPECIAL_1}(1.1e-13, -365, 25, 1165)$
CH3O2+CH3O2 -> HCHO+CH3OH	$k(T)=\text{SPECIAL_2}(1.1e-13, -365, 25, 1165)$
C2H5O2+CH3O2 -> CH3CHO+HCHO+2*HO2 365,10,2,533,25,1165)	$k(T)=\text{SPECIAL_3}(6.4e-14, 0, 1.1e-13, -$
C2H5O2+CH3O2 -> CH3CHO+CH3OH 365,10,2,533,25,1165)	$k(T)=\text{SPECIAL_4}(6.4e-14, 0, 1.1e-13, -$
C2H5O2+CH3O2 -> C2H5OH+HCHO 365,25,1165,10,2,533)	$k(T)=\text{SPECIAL_4}(6.4e-14, 0, 1.1e-13, -$
CH3COO+CH3O2 -> CH3O2+CO2+HCHO+HO2	$k(T)=\text{SPECIAL_1}(5.1e-12, -272, 4.4e5, 3910)$
CH3COO+CH3O2 -> MECOOH+HCHO	$k(T)=\text{SPECIAL_2}(5.1e-12, -272, 4.4e5, 3910)$
SECC4H+CH3O2 -> SECBUO+HCHO+HO2 365,50,1165,25,1165)	$k(T)=\text{SPECIAL_3}(1.2e-12, 1500, 1.1e-13, -$
SECC4H+CH3O2 -> CH3COE+CH3OH 365,50,1165,25,1165)	$k(T)=\text{SPECIAL_4}(1.2e-12, 1500, 1.1e-13, -$
SECC4H+CH3O2 -> CH3COE+HCHO 365,25,1165,50,1165)	$k(T)=\text{SPECIAL_4}(1.2e-12, 1500, 1.1e-13, -$
CH3COX+CH3O2 -> CH3COY+HCHO+2*HO2 365,50,1165,25,1165)	$k(T)=\text{SPECIAL_3}(5.5e-11, 1500, 1.1e-13, -$
CH3COX+CH3O2 -> CH3COY+CH3OH 365,50,1165,25,1165)	$k(T)=\text{SPECIAL_4}(5.5e-11, 1500, 1.1e-13, -$
CH3COX+CH3O2 -> CH3COY+HCHO 365,25,1165,50,1165)	$k(T)=\text{SPECIAL_4}(5.5e-11, 1500, 1.1e-13, -$
CH2O2C+CH3O2 -> 3*HCHO+2*HO2 365,50,1165,25,1165)	$k(T)=\text{SPECIAL_3}(2.3e-12, 0, 1.1e-13, -$
CH2O2C+CH3O2 -> 2*HCHO+CH3OH 365,50,1165,25,1165)	$k(T)=\text{SPECIAL_4}(2.3e-12, 0, 1.1e-13, -$
CH2O2C+CH3O2 -> 3*HCHO 365,25,1165,50,1165)	$k(T)=\text{SPECIAL_4}(2.3e-12, 0, 1.1e-13, -$
CH3CHX+CH3O2 -> CH3CHO+2*HCHO+2*HO2 365,50,1165,25,1165)	$k(T)=\text{SPECIAL_3}(1.3e-10, 2200, 1.1e-13, -$
CH3CHX+CH3O2 -> CH3CHO+HCHO+CH3OH 365,50,1165,25,1165)	$k(T)=\text{SPECIAL_4}(1.3e-10, 2200, 1.1e-13, -$
CH3CHX+CH3O2 -> CH3CHO+2*HCHO 365,25,1165,50,1165)	$k(T)=\text{SPECIAL_4}(1.3e-10, 2200, 1.1e-13, -$
RNC3H6+CH3O2 -> 0.5*CARNIT+1.5*HCHO+0.5*CH3CHO+0.5*NO2+1.5*HO2 $k(T)=\text{SPECIAL_3}(1.3e-10, 2200, 1.1e-13, -365, 50, 1165, 25, 1165)$	
RNC3H6+CH3O2 -> CARNIT+CH3OH 365,50,1165,25,1165)	$k(T)=\text{SPECIAL_4}(1.3e-10, 2200, 1.1e-13, -$
RNC3H6+CH3O2 -> ORNIT1+HCHO 365,25,1165,50,1165)	$k(T)=\text{SPECIAL_4}(1.3e-10, 2200, 1.1e-13, -$
OXYL1+CH3O2 -> MEMALD+MGLYOX+HCHO+2*HO2 13,-365,50,1165,25,1165)	$k(T)=\text{SPECIAL_3}(2.1e-13, -600, 1.1e-$
OXYL1+CH3O2 -> MEMALD+MGLYOX+CH3OH 13,-365,50,1165,25,1165)	$k(T)=\text{SPECIAL_4}(2.1e-13, -600, 1.1e-$
OXYL1+CH3O2 -> MEMALD+MGLYOX+HCHO 13,-365,25,1165,50,1165)	$k(T)=\text{SPECIAL_4}(2.1e-13, -600, 1.1e-$

MEMAL1+CH3O2 -> GLYOX+MGLYOX+HCHO+2*HO2 13,-365,50,1165,25,1165)	k(T)=SPECIAL_3(1.3e-11,800,1.1e-
MEMAL1+CH3O2 -> GLYOX+MGLYOX+CH3OH 13,-365,50,1165,25,1165)	k(T)=SPECIAL_4(1.3e-11,800,1.1e-
MEMAL1+CH3O2 -> GLYOX+MGLYOX+HCHO 13,-365,25,1165,50,1165)	k(T)=SPECIAL_4(1.3e-11,800,1.1e-
MEMAL2+CH3O2 -> MALEIC+CH3O2+HCHO+HO2 272,4.4e5,3910)	k(T)=SPECIAL_1(5.1e-12,-
MEMAL2+CH3O2 -> MAA+HCHO	k(T)=SPECIAL_2(5.1e-12,-272,4.4e5,3910)
RO2IP1+CH3O2 -> 0.3*MVK+0.3*MAC+1.6*HCHO+2*HO2 11,800,1.1e-13,-365,50,1165,25,1165)	k(T)=SPECIAL_3(1.3e-
RO2IP1+CH3O2 -> 0.3*MVK+0.3*MAC+0.6*HCHO+CH3OH 11,800,1.1e-13,-365,50,1165,25,1165)	k(T)=SPECIAL_4(1.3e-
RO2IP1+CH3O2 -> 0.3*MVK+0.3*MAC+1.6*HCHO 13,-365,25,1165,50,1165)	k(T)=SPECIAL_4(1.3e-11,800,1.1e-
RNC5H8+CH3O2 -> 0.6*ISNI+HCHO+2*HO2 13,-365,50,1165,25,1165)	k(T)=SPECIAL_3(1.3e-11,800,1.1e-
RNC5H8+CH3O2 -> 0.6*ISNI+CH3OH 13,-365,50,1165,25,1165)	k(T)=SPECIAL_4(1.3e-11,800,1.1e-
RNC5H8+CH3O2 -> 0.6*ISNI+HCHO 13,-365,25,1165,50,1165)	k(T)=SPECIAL_4(1.3e-11,800,1.1e-
MACO2+CH3O2 -> CH3COZ+CO2+HCHO+HO2 272,4.4e5,3910)	k(T)=SPECIAL_1(5.1e-12,-
MACO2+CH3O2 -> MAA+HCHO 272,4.4e5,3910)	k(T)=SPECIAL_2(5.1e-12,-
MVKO2+CH3O2 -> MGLYOX+2*HCHO+2*HO2 13,-365,50,1165,25,1165)	k(T)=SPECIAL_3(5.5e-11,1500,1.1e-
MVKO2+CH3O2 -> MGLYOX+HCHO+CH3OH 13,-365,50,1165,25,1165)	k(T)=SPECIAL_4(5.5e-11,1500,1.1e-
MVKO2+CH3O2 -> MGLYOX+2*HCHO 13,-365,25,1165,50,1165)	k(T)=SPECIAL_4(5.5e-11,1500,1.1e-
APIOH+CH3O2 -> CH3CHO+CH3COE+HCHO+2*HO2 13,-365,1e9,0,25,1165)	k(T)=SPECIAL_3(1.8e-11,2200,1.1e-
APIOH+CH3O2 -> CH3CHO+CH3COE+HCHO 13,-365,1e9,0,25,1165)	k(T)=SPECIAL_4(1.8e-11,2200,1.1e-
APINO3+CH3O2 -> CH3CHO+CH3COE+NO2+HCHO+HO2 13,-365,1e9,0,25,1165)	k(T)=SPECIAL_3(1.8e-11,2200,1.1e-
APINO3+CH3O2 -> ORNIT2+HCHO 13,-365,1e9,0,25,1165)	k(T)=SPECIAL_4(1.8e-11,2200,1.1e-
CH3COO+CH3COO -> 2.*CH3O2+2.*CO2	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.8e-12,B=-530
C2H5O2+CH3COO -> CH3CHO+CH3O2+CO2+HO2 530,10.2,533,1e9,0)	k(T)=SPECIAL_3(6.4e-14,0,2.8e-12,-
C2H5O2+CH3COO -> CH3CHO+MECOOH 530,1e9,0,10.2,533)	k(T)=SPECIAL_4(6.4e-14,0,2.8e-12,-
SECC4H+CH3COO -> SECBUO+CH3O2+CO2 530,1e9,0,50,1165)	k(T)=SPECIAL_3(1.2e-12,1500,2.8e-12,-
SECC4H+CH3COO -> CH3COE+MECOOH 12,-530,1e9,0,50,1165)	k(T)=SPECIAL_4(1.2e-12,1500,2.8e-
CH3COX+CH3COO -> CH3COY+CH3O2+CO2+HO2 12,-530,1e9,0,50,1165)	k(T)=SPECIAL_3(5.5e-11,1500,2.8e-
CH3COX+CH3COO -> CH3COY+MECOOH 12,-530,1e9,0,50,1165)	k(T)=SPECIAL_4(5.5e-11,1500,2.8e-
CH2O2C+CH3COO -> 2*HCHO+CH3O2+CO2+HO2 530,1e9,0,50,1165)	k(T)=SPECIAL_3(2.3e-12,0,2.8e-12,-

$\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow 2^* \text{HCHO} + \text{MECOOH}$ $k(T) = \text{SPECIAL_4}(2.3\text{e-}12, 0, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{CH}_3\text{CHX} + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCHO} + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{HO}_2$ $k(T) = \text{SPECIAL_3}(1.2\text{e-}10, 2200, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{CH}_3\text{CHX} + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCHO} + \text{MECOOH}$ $k(T) = \text{SPECIAL_4}(1.2\text{e-}10, 2200, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{RNC}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow 0.5^* \text{CARNIT} + 0.5^* \text{HCHO} + 0.5^* \text{CH}_3\text{CHO} + 0.5^* \text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 0.5^* \text{HO}_2$
 $k(T) = \text{SPECIAL_3}(1.2\text{e-}10, 2200, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{RNC}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{ORNIT}_1 + \text{MECOOH}$ $k(T) = \text{SPECIAL_4}(1.2\text{e-}10, 2200, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{OXYL}_1 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{MEMALD} + \text{MGLYOX} + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{HO}_2$ $k(T) = \text{SPECIAL_3}(2.1\text{e-}13, -600, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{OXYL}_1 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{MEMALD} + \text{MGLYOX} + \text{MECOOH}$ $k(T) = \text{SPECIAL_4}(2.1\text{e-}13, -600, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{MEMAL}_1 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{GLYOX} + \text{MGLYOX} + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{HO}_2$ $k(T) = \text{SPECIAL_3}(1.3\text{e-}11, 800, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{MEMAL}_1 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{GLYOX} + \text{MGLYOX} + \text{MECOOH}$ $k(T) = \text{SPECIAL_4}(1.3\text{e-}11, 800, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{MEMAL}_2 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{MALEIC} + 2^* \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2$ $k(T) = \text{Aexp}(-B/T), A = 5.6\text{e-}12, B = -530$
 $\text{RO}_2\text{IP}_1 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow 0.3^* \text{MVK} + 0.3^* \text{MAC} + 0.6^* \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2$
 $k(T) = \text{SPECIAL_3}(1.3\text{e-}11, 800, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{RO}_2\text{IP}_1 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow 0.3^* \text{MVK} + 0.3^* \text{MAC} + 0.6^* \text{HCHO} + \text{MECOOH}$ $k(T) = \text{SPECIAL_4}(1.3\text{e-}11, 800, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{RNC}_5\text{H}_8 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow 0.6^* \text{ISNI} + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2$ $k(T) = \text{SPECIAL_3}(1.3\text{e-}11, 800, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{RNC}_5\text{H}_8 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow 0.6^* \text{ISNI} + \text{MECOOH}$ $k(T) = \text{SPECIAL_4}(1.3\text{e-}11, 800, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{MACO}_2 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{COZ} + 2^* \text{CO}_2$ $k(T) = \text{Aexp}(-B/T), A = 5.6\text{e-}12, B = -530$
 $\text{MVKO}_2 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{MGLYOX} + \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2$ $k(T) = \text{SPECIAL_3}(5.5\text{e-}11, 1500, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{MVKO}_2 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{MGLYOX} + \text{HCHO} + \text{MECOOH}$ $k(T) = \text{SPECIAL_4}(5.5\text{e-}11, 1500, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{APIOH} + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{COE} + \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2$ $k(T) = \text{Aexp}(-B/T), A = 1.4\text{e-}11, B = 835$
 $\text{APINO}_3 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{COE} + \text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2$ $k(T) = \text{Aexp}(-B/T), A = 1.4\text{e-}11, B = 835$

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \rightarrow 2^* \text{CH}_3\text{CHO} + 2^* \text{HO}_2$ $k(T) = \text{SPECIAL_1}(6.4\text{e-}14, 0, 10, 2, 533)$
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $k(T) = \text{SPECIAL_2}(6.4\text{e-}14, 0, 10, 2, 533)$
 $\text{SECC}_4\text{H} + \text{SECC}_4\text{H} \rightarrow 2^* \text{SECBUO}$ $k(T) = \text{SPECIAL_1}(1.2\text{e-}12, 1500, 50, 1165)$
 $\text{SECC}_4\text{H} + \text{SECC}_4\text{H} \rightarrow 2^* \text{CH}_3\text{COE}$ $k(T) = \text{SPECIAL_2}(1.2\text{e-}12, 1500, 50, 1165)$
 $\text{CH}_3\text{COX} + \text{CH}_3\text{COX} \rightarrow 2^* \text{CH}_3\text{COY} + 2^* \text{HO}_2$ $k(T) = \text{SPECIAL_1}(5.5\text{e-}11, 1500, 50, 1165)$
 $\text{CH}_3\text{COX} + \text{CH}_3\text{COX} \rightarrow 2^* \text{CH}_3\text{COY}$ $k(T) = \text{SPECIAL_2}(5.5\text{e-}11, 1500, 50, 1165)$
 $\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow 4^* \text{HCHO} + 2^* \text{HO}_2$ $k(T) = \text{SPECIAL_1}(2.3\text{e-}12, 0, 50, 1165)$
 $\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow 4^* \text{HCHO}$ $k(T) = \text{SPECIAL_2}(2.3\text{e-}12, 0, 50, 1165)$
 $\text{CH}_3\text{CHX} + \text{CH}_3\text{CHX} \rightarrow 2^* \text{HCHO} + 2^* \text{CH}_3\text{CHO} + 2^* \text{HO}_2$ $k(T) = \text{SPECIAL_1}(1.3\text{e-}10, 2200, 50, 1165)$
 $\text{CH}_3\text{CHX} + \text{CH}_3\text{CHX} \rightarrow 2^* \text{HCHO} + 2^* \text{CH}_3\text{CHO}$ $k(T) = \text{SPECIAL_2}(1.3\text{e-}10, 2200, 50, 1165)$
 $\text{RNC}_3\text{H}_6 + \text{RNC}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{CARNIT} + \text{HO}_2 + \text{HCHO} + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO}_2$ $k(T) = \text{SPECIAL_1}(1.3\text{e-}10, 2200, 50, 1165)$
 $\text{RNC}_3\text{H}_6 + \text{RNC}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{CARNIT} + \text{ORNIT}_1$ $k(T) = \text{SPECIAL_2}(1.3\text{e-}10, 2200, 50, 1165)$
 $\text{OXYL}_1 + \text{OXYL}_1 \rightarrow 2^* \text{MEMALD} + 2^* \text{MGLYOX} + 2^* \text{HO}_2$ $k(T) = \text{SPECIAL_1}(2.1\text{e-}13, -600, .50, 1165)$
 $\text{OXYL}_1 + \text{OXYL}_1 \rightarrow 2^* \text{MEMALD} + 2^* \text{MGLYOX}$ $k(T) = \text{SPECIAL_2}(2.1\text{e-}13, -600, .50, 1165)$
 $\text{MEMAL}_1 + \text{MEMAL}_1 \rightarrow 2^* \text{GLYOX} + 2^* \text{MGLYOX} + 2^* \text{HO}_2$ $k(T) = \text{SPECIAL_1}(1.3\text{e-}11, 800, 50, 1165)$

MEMAL1+MEMAL1 -> 2*GLYOX+2*MGLYOX k(T)=SPECIAL_2(1.3e-11,800,50,1165)
 MEMAL2+MEMAL2 -> 2*MALEIC+2*CH3O2 k(T)=Aexp(-B/T),A=2.8e-12,B=-530
 RO2IP1+RO2IP1 -> 0.6*MVK+0.6*MAC+1.2*HCHO+1.2*HO2 k(T)=SPECIAL_1(1.3e-11,800,50,1165)
 RO2IP1+RO2IP1 -> 0.6*MVK+0.6*MAC+1.2*HCHO k(T)=SPECIAL_2(1.3e-11,800,50,1165)
 RNC5H8+RNC5H8 -> 1.2*ISNI+1.2*HO2 k(T)=SPECIAL_1(1.3e-11,800,50,1165)
 RNC5H8+RNC5H8 -> 1.2*ISNI k(T)=SPECIAL_2(1.3e-11,800,50,1165)
 MACO2+MACO2 -> 2*CH3COZ+2*CO2 k(T)=Aexp(-B/T),A=2.8e-12,B=-530
 MVK02+MVK02 -> 2*MGLYOX+2*HCHO+2*HO2 k(T)=SPECIAL_1(5.5e-11,1500,50,1165)
 MVK02+MVK02 -> 2*MGLYOX+2*HCHO k(T)=SPECIAL_2(5.5e-11,1500,50,1165)
 APIOH+APIOH -> 2*CH3CHO+2*CH3COE+2*HO2 k(T)=Aexp(-B/T),A=1.8e-11,B=2200
 APINO3+APINO3 -> 2*CH3CHO+2*CH3COE+2*NO2 k(T)=Aexp(-B/T),A=1.8e-11,B=2200

Nitrates et pernitrates organiques

CH3O2+NO -> CH3NO3 k(T)=Aexp(-B/T),A=2.1e-14,B=-180
 CH3NO3+OH -> HCHO+HNO3+HO2 k(T)=Aexp(-B/T),A=1.e-14,B=-1060
 C2H5O2+NO -> ETNO3 k=1.25e-13
 ETNO3+OH -> CH3CHO+HNO3+HO2 k(T)=Aexp(-B/T),A=4.4e-14,B=-720
 SECC4H+NO+M -> BUNO3 k(T,M)=troe(3.76e-32,0,0,3.3e-12,0,8.1,0,41)
 BUNO3+OH -> RNC3H6 k=6.7e-13
 RNC2H4+NO -> 0.5*CARNIT+HCHO+1.5*NO2+0.5*HO2 k=8.9e-12
 RNC3H6+NO -> 0.5*CARNIT+0.5*CH3CHO+0.5*HCHO+1.5*NO2+0.5*HO2 k=4e-12
 ROXYL1+NO -> BENZAL+NO2+HO2 k=4e-12
 ISNI+OH -> ISNIR k=3.4e-11
 ISNI+O3 -> 0.5*ISNI+0.5*HCHO+0.5*MGLYOX+0.5*NO2+0.08*OH+0.2*O3 k=5e-18
 ISNIR+NO -> 0.95*CH3CHO+0.475*CH3COE+0.475*MGLYOX+0.05*ISNI+0.05*HO2+1.9*NO2
 k(T)=Aexp(-B/T),A=1.4e-11,B=180
 RNC5H8+NO -> 0.85*ISNI+0.1*MAC+0.05*MVK+0.15*HCHO+1.1*NO2+0.8*HO2 k(T)=Aexp(-B/T),A=1.4e-11,B=180
 APINO3+NO -> CH3CHO+CH3COE+2*NO2 k=4e-12

RNC5H8+HO2 -> ORNIT2 k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000
 RNC2H4+HO2 -> ORNIT1 k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000
 RNC3H6+HO2 -> ORNIT1 k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000
 ROXYL1+HO2 -> BENZYL k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000
 ISNIR+HO2 -> ORNIT2 k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000
 APINO3+HO2 -> ORNIT2 k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000

CH3COO+NO2+M -> PAN k(T,M)=troe(2.7e-28,0,7.1,1.2e-11,0,0.9,0.3)
 PAN+M -> CH3COO+NO2 k(T,M)=troe(4.9e-3,12100,0,5.4e16,13830,0,0.3)
 PAN+OH -> HCHO+NO3+CO2 k(T)=Aexp(-B/T),A=9.5e-13,B=650
 MACO2+NO2+M -> MACPAN k(T,M)=troe(2.7e-28,0,7.1,1.2e-11,0,0.9,0.3)
 MACPAN+M -> MACO2+NO2 k(T,M)=troe(4.9e-3,12100,0,5.4e16,13830,0,0.3)
 MACPAN+OH -> CH3COE+NO3+O3+CO2 k(T)=Aexp(-B/T),A=3.25e-13,B=-500
 MEMAL2+NO2+M -> MEMPAN k(T,M)=troe(2.7e-28,0,7.1,1.2e-11,0,0.9,0.3)
 MEMPAN+M -> MEMAL2+NO2 k(T,M)=troe(4.9e-3,12100,0,5.4e16,13830,0,0.3)
 MEMPAN+OH -> CH3COE+NO3+CO2 k(T)=Aexp(-B/T),A=3.25e-13,B=-500
 CH3O2+NO2+M -> CH3NO4 k(T,M)=troe(2.5e-30,0,5.5,7.5e-12,0,0,0.36)
 CH3NO4+M -> CH3O2+NO2 k(T,M)=troe(9e-5,9690,0,1.1e16,10560,0,0.36)

ORNIT1+OH -> CARNIT+OH k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=6.1e-14,B=-1743,N=-2
 ORNIT1+OH -> RNC3H6 k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190

ORNIT2+OH ->
 $0.95*CH_3CHO+0.475*CH_3COE+0.475*MGLYOX+0.05*ISNI+0.05*OH+0.95*NO_2$ $k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=6.1e-14,B=-1743,N=-2$
 ORNIT2+OH -> ISNIR $k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190$

Réactions de photolyse

O3 -> 2*OH $J(T,Z,H_2O)=photorate(O_3)$
 NO2 -> NO+O3 $J(Z)=photorate(NO_2)$
 NO3 -> NO2+O3 $J(Z)=photorate(NO_3-2)$
 H2O2 -> 2*OH $J(Z)=photorate(H_2O_2)$
 HNO3 -> NO2+OH $J(Z)=photorate(HNO_3)$
 HCHO -> CO+2*HO2 $J(Z)=photorate(HCHO-1)$
 HCHO -> CO+H2 $J(Z)=photorate(HCHO-2)$
 CH3CHO -> CH3O2+HO2+CO $J(Z)=photorate(CH_3CHO)$
 CH3COE -> CH3COO+C2H5O2 $J(Z)=photorate(CH_3COE)$
 CH3COY -> 2*CH3COO $J(Z)=photorate(CH_3COY)$
 MGLYOX -> CH3COO+HO2+CO $J(Z)=photorate(MGLYOX)$
 GLYOX -> 0.6*HO2+2*CO+1.4*H2 $J(Z)=photorate(GLYOX)$
 MEMALD -> 0.5*OFURAN+0.5*MEMAL2+0.5*HO2 $J(Z)=photorate(MEMALD)$
 NO3 -> NO $J(Z)=photorate(NO_3-1)$
 N2O5 -> NO2+NO3 $J(Z)=photorate(N_2O_5)$
 CH3O2H -> HCHO+OH+HO2 $J(Z)=photorate(CH_3O_2H)$
 ET02H -> CH3CHO+OH+HO2 $J(Z)=photorate(CH_3O_2H)$
 BU02H -> CH3COE+OH+HO2 $J(Z)=photorate(CH_3O_2H)$
 CH4COX -> CH3COY+OH+HO2 $J(Z)=photorate(CH_3O_2H)$
 CH3O2C -> 2*HCHO+OH+HO2 $J(Z)=photorate(CH_3O_2H)$
 CH4CHX -> HCHO+CH3CHO+OH+HO2 $J(Z)=photorate(CH_3O_2H)$
 OXYLH1 -> MEMALD+MGLYOX+OH+HO2 $J(Z)=photorate(CH_3O_2H)$
 MEMALH -> GLYOX+MGLYOX+OH+HO2 $J(Z)=photorate(CH_3O_2H)$
 MEMAH2 -> MALEIC+OH+CH3O2 $J(Z)=photorate(CH_3O_2H)$
 PEROX -> 0.14*RO2IP1+0.488*CH3COE+0.372*MAC+0.86*HCHO+0.9*HO2+OH
 $J(Z)=photorate(CH_3O_2H)$
 MACO2H -> CH3COZ+OH+CO2 $J(Z)=photorate(CH_3O_2H)$
 MVKO2H -> 0.28*HCHO+0.28*MGLYOX+0.28*HO2+0.72*CH3CHO+0.72*CH3COO+OH
 $J(Z)=photorate(CH_3O_2H)$
 CH4COZ -> CH3COE+OH+HO2 $J(Z)=photorate(CH_3O_2H)$
 APIO2H -> CH3CHO+CH3COE+OH+HO2 $J(Z)=photorate(CH_3O_2H)$
 PPA -> CH3O2+CO2+OH $J(Z)=photorate(PPA)$
 HNO4 -> HO2+NO2 $J(Z)=photorate(HNO_4)$
 HONO -> NO+OH $J(Z)=photorate(HONO)$
 CH3NO4 -> CH3O2+NO2 $J(Z)=photorate(HNO_4)$
 CH3NO3 -> HCHO+HO2+NO2 $J(Z)=photorate(CH_3NO_3)$
 ETNO3 -> CH3CHO+HO2+NO2 $J(Z)=photorate(ETNO_3)$
 BUNO3 -> CH3COE+HO2+NO2 $J(Z)=photorate(BUNO_3)$
 PAN -> CH3COO+NO2 $J(Z)=photorate(PAN)$
 CARNIT -> CH3COO+HCHO+NO2 $J(Z)=photorate(CH_3CHO)$
 ORNIT1 -> CH3CHO+HCHO+NO2+OH $J(Z)=photorate(CH_3O_2H)$
 ORNIT2 ->
 $0.95*CH_3CHO+0.475*CH_3COE+0.475*MGLYOX+0.05*ISNI+0.05*HO_2+0.95*NO_2+OH$
 $J(Z)=photorate(CH_3O_2H)$

Familles

TOTPAN= PAN+MACPAN+MEMPAN

NOX=NO+NO₂

OX=NO₂+O₃

HOX=OH+HO₂+CH₃O₂+C₂H₅O₂+CH₂O₂C+SECC₄H+CH₃COX+CH₃CHX+OXYL₁+MEMAL₁

+RO₂IP₁+MVKO₂+CH₃COZ+RNC₂H₄+RNC₃H₆+ROXYL₁+ISNIR+SECBUO+APIOH+APINO₃

NOY=NO+NO₂+NO₃+N₂O₅+N₂O₅+HNO₃+PAN+HONO+HNO₄+CH₃NO₄+CH₃NO₃+ETNO₃+

BUNO₃+RNC₂H₄+RNC₃H₆+RNC₅H₈+ORNIT₁+ORNIT₂+CARNIT+ISNI+MACPAN+ISNIR+M

EMP

AN+APINO₃

ROOH=CH₃O₂H+ETO₂H+BUO₂H+CH₄COX+CH₃O₂C+CH₄CHX+OXYLH₁+MEMALH+PERO

X+MACO₂H+MVKO₂H+PPA+MEMAH₂+APIO₂H

HCNM=C₂H₆+C₂H₆+NC₄H₁₀+NC₄H₁₀+NC₄H₁₀+NC₄H₁₀+C₂H₄+C₂H₄+C₃H₆+C₃H₆+C₃H₆+

OXYL+OXYL+OXYL+OXYL+OXYL+OXYL+OXYL+OXYL+C₅H₈+C₅H₈+C₅H₈+C₅H₈+C₅H₈

+A

PINEN+APINEN+APINEN+APINEN+APINEN+APINEN+APINEN+APINEN+APINEN+APINEN+APINEN

RNO₃=CARNIT+CH₃NO₃+ETNO₃+BUNO₃+ORNIT₁+ORNIT₂+ISNI

Code spécifique des biotiques**Chimie inorganique**

O ₃ +NO->NO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.8e-12,B=1370
O ₃ +NO ₂ ->NO ₃	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.2e-13,B=2450
O ₃ +OH->HO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=1000
O ₃ +HO ₂ ->OH	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.4e-14,B=600
NO+HO ₂ ->OH+NO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=3.7e-12,B=-240
NO ₂ +OH+M->HNO ₃	k(T,M)=troe(3.4e-30,0,3.2,4.77e-11,0,1.4,0.30)
HO ₂ +OH->H ₂ O	k(T)=Aexp(-B/T),A=4.8e-11,B=-250
H ₂ O ₂ +OH->HO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.9e-12,B=160
HNO ₃ +OH->NO ₃	k(T)=Aexp(-B/T),A=7.2e-15,B=-785
HNO ₃ +OH+M->NO ₃	k(T,M)=troe(1.9e-33,-725,0,4.1e-16,-1440,0,1)
CO+OH->HO ₂ +CO ₂	k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=1.3e-13,B=0,N=1
CO+OH+M->HO ₂ +CO ₂	k=3.21e-33
H ₂ +OH->HO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=7.7e-12,B=2100
HO ₂ +HO ₂ ->H ₂ O ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.2e-13,B=-600
HO ₂ +HO ₂ +M->H ₂ O ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.7e-33,B=-1000
HO ₂ +HO ₂ +H ₂ O->H ₂ O ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=3.22e-34,B=-2800
HO ₂ +HO ₂ +H ₂ O+M->H ₂ O ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.38e-54,B=-3200
NO ₃ +HO ₂ ->NO ₂ +OH	k=4e-12
NO ₃ +H ₂ O ₂ ->HNO ₃ +HO ₂	k=2e-15
NO ₃ +O ₃ ->NO ₂	k=1e-17
NO ₃ +NO->2*NO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.8e-11,B=-110
NO ₃ +NO ₃ ->2*NO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=8.5e-13,B=2450
NO ₂ +NO ₃ ->NO+NO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=4.5e-14,B=1260
NO ₂ +NO ₃ +M->N ₂ O ₅	k(T,M)=troe(2.7e-30,0,3.4,2e-12,0,-0.2,0.33)
N ₂ O ₅ +M->NO ₃ +NO ₂	k(T,M)=troe(1e-3,11000,3.5,9.7e14,11080,-0.1,0.33)
N ₂ O ₅ +H ₂ O->2*HNO ₃	k=2.6e-22
N ₂ O ₅ +H ₂ O+H ₂ O->2*HNO ₃	k=2e-39
NO ₂ +HO ₂ +M->HNO ₄	k(T,M)=troe(1.8e-31,0,3.2,4.7e-12,0,0,0.6)
HNO ₄ +M->HO ₂ +NO ₂	k(T,M)=troe(5e-6,10000,0,2.6e15,10900,0,0.6)
HNO ₄ +OH->NO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.5e-12,B=-360
NO+OH+M->HONO	k(T,M)=troe(7.e-31,0,2.6,1.5e-11,0,0.5,0.6)
HONO+OH->NO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.8e-11,B=390

Réactions de surface (Aumont et al 2002)

NO₂->HONO+NO₂ ks=0.5*depo(NO₂)

Chimie des SO_x

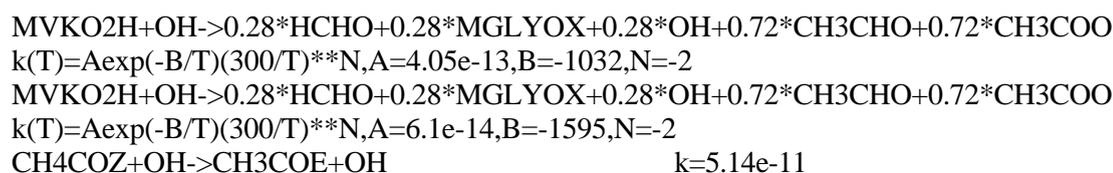
SO₂+CH₃O₂->H₂SO₄+HCHO+HO₂ k=4e-17
 SO₂+OH+M->H₂SO₄+HO₂ k(T,M)=troe(4e-31,0,3.3,2e-12,0,0,0.45)

Attaque de OH sur les hydrocarbures

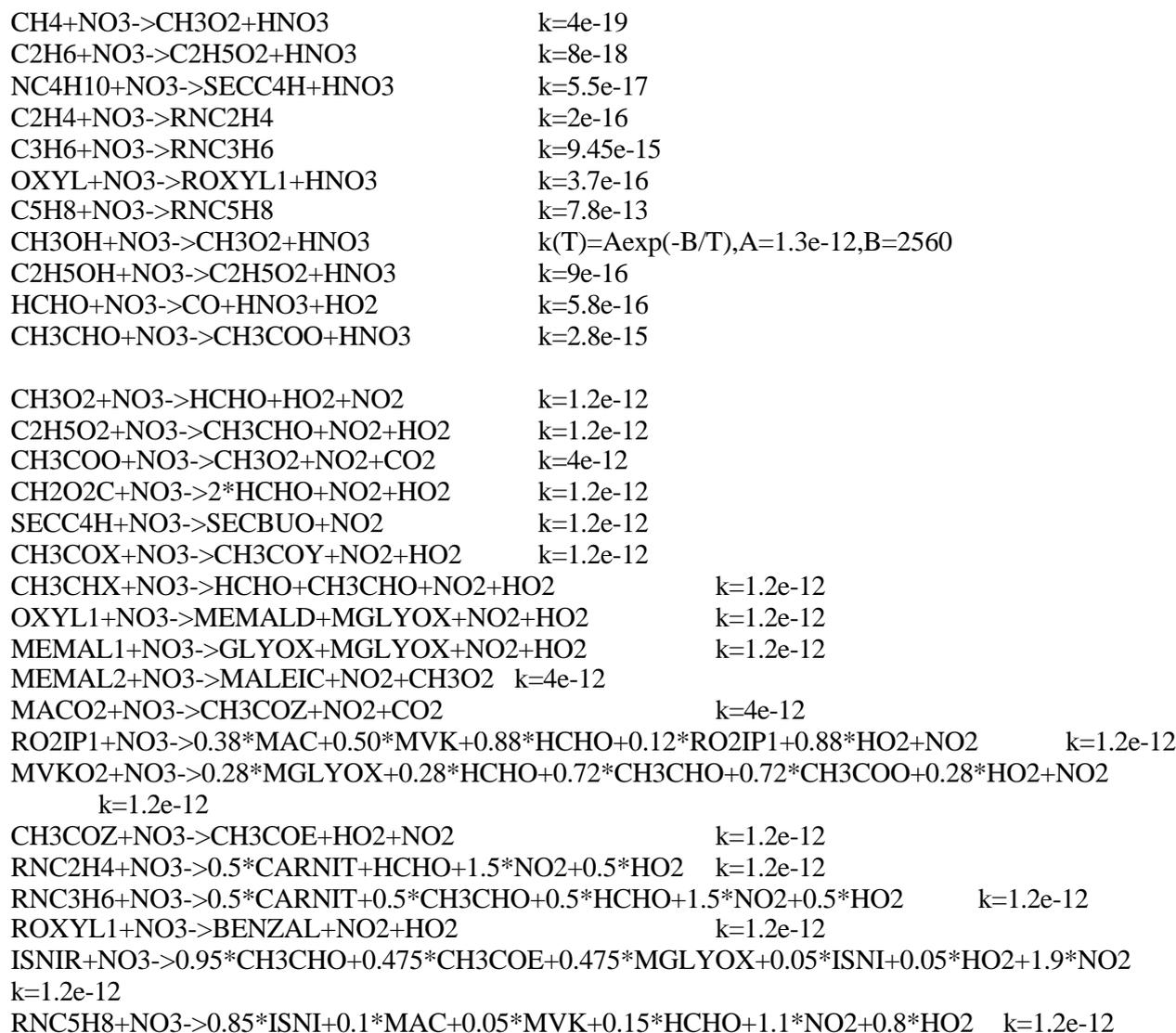
CH ₄ +OH->CH ₃ O ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.3e-12,B=1765
C ₂ H ₆ +OH->C ₂ H ₅ O ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=7.9e-12,B=1030
NC ₄ H ₁₀ +OH->SECC ₄ H	k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=1.36e-12,B=-190,N=-2
C ₂ H ₄ +OH+M->CH ₂ O ₂ C	k(T,M)=troe(7e-29,0,3.1,9e-12,0,0,0.7)
C ₃ H ₆ +OH+M->CH ₃ CHX	k(T,M)=troe(8e-27,0,3.5,3e-11,0,0,0.5)
OXYL+OH->OXYL1	k=1.37e-11
C ₅ H ₈ +OH->RO ₂ IP ₁	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.55e-11,B=-410
CH ₃ OH+OH->HCHO+HO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=3.1e-12,B=360
C ₂ H ₅ OH+OH->CH ₃ CHO+HO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=4.1e-12,B=70

Attaque de OH sur les carbonyles et les peroxydes

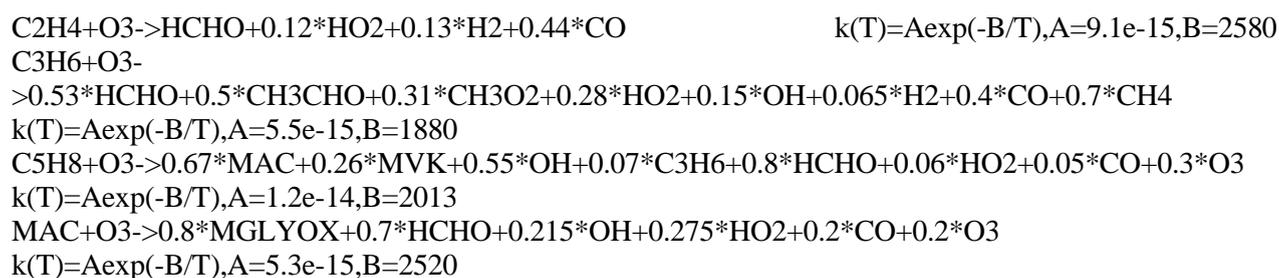
HCHO+OH->CO+HO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=8.6e-12,B=-20
CH ₃ CHO+OH->CH ₃ COO	k(T)=Aexp(-B/T),A=5.6e-12,B=-310
CH ₃ COE+OH->CH ₃ COX	k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=2.92e-13,B=-414,N=-2
MEMALD+OH->MEMAL1	k=5.6e-11
GLYOX+OH->2*CO+HO ₂	k=1.1e-11
MGLYOX+OH->CH ₃ COO+CO	k=1.5e-11
OFURAN+OH->MVKO ₂	k=6.9e-11
MAC+OH->0.5*MACO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.86e-11,B=-175
MVK+OH->MVKO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=4.1e-12,B=-453
CH ₃ O ₂ H+OH->CH ₃ O ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
ETO ₂ H+OH->C ₂ H ₅ O ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
PPA+OH->CH ₃ COO	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
BUO ₂ H+OH->SECC ₄ H	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
CH ₄ COX+OH->CH ₃ COX	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
CH ₃ O ₂ C+OH->CH ₂ O ₂ C	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
CH ₄ CHX+OH->CH ₃ CHX	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
OXYLH ₁ +OH->OXYL1	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
MEMALH+OH->MEMAL1	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
MEMAH ₂ +OH->MEMAL ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
PEROX+OH->RO ₂ IP ₁	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
MACO ₂ H+OH->MACO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
MVKO ₂ H+OH->MVKO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
CH ₄ COZ+OH->CH ₃ COZ	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190
CH ₃ O ₂ H+OH->HCHO+OH	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.e-12,B=-190
ETO ₂ H+OH->CH ₃ CHO+OH	k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=1.30e-13,B=-1176,N=-2
BUO ₂ H+OH->CH ₃ COE+OH	k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=6.1e-14,B=-1681,N=-2
CH ₄ COX+OH->CH ₃ COY+OH	k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=6.1e-14,B=-1533,N=-2
CH ₃ O ₂ C+OH->2*HCHO+OH	k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=1.30e-13,B=-1238,N=-2
CH ₃ O ₂ C+OH->2*HCHO+OH	k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=4.05e-13,B=-688,N=-2
CH ₄ CHX+OH->HCHO+CH ₃ CHO+OH	k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=4.05e-13,B=-688,N=-2
CH ₄ CHX+OH->HCHO+CH ₃ CHO+OH	k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=6.1e-14,B=-1681,N=-2
OXYLH ₁ +OH->MEMALD+MGLYOX+OH	k=1.44e-10
MEMALH+OH->GLYOX+MGLYOX+OH	k(T)=Aexp(-B/T)(300/T)**N,A=1.71e-13,B=-1403,N=-2
MEMAH ₂ +OH->MALEIC+CH ₃ O ₂	k=1.27e-11
PEROX+OH->0.43*MAC+0.57*MVK+HCHO+OH	k=8.22e-11
MACO ₂ H+OH->CH ₃ COZ	k=1.28e-11



Attaque de NO₃ sur les hydrocarbures et les aldéhydes



Attaque de O₃ sur les hydrocarbures insaturés



MVK+O3->0.82*MGLYOX+0.8*HCHO+0.04*CH3CHO+0.08*OH+0.06*HO2+0.05*CO+0.2*O3
 $k(T)=A\exp(-B/T)$,A=4.3e-15,B=2016
 PEROX+O3->0.7*HCHO $k=8e-18$

Conversion des radicaux organiques

CH3O2+NO->HCHO+NO2+HO2 $k(T)=A\exp(-B/T)$,A=4.2e-12,B=-180
 C2H5O2+NO->CH3CHO+NO2+HO2 $k=8.7e-12$
 CH3COO+NO->CH3O2+NO2+CO2 $k=2e-11$
 CH2O2C+NO->2*HCHO+NO2+HO2 $k=9e-12$
 SECC4H+NO->SECBUO+NO2 $k=4e-12$
 SECC4H+NO+M->SECBUO+NO2 $k(T,M)=\text{troe}(-3.76e-32,0,0,-3.3e-12,0,8.1,0.41)$
 SECBUO+M->CH3COE+HO2 $k(T)=A\exp(-B/T)$,A=3.8e-20,B=260
 SECBUO->CH3CHO+CH3COO $k(T)=A\exp(-B/T)$,A=2.65e+11,B=7391
 CH3COX+NO->CH3COY+NO2+HO2 $k=4e-12$
 CH3CHX+NO->HCHO+CH3CHO+NO2+HO2 $k=4e-12$
 OXYL1+NO->MEMALD+MGLYOX+NO2+HO2 $k=4e-12$
 MEMAL1+NO->GLYOX+MGLYOX+NO2+HO2 $k=4e-12$
 MEMAL2+NO->MALEIC+NO2+CH3O2 $k=1.4e-11$
 MACO2+NO->CH3COZ+NO2+CO2 $k=1.4e-11$
 RO2IP1+NO->0.32*MAC+0.42*MVK+0.74*HCHO+0.14*ISNI+0.12*RO2IP1+0.78*HO2+0.86*NO2
 $k(T)=A\exp(-B/T)$,A=1.4e-11,B=180
 MVK+O2+NO->0.266*MGLYOX+0.266*HCHO+0.684*CH3CHO+0.684*CH3COO+0.05*ISNI+0.266*HO2+0.95*NO2
 $k(T)=A\exp(-B/T)$,A=1.4e-11,B=180
 CH3COZ+NO->CH3COE+HO2+NO2 $k(T)=A\exp(-B/T)$,A=1.4e-11,B=180

Chimie de l'a-pinène

APINEN+OH->APIOH $k(T)=A\exp(-B/T)$,A=1.21e-11,B=-444
 APIOH+NO->0.7*PINAL+0.8*HO2+0.1*CH3O2+0.1*CH3COE+0.2*ISNI+0.8*NO2
 $k(T)=A\exp(-B/T)$,A=2.54e-12,B=-360
 APIOH+NO3->0.9*PINAL+0.1*CH3O2+0.1*CH3COE+HO2+NO2 $k=2.5e-12$
 APIOH+HO2->APIO2H $k(T)=A\exp(-B/T)$,A=2.6e-13,B=-1300
 APIO2H+OH->APIOH $k(T)=A\exp(-B/T)$,A=1.9e-12,B=-190
 APIO2H+OH->PINAL+OH $k(T)=A\exp(-B/T)(300/T)**N$,A=1.91e-13,B=-1193,N=-2
 APIO2H+OH->PINAL+OH $k(T)=A\exp(-B/T)(300/T)**N$,A=3.82e-13,B=-882,N=-2
 APINEN+O3->0.2*CH3CHX+0.03*CARB+0.1*H2O2+0.4*PINAL+0.4*PICO3+0.8*OH+0.2*CO
 $k(T)=A\exp(-B/T)$,A=1.0e-15,B=736
 APINEN+NO3->APINO3 $k(T)=A\exp(-B/T)$,A=1.19e-12,B=-490
 APINO3+NO->PINAL+2*NO2 $k(T)=A\exp(-B/T)$,A=2.54e-12,B=-360
 APINO3+NO3->PINAL+2*NO2 $k=2.5e-12$
 APINO3+HO2->APNOOH $k(T)=A\exp(-B/T)$,A=2.6e-13,B=-1300
 APNOOH+OH->APINO3 $k=6.9e-12$
 PINAL+OH->PICO3 $k=4.8e-11$

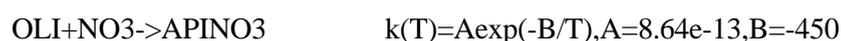
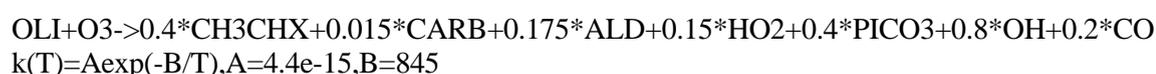
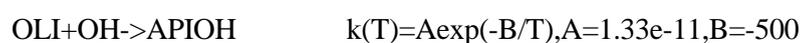
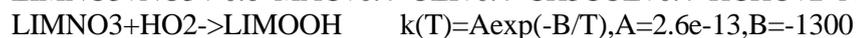
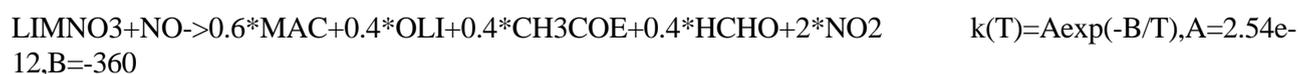
PINAL+NO ₃ ->PICO ₃ +HNO ₃	k=2.e-14
PICO ₃ +NO->CH ₃ CHO+2*CH ₃ COE+HO ₂ +CO ₂ +NO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=8.1e-12,B=-270
PICO ₃ +NO ₃ ->CH ₃ CHO+2*CH ₃ COE+HO ₂ +CO ₂ +NO ₂	k=5.e-12
PICO ₃ +NO ₂ +M->PINPAN	k(T,M)=troe(2.7e-28,0,7.1,1.2e-11,0,0.9,0.3)
PICO ₃ +HO ₂ ->0.7*PERPIN+0.3*CARB+0.3*O ₃	k(T)=Aexp(-B/T),A=4.3e-13,B=-1040
PINPAN+M->PICO ₃ +NO ₂	k(T,M)=troe(4.9e-3,12100,0,5.4e16,13830,0,0.3)
PINPAN+OH->CH ₃ CHO+CO+NO ₂	k=3.7e-12
PERPIN+OH->PICO ₃	k=9.7e-12

Chimie du b-pinène

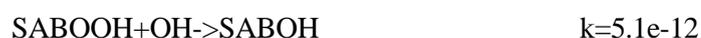
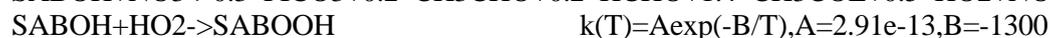
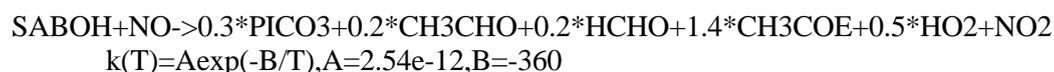
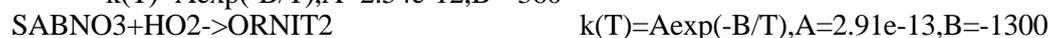
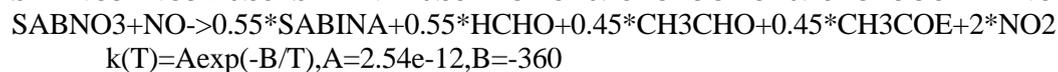
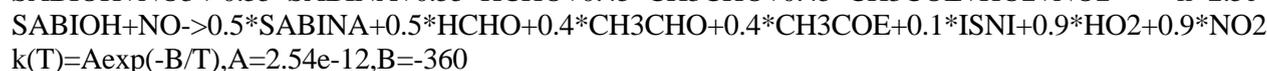
BPINEN+OH->BPIOH	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.47e-11,B=-467
BPIOH+NO ₃ ->HCHO+NOPINO+HO ₂ +NO ₂	k=2.5e-12
BPIOH+NO->HCHO+NOPINO+HO ₂ +NO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.54e-12,B=-360
BPIOH+HO ₂ ->BPIO ₂ H	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.91e-13,B=-1300
BPIO ₂ H+OH->BPIOH	k=1.33e-11
BPINEN+NO ₃ ->BPINO ₃	k=2.5e-12
BPINO ₃ +NO ₃ ->HCHO+NOPINO+2*NO ₂	k=2.5e-12
BPINO ₃ +NO->HCHO+NOPINO+2*NO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.54e-12,B=-360
BPINO ₃ +HO ₂ ->BPNOOH	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.91e-13,B=-1300
BPNOOH+OH->BPINO ₃	k=9.6e-12
BPINEN+O ₃ ->0.51*NOPINO+0.35*H ₂ O ₂ +0.17*CO ₂ +0.03*CO+0.35*OH+0.84*HCHO+0.36*PICO ₃ +0.02*CARB+0.11*HCOOH	k=1.35e-17
HCOOH+OH->HO ₂	k=4.3e-13
NOPINO+OH->NOPIOH	k=1.55e-11
NOPIOH+NO->0.3*PICO ₃ +0.2*CH ₃ CHO+0.2*HCHO+1.4*CH ₃ COE+0.5*HO ₂ +NO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.54e-12,B=-360
NOPIOH+NO ₃ ->0.3*PICO ₃ +0.2*CH ₃ CHO+0.2*HCHO+1.4*CH ₃ COE+0.5*HO ₂ +NO ₂	k=2.5e-12
NOPIOH+HO ₂ ->NOPO ₂ H	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.91e-13,B=-1300
NOPO ₂ H+OH->0.3*PICO ₃ +0.2*CH ₃ CHO+0.2*HCHO+1.4*CH ₃ COE+OH	k=8.6e-11

Chimie du limonène

LIMONE+OH->LIMOH	k(T)=Aexp(-B/T),A=4.2e-11,B=-401
LIMOH+NO->0.4*MAC+0.25*OLI+0.25*CH ₃ COE+0.35*ISNI+0.65*HO ₂ +0.25*HCHO+0.65*NO ₂	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.54e-12,B=-360
LIMOH+NO ₃ ->0.6*MAC+0.4*OLI+0.4*CH ₃ COE+HO ₂ +0.4*HCHO+NO ₂	k=2.5e-12



Chimie du sabinène



Recombinaison des radicaux organiques

CH3O2+HO2->CH3O2H	k(T)=Aexp(-B/T),A=4.1e-13,B=-790
C2H5O2+HO2->ETO2H	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000
CH3COO+HO2->0.67*PPA+0.33*O3	k(T)=Aexp(-B/T),A=4.3e-13,B=-1040
SECC4H+HO2->BUO2H	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000
CH3COX+HO2->CH4COX	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000
CH2O2C+HO2->CH3O2C	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000
CH3CHX+HO2->CH4CHX	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000
OXYL1+HO2->OXYLH1	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000
MEMAL1+HO2->MEMALH	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000
MEMAL2+HO2->MEMAH2	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000
RO2IP1+HO2->PEROX	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000
MACO2+HO2->MACO2H	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000
MVKO2+HO2->MVKO2H	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000
CH3COZ+HO2->CH4COZ	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000
CH3O2+CH3O2->2*HCHO+2*HO2	k(T)=SPECIAL_1(1.1e-13,-365,25,1165)
CH3O2+CH3O2->HCHO+CH3OH	k(T)=SPECIAL_2(1.1e-13,-365,25,1165)
C2H5O2+CH3O2->CH3CHO+HCHO+2*HO2	k(T)=SPECIAL_3(6.4e-14,0,1.1e-13,-365,10.2,533,25,1165)
C2H5O2+CH3O2->CH3CHO+CH3OH	k(T)=SPECIAL_4(6.4e-14,0,1.1e-13,-365,10.2,533,25,1165)
C2H5O2+CH3O2->C2H5OH+HCHO	k(T)=SPECIAL_4(6.4e-14,0,1.1e-13,-365,25,1165,10.2,533)
CH3COO+CH3O2->CH3O2+CO2+HCHO+HO2	k(T)=SPECIAL_1(5.1e-12,-272,4.4e5,3910)
CH3COO+CH3O2->MECOOH+HCHO	k(T)=SPECIAL_2(5.1e-12,-272,4.4e5,3910)
SECC4H+CH3O2->SECBUO+HCHO+HO2	k(T)=SPECIAL_3(1.2e-12,1500,1.1e-13,-365,50,1165,25,1165)
SECC4H+CH3O2->CH3COE+CH3OH	k(T)=SPECIAL_4(1.2e-12,1500,1.1e-13,-365,50,1165,25,1165)
SECC4H+CH3O2->CH3COE+HCHO	k(T)=SPECIAL_4(1.2e-12,1500,1.1e-13,-365,25,1165,50,1165)
CH3COX+CH3O2->CH3COY+HCHO+2*HO2	k(T)=SPECIAL_3(5.5e-11,1500,1.1e-13,-365,50,1165,25,1165)
CH3COX+CH3O2->CH3COY+CH3OH	k(T)=SPECIAL_4(5.5e-11,1500,1.1e-13,-365,50,1165,25,1165)
CH3COX+CH3O2->CH3COY+HCHO	k(T)=SPECIAL_4(5.5e-11,1500,1.1e-13,-365,25,1165,50,1165)
CH2O2C+CH3O2->3*HCHO+2*HO2	k(T)=SPECIAL_3(2.3e-12,0,1.1e-13,-365,50,1165,25,1165)
CH2O2C+CH3O2->2*HCHO+CH3OH	k(T)=SPECIAL_4(2.3e-12,0,1.1e-13,-365,50,1165,25,1165)
CH2O2C+CH3O2->3*HCHO	k(T)=SPECIAL_4(2.3e-12,0,1.1e-13,-365,25,1165,50,1165)
CH3CHX+CH3O2->CH3CHO+2*HCHO+2*HO2	k(T)=SPECIAL_3(1.3e-10,2200,1.1e-13,-365,50,1165,25,1165)
CH3CHX+CH3O2->CH3CHO+HCHO+CH3OH	k(T)=SPECIAL_4(1.3e-10,2200,1.1e-13,-365,50,1165,25,1165)
CH3CHX+CH3O2->CH3CHO+2*HCHO	k(T)=SPECIAL_4(1.3e-10,2200,1.1e-13,-365,25,1165,50,1165)
RNC3H6+CH3O2->0.5*CARNIT+1.5*HCHO+0.5*CH3CHO+0.5*NO2+1.5*HO2	k(T)=SPECIAL_3(1.3e-10,2200,1.1e-13,-365,50,1165,25,1165)
RNC3H6+CH3O2->CARNIT+CH3OH	k(T)=SPECIAL_4(1.3e-10,2200,1.1e-13,-365,50,1165,25,1165)
RNC3H6+CH3O2->ORNIT1+HCHO	k(T)=SPECIAL_4(1.3e-10,2200,1.1e-13,-365,25,1165,50,1165)
OXYL1+CH3O2->MEMALD+MGLYOX+HCHO+2*HO2	k(T)=SPECIAL_3(2.1e-13,-600,1.1e-13,-365,50,1165,25,1165)

OXYL1+CH3O2->MEMALD+MGLYOX+CH3OH
 k(T)=SPECIAL_4(2.1e-13,-600,1.1e-13,-365,50,1165,25,1165)

OXYL1+CH3O2->MEMALD+MGLYOX+HCHO
 k(T)=SPECIAL_4(2.1e-13,-600,1.1e-13,-365,25,1165,50,1165)

MEMAL1+CH3O2->GLYOX+MGLYOX+HCHO+2*HO2
 k(T)=SPECIAL_3(1.3e-11,800,1.1e-13,-365,50,1165,25,1165)

MEMAL1+CH3O2->GLYOX+MGLYOX+CH3OH
 k(T)=SPECIAL_4(1.3e-11,800,1.1e-13,-365,50,1165,25,1165)

MEMAL1+CH3O2->GLYOX+MGLYOX+HCHO
 k(T)=SPECIAL_4(1.3e-11,800,1.1e-13,-365,25,1165,50,1165)

MEMAL2+CH3O2->MALEIC+CH3O2+HCHO+HO2 k(T)=SPECIAL_1(5.1e-12,-272,4.4e5,3910)

MEMAL2+CH3O2->MAA+HCHO k(T)=SPECIAL_2(5.1e-12,-272,4.4e5,3910)

RO2IP1+CH3O2->0.3*MVK+0.3*MAC+1.6*HCHO+2*HO2
 k(T)=SPECIAL_3(1.3e-11,800,1.1e-13,-365,50,1165,25,1165)

RO2IP1+CH3O2->0.3*MVK+0.3*MAC+0.6*HCHO+CH3OH
 k(T)=SPECIAL_4(1.3e-11,800,1.1e-13,-365,50,1165,25,1165)

RO2IP1+CH3O2->0.3*MVK+0.3*MAC+1.6*HCHO
 k(T)=SPECIAL_4(1.3e-11,800,1.1e-13,-365,25,1165,50,1165)

RNC5H8+CH3O2->0.6*ISNI+HCHO+2*HO2
 k(T)=SPECIAL_3(1.3e-11,800,1.1e-13,-365,50,1165,25,1165)

RNC5H8+CH3O2->0.6*ISNI+CH3OH
 k(T)=SPECIAL_4(1.3e-11,800,1.1e-13,-365,50,1165,25,1165)

RNC5H8+CH3O2->0.6*ISNI+HCHO
 k(T)=SPECIAL_4(1.3e-11,800,1.1e-13,-365,25,1165,50,1165)

MACO2+CH3O2->CH3COZ+CO2+HCHO+HO2 k(T)=SPECIAL_1(5.1e-12,-272,4.4e5,3910)

MACO2+CH3O2->MAA+HCHO k(T)=SPECIAL_2(5.1e-12,-272,4.4e5,3910)

MVKO2+CH3O2->MGLYOX+2*HCHO+2*HO2
 k(T)=SPECIAL_3(5.5e-11,1500,1.1e-13,-365,50,1165,25,1165)

MVKO2+CH3O2->MGLYOX+HCHO+CH3OH
 k(T)=SPECIAL_4(5.5e-11,1500,1.1e-13,-365,50,1165,25,1165)

MVKO2+CH3O2->MGLYOX+2*HCHO
 k(T)=SPECIAL_4(5.5e-11,1500,1.1e-13,-365,25,1165,50,1165)

APIOH+CH3O2->0.9*PINAL+0.1*CH3O2+0.1*CH3COE+HCHO+2*HO2
 k(T)=SPECIAL_3(1.8e-11,2200,1.1e-13,-365,1e9,0,25,1165)

APIOH+CH3O2->PINAL+HCHO k(T)=SPECIAL_4(1.8e-11,2200,1.1e-13,-365,1e9,0,25,1165)

APINO3+CH3O2->PINAL+NO2+HCHO+HO2
 k(T)=SPECIAL_3(1.8e-11,2200,1.1e-13,-365,1e9,0,25,1165)

APINO3+CH3O2->APNOOH+HCHO
 k(T)=SPECIAL_4(1.8e-11,2200,1.1e-13,-365,1e9,0,25,1165)

PICO3+CH3O2->CH3CHO+2*CH3COE+CO2+HCHO+2*HO2
 k(T)=SPECIAL_1(5.1e-12,-272,4.4e5,3910)

PICO3+CH3O2->CARB+HCHO k(T)=SPECIAL_2(5.1e-12,-272,4.4e5,3910)

BPIOH+CH3O2->NOPINO+2*HCHO+2*HO2
 k(T)=SPECIAL_3(1.8e-11,2200,1.1e-13,-365,1e9,0,25,1165)

BPIOH+CH3O2->HCHO+NOPINO k(T)=SPECIAL_4(1.8e-11,2200,1.1e-13,-365,1e9,0,25,1165)

BPINO3+CH3O2->NOPINO+2*HCHO+NO2+HO2
 k(T)=SPECIAL_3(1.8e-11,2200,1.1e-13,-365,1e9,0,25,1165)

BPINO3+CH3O2->BPNOOH+HCHO
 k(T)=SPECIAL_4(1.8e-11,2200,1.1e-13,-365,1e9,0,25,1165)

NOPIOH+CH3O2->0.3*PICO3+0.2*CH3CHO+1.2*HCHO+1.4*CH3COE+1.5*HO2
 k(T)=SPECIAL_3(1.8e-11,2200,1.1e-13,-365,1e9,0,25,1165)

NOPIOH+CH3O2->NOPO2H+HCHO k(T)=SPECIAL_4(1.8e-11,2200,1.1e-13,-365,1e9,0,25,1165)

LIMOH+CH3O2->0.6*MAC+0.4*OLI+0.4*CH3COE+1.4*HCHO+2*HO2
 k(T)=SPECIAL_3(1.8e-11,2200,1.1e-13,-365,1e9,0,25,1165)

$\text{LIMOH} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 0.6 * \text{MAC} + 0.4 * \text{OLI} + 0.4 * \text{CH}_3\text{COE} + \text{HCHO}$ $k(T) = \text{SPECIAL_4}(1.8\text{e-}11, 2200, 1.1\text{e-}13, -365, 1\text{e}9, 0, 25, 1165)$
 $\text{LIMNO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 0.6 * \text{MAC} + 0.4 * \text{OLI} + 0.4 * \text{CH}_3\text{COE} + \text{NO}_2 + 1.4 * \text{HCHO} + \text{HO}_2$
 $k(T) = \text{SPECIAL_3}(1.8\text{e-}11, 2200, 1.1\text{e-}13, -365, 1\text{e}9, 0, 25, 1165)$
 $\text{LIMNO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{LIMOOH} + \text{HCHO}$
 $k(T) = \text{SPECIAL_4}(1.8\text{e-}11, 2200, 1.1\text{e-}13, -365, 1\text{e}9, 0, 25, 1165)$
 $\text{SABIOH} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 0.55 * \text{SABINA} + 1.55 * \text{HCHO} + 0.45 * \text{CH}_3\text{CHO} + 0.45 * \text{CH}_3\text{COE} + 2 * \text{HO}_2$
 $k(T) = \text{SPECIAL_3}(1.8\text{e-}11, 2200, 1.1\text{e-}13, -365, 1\text{e}9, 0, 25, 1165)$
 $\text{SABIOH} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 0.55 * \text{SABINA} + 1.55 * \text{HCHO} + 0.45 * \text{CH}_3\text{CHO} + 0.45 * \text{CH}_3\text{COE}$
 $k(T) = \text{SPECIAL_4}(1.8\text{e-}11, 2200, 1.1\text{e-}13, -365, 1\text{e}9, 0, 25, 1165)$
 $\text{SABNO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 0.55 * \text{SABINA} + 1.55 * \text{HCHO} + 0.45 * \text{CH}_3\text{CHO} + 0.45 * \text{CH}_3\text{COE} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$
 $k(T) = \text{SPECIAL_3}(1.8\text{e-}11, 2200, 1.1\text{e-}13, -365, 1\text{e}9, 0, 25, 1165)$
 $\text{SABNO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{ORNIT}_2 + \text{HCHO}$ $k(T) = \text{SPECIAL_4}(1.8\text{e-}11, 2200, 1.1\text{e-}13, -365, 1\text{e}9, 0, 25, 1165)$
 $\text{SABOH} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 0.3 * \text{PICO}_3 + 0.2 * \text{CH}_3\text{CHO} + 1.2 * \text{HCHO} + 1.4 * \text{CH}_3\text{COE} + 1.5 * \text{HO}_2$
 $k(T) = \text{SPECIAL_3}(1.8\text{e-}11, 2200, 1.1\text{e-}13, -365, 1\text{e}9, 0, 25, 1165)$
 $\text{SABOH} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 0.3 * \text{PICO}_3 + 0.2 * \text{CH}_3\text{CHO} + 1.2 * \text{HCHO} + 1.4 * \text{CH}_3\text{COE}$
 $k(T) = \text{SPECIAL_4}(1.8\text{e-}11, 2200, 1.1\text{e-}13, -365, 1\text{e}9, 0, 25, 1165)$

$\text{CH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow 2 * \text{CH}_3\text{O}_2 + 2 * \text{CO}_2$ $k(T) = \text{Aexp}(-B/T), A = 2.8\text{e-}12, B = -530$
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{HO}_2$
 $k(T) = \text{SPECIAL_3}(6.4\text{e-}14, 0, 2.8\text{e-}12, -530, 10.2, 533, 1\text{e}9, 0)$
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{MECOOH}$
 $k(T) = \text{SPECIAL_4}(6.4\text{e-}14, 0, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 10.2, 533)$
 $\text{SECC}_4\text{H} + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{SECBUO} + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2$
 $k(T) = \text{SPECIAL_3}(1.2\text{e-}12, 1500, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{SECC}_4\text{H} + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COE} + \text{MECOOH}$
 $k(T) = \text{SPECIAL_4}(1.2\text{e-}12, 1500, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{CH}_3\text{COX} + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COY} + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{HO}_2$
 $k(T) = \text{SPECIAL_3}(5.5\text{e-}11, 1500, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{CH}_3\text{COX} + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COY} + \text{MECOOH}$
 $k(T) = \text{SPECIAL_4}(5.5\text{e-}11, 1500, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C} + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow 2 * \text{HCHO} + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{HO}_2$
 $k(T) = \text{SPECIAL_3}(2.3\text{e-}12, 0, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C} + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow 2 * \text{HCHO} + \text{MECOOH}$
 $k(T) = \text{SPECIAL_4}(2.3\text{e-}12, 0, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{CH}_3\text{CHX} + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCHO} + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{HO}_2$
 $k(T) = \text{SPECIAL_3}(1.2\text{e-}10, 2200, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{CH}_3\text{CHX} + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCHO} + \text{MECOOH}$
 $k(T) = \text{SPECIAL_4}(1.2\text{e-}10, 2200, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{RNC}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow 0.5 * \text{CARNIT} + 0.5 * \text{HCHO} + 0.5 * \text{CH}_3\text{CHO} + 0.5 * \text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 0.5 * \text{HO}_2$
 $k(T) = \text{SPECIAL_3}(1.2\text{e-}10, 2200, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{RNC}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{ORNIT}_1 + \text{MECOOH}$
 $k(T) = \text{SPECIAL_4}(1.2\text{e-}10, 2200, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{OXYL}_1 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{MEMALD} + \text{MGLYOX} + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{HO}_2$
 $k(T) = \text{SPECIAL_3}(2.1\text{e-}13, -600, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{OXYL}_1 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{MEMALD} + \text{MGLYOX} + \text{MECOOH}$
 $k(T) = \text{SPECIAL_4}(2.1\text{e-}13, -600, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{MEMAL}_1 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{GLYOX} + \text{MGLYOX} + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{HO}_2$
 $k(T) = \text{SPECIAL_3}(1.3\text{e-}11, 800, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{MEMAL}_1 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{GLYOX} + \text{MGLYOX} + \text{MECOOH}$
 $k(T) = \text{SPECIAL_4}(1.3\text{e-}11, 800, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$
 $\text{MEMAL}_2 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{MALEIC} + 2 * \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2$ $k(T) = \text{Aexp}(-B/T), A = 5.6\text{e-}12, B = -530$
 $\text{RO}_2\text{IP}_1 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow 0.3 * \text{MVK} + 0.3 * \text{MAC} + 0.6 * \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2$
 $k(T) = \text{SPECIAL_3}(1.3\text{e-}11, 800, 2.8\text{e-}12, -530, 1\text{e}9, 0, 50, 1165)$

RO2IP1+CH3COO->0.3*MVK+0.3*MAC+0.6*HCHO+MECOOH
 k(T)=SPECIAL_4(1.3e-11,800,2.8e-12,-530,1e9,0,50,1165)
 RNC5H8+CH3COO->0.6*ISNI+CH3O2+CO2
 k(T)=SPECIAL_3(1.3e-11,800,2.8e-12,-530,1e9,0,50,1165)
 RNC5H8+CH3COO->0.6*ISNI*+MECOOH
 k(T)=SPECIAL_4(1.3e-11,800,2.8e-12,-530,1e9,0,50,1165)
 MACO2+CH3COO->CH3O2+CH3COZ+2*CO2 k(T)=Aexp(-B/T),A=5.6e-12,B=-530
 MVKO2+CH3COO->MGLYOX+HCHO+HO2+CH3O2+CO2
 k(T)=SPECIAL_3(5.5e-11,1500,2.8e-12,-530,1e9,0,50,1165)
 MVKO2+CH3COO->MGLYOX+HCHO+MECOOH
 k(T)=SPECIAL_4(5.5e-11,1500,2.8e-12,-530,1e9,0,50,1165)
 APIOH+CH3COO->0.9*PINAL+0.1*CH3COE+HO2+1.1*CH3O2+CO2
 k(T)=Aexp(-B/T),A=7.4e-13,B=-765
 APINO3+CH3COO->PINAL+NO2+CH3O2+CO2 k(T)=Aexp(-B/T),A=7.4e-13,B=-765
 PICO3+CH3COO->CH3CHO+2*CH3COE+HO2+CH3O2+2*CO2 k(T)=Aexp(-B/T),A=5.6e-12,B=-530
 BPIOH+CH3COO->NOPINO+HCHO+CO2+HO2+CH3O2 k(T)=Aexp(-B/T),A=7.4e-13,B=-765
 BPINO3+CH3COO->NOPINO+HCHO+NO2+CO2+CH3O2 k(T)=Aexp(-B/T),A=7.4e-13,B=-765
 NOPIOH+CH3COO->0.3*PICO3+0.2*CH3CHO+0.2*HCHO+1.4*CH3COE+0.5*HO2+CO2+CH3O2
 k(T)=Aexp(-B/T),A=7.4e-13,B=-765
 LIMOH+CH3COO->0.6*MAC+0.4*OLI+0.4*CH3COE+0.4*HCHO+HO2+CH3O2+CO2
 k(T)=Aexp(-B/T),A=7.4e-13,B=-765
 LIMNO3+CH3COO->0.6*MAC+0.4*OLI+0.4*CH3COE+0.4*HCHO+NO2+CH3O2+CO2
 k(T)=Aexp(-B/T),A=7.4e-13,B=-765
 SABIOH+CH3COO->0.55*SABINA+0.55*HCHO+0.45*CH3CHO+0.45*CH3COE+HO2+CO2+CH3O2
 k(T)=Aexp(-B/T),A=1.4e-11,B=835
 SABNO3+CH3COO->0.55*SABINA+0.55*HCHO+0.45*CH3CHO+0.45*CH3COE+NO2+CO2+CH3O2
 k(T)=Aexp(-B/T),A=1.4e-11,B=835
 SABOH+CH3COO->0.3*PICO3+0.2*CH3CHO+0.2*HCHO+1.4*CH3COE+0.5*HO2+CO2+CH3O2
 k(T)=Aexp(-B/T),A=1.4e-11,B=835

 C2H5O2+C2H5O2->2*CH3CHO+2*HO2 k(T)=SPECIAL_1(6.4e-14,0,10.2,533)
 C2H5O2+C2H5O2->CH3CHO+C2H5OH k(T)=SPECIAL_2(6.4e-14,0,10.2,533)
 SECC4H+SECC4H->2*SECBUO k(T)=SPECIAL_1(1.2e-12,1500,50,1165)
 SECC4H+SECC4H->2*CH3COE k(T)=SPECIAL_2(1.2e-12,1500,50,1165)
 CH3COX+CH3COX->2*CH3COY+2*HO2 k(T)=SPECIAL_1(5.5e-11,1500,50,1165)
 CH3COX+CH3COX->2*CH3COY k(T)=SPECIAL_2(5.5e-11,1500,50,1165)
 CH2O2C+CH2O2C->4*HCHO+2*HO2 k(T)=SPECIAL_1(2.3e-12,0,50,1165)
 CH2O2C+CH2O2C->4*HCHO k(T)=SPECIAL_2(2.3e-12,0,50,1165)
 CH3CHX+CH3CHX->2*HCHO+2*CH3CHO+2*HO2 k(T)=SPECIAL_1(1.3e-10,2200,50,1165)
 CH3CHX+CH3CHX->2*HCHO+2*CH3CHO k(T)=SPECIAL_2(1.3e-10,2200,50,1165)
 RNC3H6+RNC3H6->CARNIT+HO2+HCHO+CH3CHO+NO2 k(T)=SPECIAL_1(1.3e-
 10,2200,50,1165)
 RNC3H6+RNC3H6->CARNIT+ORNIT1 k(T)=SPECIAL_2(1.3e-10,2200,50,1165)
 OXYL1+OXYL1->2*MEMALD+2*MGLYOX+2*HO2 k(T)=SPECIAL_1(2.1e-13,-600.,50,1165)
 OXYL1+OXYL1->2*MEMALD+2*MGLYOX k(T)=SPECIAL_2(2.1e-13,-600.,50,1165)
 MEMAL1+MEMAL1->2*GLYOX+2*MGLYOX+2*HO2 k(T)=SPECIAL_1(1.3e-11,800,50,1165)
 MEMAL1+MEMAL1->2*GLYOX+2*MGLYOX k(T)=SPECIAL_2(1.3e-11,800,50,1165)
 MEMAL2+MEMAL2->2*MALEIC+2*CH3O2 k(T)=Aexp(-B/T),A=2.8e-12,B=-530
 RO2IP1+RO2IP1->0.6*MVK+0.6*MAC+1.2*HCHO+1.2*HO2 k(T)=SPECIAL_1(1.3e-11,800,50,1165)
 RO2IP1+RO2IP1->0.6*MVK+0.6*MAC+1.2*HCHO k(T)=SPECIAL_2(1.3e-11,800,50,1165)
 RNC5H8+RNC5H8->1.2*ISNI+1.2*HO2 k(T)=SPECIAL_1(1.3e-11,800,50,1165)
 RNC5H8+RNC5H8->1.2*ISNI k(T)=SPECIAL_2(1.3e-11,800,50,1165)
 MACO2+MACO2->2*CH3COZ+2*CO2 k(T)=Aexp(-B/T),A=2.8e-12,B=-530
 MVKO2+MVKO2->2*MGLYOX+2*HCHO+2*HO2 k(T)=SPECIAL_1(5.5e-11,1500,50,1165)
 MVKO2+MVKO2->2*MGLYOX+2*HCHO k(T)=SPECIAL_2(5.5e-11,1500,50,1165)

APIOH+APIOH->1.8*PINAL+0.2*CH3O2+0.2*CH3COE+2*HO2	
k(T)=Aexp(-B/T),A=1.8e-11,B=2200	
APINO3+APINO3->2*PINAL+2*NO2	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.8e-11,B=2200
PICO3+PICO3->2*CH3CHO+4*CH3COE+2*CO2+2*HO2	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.8e-12,B=-530
BPIOH+BPIOH->2*HCHO+2*NOPINO+2*HO2	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.8e-11,B=2200
BPINO3+BPINO3->2*NOPINO+2*HCHO+2*NO2	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.8e-11,B=2200
NOPIOH+NOPIOH->0.6*PICO3+0.4*CH3CHO+0.4*HCHO+2.8*CH3COE+HO2	
k(T)=Aexp(-B/T),A=1.8e-11,B=2200	
LIMOH+LIMOH->1.2*MAC+0.8*OLI+0.8*CH3COE+0.8*HCHO+2*HO2	
k(T)=Aexp(-B/T),A=1.8e-11,B=2200	
LIMNO3+LIMNO3->1.2*MAC+0.8*OLI+0.8*CH3COE+0.8*HCHO+2*NO2	
k(T)=Aexp(-B/T),A=1.8e-11,B=2200	
SABIOH+SABIOH->1.1*SABINA+1.1*HCHO+0.9*CH3COE+0.9*CH3CHO+2*HO2	
k(T)=Aexp(-B/T),A=1.8e-11,B=2200	
SABNO3+SABNO3->1.1*SABINA+1.1*HCHO+0.9*CH3COE+0.9*CH3CHO+2*NO2	
k(T)=Aexp(-B/T),A=1.8e-11,B=2200	
SABOH+SABOH->0.6*PICO3+0.4*CH3CHO+0.4*HCHO+2.8*CH3COE+HO2	
k(T)=Aexp(-B/T),A=1.8e-11,B=2200	

Nitrates et pernitrates organiques

CH3O2+NO->CH3NO3	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.1e-14,B=-180
CH3NO3+OH->HCHO+HNO3+HO2	k(T)=Aexp(-B/T),A=1.e-14,B=-1060
C2H5O2+NO->ETNO3	k=1.25e-13
ETNO3+OH->CH3CHO+HNO3+HO2	k(T)=Aexp(-B/T),A=4.4e-14,B=-720
SECC4H+NO+M->BUNO3	k(T,M)=troe(3.76e-32,0,0,3.3e-12,0,8.1,0,41)
BUNO3+OH->RNC3H6	k=6.7e-13
RNC2H4+NO->0.5*CARNIT+HCHO+1.5*NO2+0.5*HO2	k=8.9e-12
RNC3H6+NO->0.5*CARNIT+0.5*CH3CHO+0.5*HCHO+1.5*NO2+0.5*HO2	k=4e-12
ROXYL1+NO->BENZAL+NO2+HO2	k=4e-12
ISNI+OH->ISNIR	k=3.4e-11
ISNI+O3->0.5*ISNI+0.5*HCHO+0.5*MGLYOX+0.5*NO2+0.08*OH+0.2*O3	k=5e-18
ISNIR+NO->0.95*CH3CHO+0.475*CH3COE+0.475*MGLYOX+0.05*ISNI+0.05*HO2+1.9*NO2	
k(T)=Aexp(-B/T),A=1.4e-11,B=180	
RNC5H8+NO->0.85*ISNI+0.1*MAC+0.05*MVK+0.15*HCHO+1.1*NO2+0.8*HO2	
k(T)=Aexp(-B/T),A=1.4e-11,B=180	
RNC5H8+HO2->ORNIT2	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000
RNC2H4+HO2->ORNIT1	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000
RNC3H6+HO2->ORNIT1	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000
ROXYL1+HO2->BENZYL	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000
ISNIR+HO2->ORNIT2	k(T)=Aexp(-B/T),A=2.7e-13,B=-1000
CH3COO+NO2+M->PAN	k(T,M)=troe(2.7e-28,0,7.1,1.2e-11,0,0,9,0,3)
PAN+M->CH3COO+NO2	k(T,M)=troe(4.9e-3,12100,0,5.4e16,13830,0,0,3)
PAN+OH->HCHO+NO3+CO2	k(T)=Aexp(-B/T),A=9.5e-13,B=650
MACO2+NO2+M->MACPAN	k(T,M)=troe(2.7e-28,0,7.1,1.2e-11,0,0,9,0,3)
MACPAN+M->MACO2+NO2	k(T,M)=troe(4.9e-3,12100,0,5.4e16,13830,0,0,3)
MACPAN+OH->CH3COE+NO3+O3+CO2	k(T)=Aexp(-B/T),A=3.25e-13,B=-500
MEMAL2+NO2+M->MEMPAN	k(T,M)=troe(2.7e-28,0,7.1,1.2e-11,0,0,9,0,3)
MEMPAN+M->MEMAL2+NO2	k(T,M)=troe(4.9e-3,12100,0,5.4e16,13830,0,0,3)
MEMPAN+OH->CH3COE+NO3+CO2	k(T)=Aexp(-B/T),A=3.25e-13,B=-500
CH3O2+NO2+M->CH3NO4	k(T,M)=troe(2.5e-30,0,5.5,7.5e-12,0,0,0,3,6)
CH3NO4+M->CH3O2+NO2	k(T,M)=troe(9e-5,9690,0,1.1e16,10560,0,0,3,6)

ORNIT1+OH->CARNIT+OH $k(T)=A\exp(-B/T)(300/T)**N,A=6.1e-14,B=-1743,N=-2$
 ORNIT1+OH->RNC3H6 $k(T)=A\exp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190$
 ORNIT2+OH->0.95*CH3CHO+0.475*CH3COE+0.475*MGLYOX+0.05*ISNI+0.05*OH+0.95*NO2
 $k(T)=A\exp(-B/T)(300/T)**N,A=6.1e-14,B=-1743,N=-2$
 ORNIT2+OH->ISNIR $k(T)=A\exp(-B/T),A=1.9e-12,B=-190$

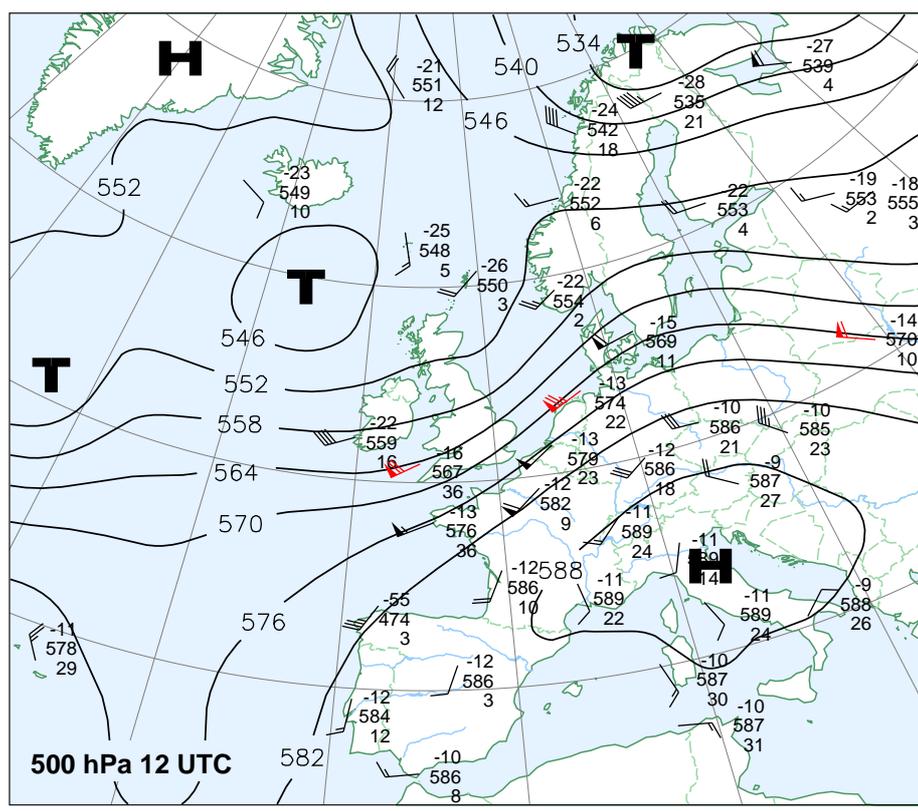
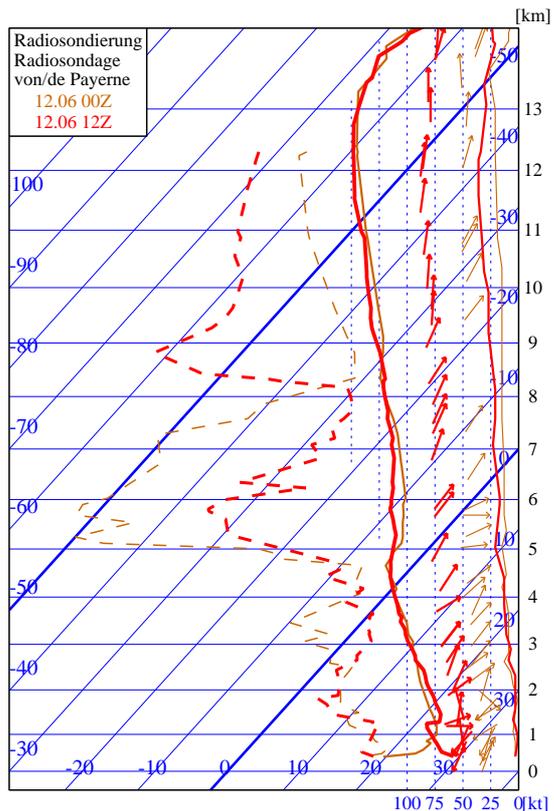
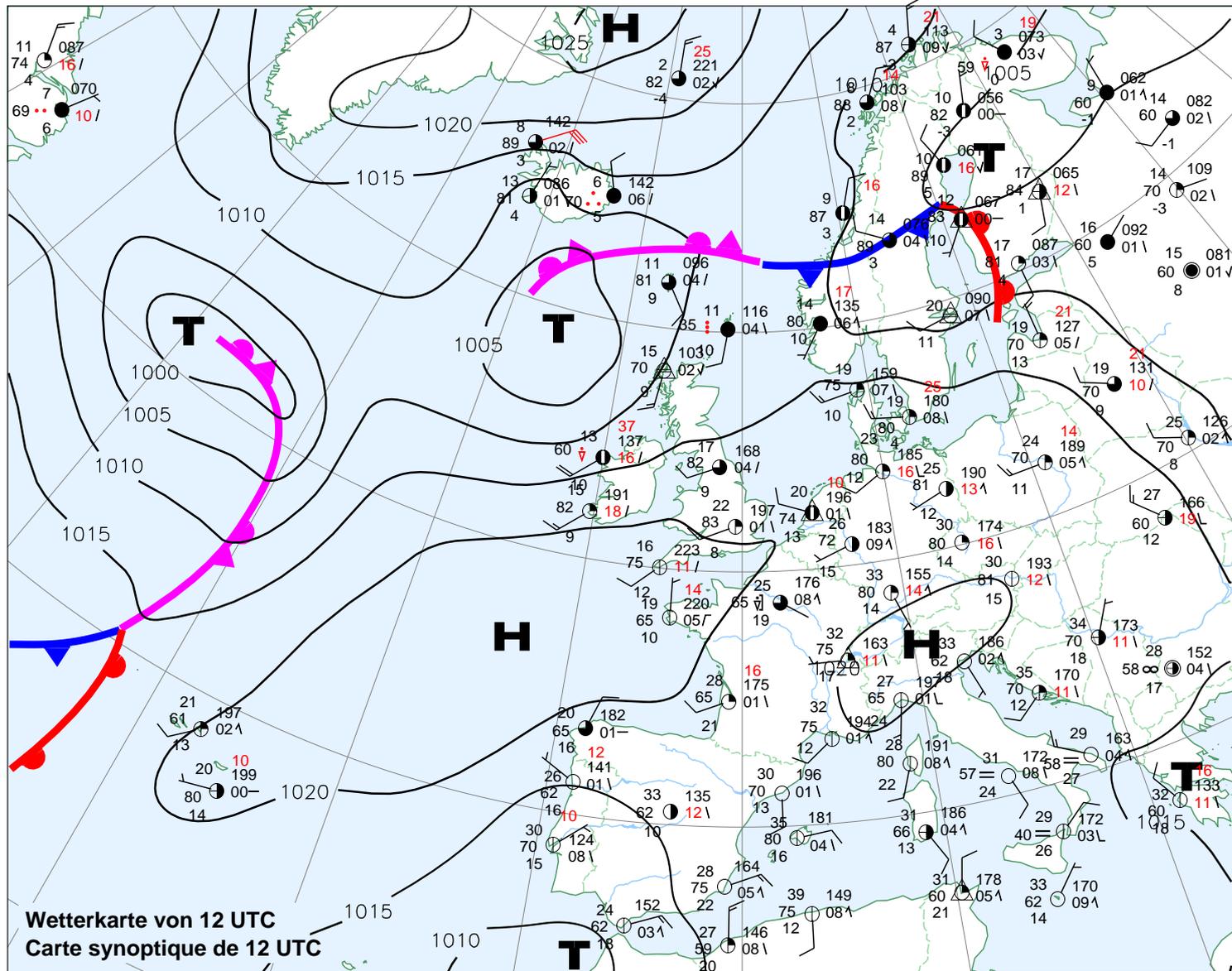
Réactions de photolyse

O3->2*OH $J(T,Z,H2O)=\text{photorate}(O3)$
 NO2->NO+O3 $J(Z)=\text{photorate}(NO2)$
 NO3->NO2+O3 $J(Z)=\text{photorate}(NO3-2)$
 H2O2->2*OH $J(Z)=\text{photorate}(H2O2)$
 HNO3->NO2+OH $J(Z)=\text{photorate}(HNO3)$
 HCHO->CO+2*HO2 $J(Z)=\text{photorate}(HCHO-1)$
 HCHO->CO+H2 $J(Z)=\text{photorate}(HCHO-2)$
 CH3CHO->CH3O2+HO2+CO $J(Z)=\text{photorate}(CH3CHO)$
 CH3COE->CH3COO+C2H5O2 $J(Z)=\text{photorate}(CH3COE)$
 CH3COY->2*CH3COO $J(Z)=\text{photorate}(CH3COY)$
 MGLYOX->CH3COO+HO2+CO $J(Z)=\text{photorate}(MGLYOX)$
 GLYOX->0.6*HO2+2*CO+1.4*H2 $J(Z)=\text{photorate}(GLYOX)$
 MEMALD->0.5*OFURAN+0.5*MEMAL2+0.5*HO2 $J(Z)=\text{photorate}(MEMALD)$
 NO3->NO $J(Z)=\text{photorate}(NO3-1)$
 N2O5->NO2+NO3 $J(Z)=\text{photorate}(N2O5)$
 CH3O2H->HCHO+OH+HO2 $J(Z)=\text{photorate}(CH3O2H)$
 ETO2H->CH3CHO+OH+HO2 $J(Z)=\text{photorate}(CH3O2H)$
 BUO2H->CH3COE+OH+HO2 $J(Z)=\text{photorate}(CH3O2H)$
 CH4COX->CH3COY+OH+HO2 $J(Z)=\text{photorate}(CH3O2H)$
 CH3O2C->2*HCHO+OH+HO2 $J(Z)=\text{photorate}(CH3O2H)$
 CH4CHX->HCHO+CH3CHO+OH+HO2 $J(Z)=\text{photorate}(CH3O2H)$
 OXYLH1->MEMALD+MGLYOX+OH+HO2 $J(Z)=\text{photorate}(CH3O2H)$
 MEMALH->GLYOX+MGLYOX+OH+HO2 $J(Z)=\text{photorate}(CH3O2H)$
 MEMAH2->MALEIC+OH+CH3O2 $J(Z)=\text{photorate}(CH3O2H)$
 PEROX->0.14*RO2IP1+0.488*CH3COE+0.372*MAC+0.86*HCHO+0.9*HO2+OH
 $J(Z)=\text{photorate}(CH3O2H)$
 MACO2H->CH3COZ+OH+CO2 $J(Z)=\text{photorate}(CH3O2H)$
 MVKO2H->0.28*HCHO+0.28*MGLYOX+0.28*HO2+0.72*CH3CHO+0.72*CH3COO+OH
 $J(Z)=\text{photorate}(CH3O2H)$
 CH4COZ->CH3COE+OH+HO2 $J(Z)=\text{photorate}(CH3O2H)$
 APIO2H->PINAL+OH+HO2 $J(Z)=\text{photorate}(CH3O2H)$
 PPA->CH3O2+CO2+OH $J(Z)=\text{photorate}(PPA)$
 PERPIN->CH3COE+CH3CHO+CO2+HO2+OH $J(Z)=\text{photorate}(PPA)$
 HNO4->HO2+NO2 $J(Z)=\text{photorate}(HNO4)$
 HONO->NO+OH $J(Z)=\text{photorate}(HONO)$
 CH3NO4->CH3O2+NO2 $J(Z)=\text{photorate}(HNO4)$
 CH3NO3->HCHO+HO2+NO2 $J(Z)=\text{photorate}(CH3NO3)$
 ETNO3->CH3CHO+HO2+NO2 $J(Z)=\text{photorate}(ETNO3)$
 BUNO3->CH3COE+HO2+NO2 $J(Z)=\text{photorate}(BUNO3)$
 PAN->CH3COO+NO2 $J(Z)=\text{photorate}(PAN)$
 CARNIT->CH3COO+HCHO+NO2 $J(Z)=\text{photorate}(CH3CHO)$
 ORNIT1->CH3CHO+HCHO+NO2+OH $J(Z)=\text{photorate}(CH3O2H)$
 ORNIT2->0.95*CH3CHO+0.475*CH3COE+0.475*MGLYOX+0.05*ISNI+0.05*HO2+0.95*NO2+OH
 $J(Z)=\text{photorate}(CH3O2H)$

APNOOH->PINAL+NO2+OH	J(Z)=photorate(CH3O2H)
PINAL->CH3CHO+CH3COE+CO+HO2	J(Z)=photorate(CH3COE)
BPNOOH->NOPINO+HCHO+NO2+OH	J(Z)=photorate(CH3O2H)
NOPO2H->NOPIOH+OH	J(Z)=photorate(CH3O2H)
LIMO2H->0.6*MAC+0.4*OLI+0.4*CH3COE+0.4*HCHO+HO2+OH	J(Z)=photorate(CH3O2H)
SABO2H->SABINA+HCHO+HO2+OH	J(Z)=photorate(CH3O2H)
SABOOH->SABOH+OH	J(Z)=photorate(CH3O2H)

Wetterübersicht vom Donnerstag Résumé météorologique du Jeudi

12.6.2003



STATIONS MOBILES

Station	AASQA	Ville	Lat.	Long.	Alt. (m)
LM02	Unimog	Dundenheim (A)	48,45	7,82	146
LM03	Atmo – Auvergne	Aschbach (F)	48,93	7,98	152
LM04	Atmosf' Air	Walbourg (F)	48,88	7,78	152
LM05	Espol	Neuhaeusel (F)	48,82	8,08	114
LM06	Atmo CA	Herrlisheim (F)	48,73	7,9	125
LM07	Atmo Picardie	Mutzenhouse (F)	48,73	7,58	242
LM08	Air Breizh	Griesheim-près- Molsheim (F)	48,5	7,53	174
LM09	Asqab	Zellwiller (F)	48,4	7,5	156
LM10	Ascoparg	Gerstheim (F)	48,38	7,72	151
LM11	Lig' Air	Rosfeld (F)			
LM12	Airlor	Bindemheim (F)	48,28	7,6	166

STATIONS RESEAU

Station	Nom	Type	Lat.	Long.	Alt. (m)
SR01	STG ouest	Péri urbaine	48,61	7,71	148
SR02	Nord Est Alsace	Rurale	48,92	8,16	114
SR03	Vosges moyennes	Rurale	48,49	7,13	770
SR04	3 Frontières	Péri urbaine	47,6	7,67	247
SR05	Vosges du Nord	Rurale	48,86	7,32	366
SR06	Colmar Est	Urbaine	48,08	7,36	188
SR07	Hautes Vosges	Rurale	48,22	7,2	1107
SR08	Colmar Sud	Péri urbaine	48,06	7,33	200
SR09	STG centre	Urbaine	48,58	7,75	140
SR10	STG Nord	Urbaine	48,61	7,78	136
SR11	Mulhouse Est	Péri urbaine	47,72	7,34	330
SR12	Mulhouse Sud 2	Urbaine	47,74	7,31	250
SR13	STG Est	Urbaine	48,57	7,68	139
SR14	STG Centre 2	Urbaine	48,58	7,745	139
SR15	STG Sur	Péri urbaine	48,52	7,68	143

Concentrations d'ozone : statistiques horaires sur un mois

Code chimique initial		
	Inventaire forestier initial	Inventaire forestier ASPA
Inventaire T.E. initial	RE01	RE03
Inventaire T.E. France	RE02	RE04
		RE05 Nouveaux algorithmes

Inventaire forestier ASPA - Inventaire TE France	
	Code chimique
Remise à jour isoprène	RE06
Remise à jour α -pinène	RE07
Remise à jour α -pinène + β -pinène	RE08
Remise à jour α -pinène + limonène	RE09
Remise à jour α -pinène + sabinène	RE10
Remise à jour α -pinène + 3 monoterpènes	RE11
Remise à jour α -pinène + sabinène + isoprène	RE12

Dundenheim (48,45 ; 7,82 ; 146 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	23,613	0,78	38,051	729
RE02	23,885	0,79	38,19	729
RE03	22,715	0,78	37,713	729
RE04	22,916	0,78	37,792	729
RE05	19,508	0,78	35,758	729
RE06	23,525	0,78	38,096	729
RE07	22,019	0,78	37,353	729
RE08	23,032	0,78	37,998	729
RE09	22,711	0,78	37,705	729
RE10	22,782	0,78	37,78	729
RE11	22,766	0,78	37,778	729
RE12	23,518	0,78	38,137	729
Aschbach (48,73 ; 7,98 ; 152 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	16,57	0,8	30,835	729
RE02	16,755	0,8	30,895	729
RE03	16,18	0,79	30,722	729
RE04	16,352	0,79	30,749	729
RE05	13,153	0,8	28,844	729
RE06	16,903	0,8	30,994	729
RE07	15,578	0,79	30,46	729
RE08	16,588	0,79	31,054	729

RE09	16,099	0,79	30,717	729
RE10	16,317	0,79	30,846	729
RE11	16,287	0,79	30,842	729
RE12	16,98	0,79	31,123	729
Walbourg (48,88 ; 7,78 ; 152 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	29,94	0,79	38,915	729
RE02	30,124	0,79	39,03	729
RE03	29,597	0,79	38,701	729
RE04	29,791	0,79	38,816	729
RE05	26,389	0,79	36,137	729
RE06	30,49	0,79	39,279	729
RE07	29,014	0,79	38,288	729
RE08	30,05	0,79	39,093	729
RE09	29,586	0,79	38,7	729
RE10	29,804	0,79	38,865	729
RE11	29,791	0,79	38,869	729
RE12	30,615	0,79	39,397	729
Neuhaeusel (48,82 ; 8,08 ; 114 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	25,035	0,78	38,145	729
RE02	25,314	0,78	38,291	729
RE03	24,419	0,78	37,885	729
RE04	24,573	0,78	37,959	729
RE05	21,082	0,78	35,659	729
RE06	25,298	0,78	38,319	729
RE07	23,714	0,78	37,544	729
RE08	24,732	0,78	38,252	729
RE09	24,35	0,78	37,925	729
RE10	24,453	0,78	38,007	729
RE11	24,436	0,78	37,998	729
RE12	25,297	0,78	38,418	729
Herrlisheim (48,73 ; 7,9 ; 125 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	19,395	0,82	34,528	729
RE02	19,646	0,82	34,683	729
RE03	18,822	0,81	34,277	729
RE04	19,023	0,82	34,38	729
RE05	16,059	0,82	32,344	729
RE06	19,589	0,82	34,707	729
RE07	18,272	0,81	33,933	729
RE08	19,138	0,81	34,589	729
RE09	18,777	0,81	34,258	729
RE10	18,919	0,81	34,377	729

RE11	18,871	0,81	34,347	729
RE12	19,6	0,82	34,763	729
Mutzenhouse (48,73 ; 7,58 ; 242 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	17,806	0,77	32,248	729
RE02	17,98	0,78	32,315	729
RE03	17,283	0,77	32,06	729
RE04	17,519	0,77	32,16	729
RE05	14,48	0,77	30,394	729
RE06	17,967	0,77	32,322	729
RE07	16,814	0,77	31,913	729
RE08	17,771	0,77	32,416	729
RE09	17,274	0,77	32,146	729
RE10	17,543	0,77	32,239	729
RE11	17,514	0,77	32,240	729
RE12	18,098	0,77	32,439	729
Griesheim-près-Molsheim (48,5 ; 7,53 ; 174 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	24,942	0,72	37,859	729
RE02	25,144	0,72	37,954	729
RE03	24,27	0,72	37,582	729
RE04	24,385	0,72	37,657	729
RE05	21,304	0,72	35,629	729
RE06	24,843	0,72	37,858	729
RE07	23,651	0,71	37,281	729
RE08	24,579	0,72	37,875	729
RE09	24,178	0,72	37,598	729
RE10	24,408	0,72	37,711	729
RE11	24,361	0,72	37,701	729
RE12	24,971	0,72	37,958	729
Zellwiller (48,4 ; 7,5 ; 156 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	35,405	0,67	48,936	729
RE02	35,601	0,67	49,082	729
RE03	34,964	0,67	48,599	729
RE04	35,169	0,67	48,773	729
RE05	32,058	0,66	46,315	729
RE06	36,209	0,68	49,335	729
RE07	34,469	0,66	48,293	729
RE08	35,361	0,67	48,986	729
RE09	34,938	0,67	48,647	729
RE10	35,171	0,67	48,796	729
RE11	35,161	0,67	48,804	729
RE12	36,31	0,68	49,424	729

Gerstheim (48,38 ; 7,72 ; 151 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	24,22	0,78	37,28	729
RE02	24,472	0,78	37,429	729
RE03	23,529	0,78	36,955	729
RE04	23,683	0,78	37,04	729
RE05	20,537	0,78	34,891	729
RE06	24,21	0,78	37,325	729
RE07	22,963	0,78	36,595	729
RE08	23,829	0,78	37,236	729
RE09	23,457	0,78	36,932	729
RE10	23,615	0,78	37,044	729
RE11	23,593	0,78	37,028	729
RE12	24,252	0,78	37,388	729
Rossfeld (48,33 ; 7,62)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	17,567	0,78	33,654	729
RE02	17,788	0,78	33,724	729
RE03	16,851	0,77	33,511	729
RE04	17,039	0,78	33,563	729
RE05	14,013	0,77	32,129	729
RE06	17,515	0,78	33,706	729
RE07	16,329	0,77	33,309	729
RE08	17,205	0,77	33,749	729
RE09	16,806	0,77	33,521	729
RE10	17,007	0,77	33,591	729
RE11	16,980	0,77	33,786	729
RE12	17,59	0,78	33,764	729
Bindenheim (48,28 ; 7,6 ; 166 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	21,439	0,78	35,142	729
RE02	21,658	0,78	35,225	729
RE03	20,663	0,77	34,899	729
RE04	20,86	0,78	34,968	729
RE05	17,784	0,77	33,199	729
RE06	21,312	0,78	35,136	729
RE07	20,135	0,77	34,638	729
RE08	21,033	0,77	35,166	729
RE09	20,646	0,77	34,914	729
RE10	20,834	0,77	34,992	729
RE11	20,811	0,77	34,994	729
RE12	21,393	0,78	35,2	729

Strasbourg Ouest (48,61 ; 7,71 ; 148 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	20,545	0,76	35,275	729
RE02	20,866	0,76	35,51	729
RE03	19,75	0,76	34,797	729
RE04	20,035	0,76	34,996	729
RE05	16,698	0,76	32,755	729
RE06	20,769	0,76	35,496	729
RE07	19,189	0,75	34,511	729
RE08	20,143	0,76	35,146	729
RE09	19,85	0,76	34,894	729
RE10	19,905	0,76	34,939	729
RE11	19,896	0,76	34,917	729
RE12	20,751	0,76	35,499	729
Nord Est de l'Alsace (48,92 ; 8,16 ; 114 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	26,605	0,78	38,404	729
RE02	26,861	0,78	38,611	729
RE03	26,042	0,78	37,993	729
RE04	26,198	0,78	38,096	729
RE05	22,727	0,78	35,245	729
RE06	26,861	0,78	38,591	729
RE07	25,394	0,78	37,524	729
RE08	26,399	0,78	38,387	729
RE09	26	0,78	38,013	729
RE10	26,102	0,78	38,104	729
RE11	26,074	0,78	38,074	729
RE12	26,891	0,78	38,675	729
Vosges moyennes (48,49 ; 7,13 ; 770 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	21,12	0,87	26,742	729
RE02	21,143	0,87	26,785	729
RE03	20,559	0,87	26,27	729
RE04	20,661	0,87	26,363	729
RE05	17,892	0,87	23,86	729
RE06	20,733	0,87	26,396	729
RE07	20,032	0,87	25,862	729
RE08	21,093	0,87	26,801	729
RE09	20,507	0,87	26,28	729
RE10	20,928	0,87	26,64	729
RE11	20,899	0,87	26,599	729
RE12	21,069	0,87	26,733	729

Trois frontières (47,59 ; 5,57 ; 247 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	16,942	0,78	34,346	729
RE02	17,002	0,78	34,338	729
RE03	16,648	0,78	34,309	729
RE04	16,722	0,78	34,295	729
RE05	14,706	0,78	33,067	729
RE06	16,793	0,78	34,345	729
RE07	16,233	0,78	34,044	729
RE08	16,995	0,78	34,526	729
RE09	16,595	0,78	34,276	729
RE10	16,814	0,78	34,369	729
RE11	16,786	0,78	34,361	729
RE12	16,936	0,78	34,443	729
Vosges du Nord (48,86 ; 7,32 ; 366 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	16,665	0,8	28,126	729
RE02	16,821	0,8	28,255	729
RE03	15,893	0,8	27,675	729
RE04	16,235	0,8	27,931	729
RE05	13,025	0,8	25,776	729
RE06	16,628	0,8	28,165	729
RE07	15,501	0,8	27,551	729
RE08	16,513	0,8	28,208	729
RE09	16,105	0,8	27,935	729
RE10	16,28	0,8	28,019	729
RE11	16,322	0,8	28,016	729
RE12	16,787	0,8	28,321	729
Colmar Est (48,08 ; 7,36 ; 188 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	21,893	0,75	34,891	729
RE02	22,052	0,76	34,973	729
RE03	21,176	0,75	34,651	729
RE04	21,35	0,75	34,754	729
RE05	18,419	0,75	33,048	729
RE06	21,632	0,75	34,876	729
RE07	20,656	0,75	34,444	729
RE08	21,614	0,75	34,958	729
RE09	21,126	0,75	34,665	729
RE10	21,418	0,75	34,801	729
RE11	21,373	0,75	34,776	729
RE12	21,795	0,75	34,966	729

Hautes Vosges (48,21 ; 7,20 ; 1107 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	5,875	0,88	19,525	729
RE02	5,891	0,88	19,533	729
RE03	5,328	0,87	19,514	729
RE04	5,402	0,87	19,529	729
RE05	2,695	0,87	19,129	729
RE06	5,439	0,87	19,508	729
RE07	4,843	0,87	19,514	729
RE08	5,798	0,87	19,66	729
RE09	5,314	0,87	19,568	729
RE10	5,633	0,87	19,599	729
RE11	5,613	0,87	19,588	729
RE12	5,737	0,87	19,583	729
Colmar Sud (48,06; 7,33 ; 200m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	19,311	0,75	34,775	729
RE02	19,465	0,75	34,813	729
RE03	18,578	0,74	34,59	729
RE04	18,733	0,74	34,678	729
RE05	15,746	0,74	33,254	729
RE06	19,02	0,74	34,734	729
RE07	18,035	0,74	34,481	729
RE08	19,006	0,74	34,873	729
RE09	18,552	0,74	34,655	729
RE10	18,809	0,74	34,734	729
RE11	18,788	0,74	34,731	729
RE12	19,187	0,74	34,811	729
Strasbourg centre (48,58 ; 7,75 ; 140 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	12,308	0,73	33,48	729
RE02	12,65	0,73	33,662	729
RE03	11,501	0,73	33,278	729
RE04	11,8	0,73	33,419	729
RE05	8,565	0,72	32,303	729
RE06	12,533	0,73	33,719	729
RE07	10,971	0,73	33,173	729
RE08	11,865	0,73	33,5	729
RE09	11,543	0,73	33,305	729
RE10	11,634	0,73	33,379	729
RE11	11,597	0,73	33,337	729
RE12	12,484	0,73	33,714	729

Strasbourg Nord (48,61 ; 7,78 ; 136 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	9,255	0,77	31,669	729
RE02	9,581	0,77	31,781	729
RE03	8,448	0,77	31,603	729
RE04	8,686	0,77	31,654	729
RE05	5,391	0,76	30,822	729
RE06	9,386	0,77	31,821	729
RE07	7,873	0,76	31,511	729
RE08	8,79	0,76	31,78	729
RE09	8,398	0,76	31,582	729
RE10	8,557	0,77	31,662	729
RE11	8,504	0,77	31,625	729
RE12	9,377	0,77	31,85	729
Mulhouse Est (47,72 ; 7,34 ; 330 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	2,988	0,74	27,788	729
RE02	3,177	0,74	27,777	729
RE03	2,321	0,74	28,014	729
RE04	2,559	0,74	27,966	729
RE05	-0,263	0,73	27,948	729
RE06	2,734	0,74	28,006	729
RE07	1,891	0,74	27,992	729
RE08	2,827	0,74	28,074	729
RE09	2,351	0,74	27,92	729
RE10	2,599	0,74	28,016	729
RE11	2,551	0,74	28,003	729
RE12	2,873	0,74	28,052	729
Mulhouse Sud (47,74 ; 7,31 ; 250 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	11,762	0,78	29,738	729
RE02	11,931	0,78	29,729	729
RE03	11,102	0,77	29,819	729
RE04	11,316	0,78	29,789	729
RE05	8,512	0,77	29,047	729
RE06	11,498	0,78	29,855	729
RE07	10,669	0,77	29,683	729
RE08	11,598	0,78	29,942	729
RE09	11,124	0,77	29,757	729
RE10	11,376	0,78	29,827	729
RE11	11,331	0,78	29,829	729
RE12	11,653	0,78	29,902	729

Strasbourg Est (48,57 ; 7,77 ; 139 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	9,539	0,74	31,784	729
RE02	9,861	0,74	31,916	729
RE03	8,807	0,74	31,694	729
RE04	9,069	0,74	31,771	729
RE05	5,917	0,73	30,813	729
RE06	9,738	0,74	31,995	729
RE07	8,27	0,73	31,558	729
RE08	9,149	0,74	31,863	729
RE09	8,747	0,74	31,635	729
RE10	8,919	0,74	31,748	729
RE11	8,866	0,74	31,701	729
RE12	9,708	0,74	31,997	729
Strasbourg Centre (48,58 ; 7,74 ; 139 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	15,952	0,76	34,33	729
RE02	16,301	0,76	34,559	729
RE03	15,127	0,75	33,972	729
RE04	15,436	0,75	34,159	729
RE05	12,216	0,75	32,58	729
RE06	16,191	0,75	34,589	729
RE07	14,615	0,75	33,79	729
RE08	15,498	0,75	34,25	729
RE09	15,217	0,75	34,028	729
RE10	15,271	0,75	34,097	729
RE11	15,241	0,75	34,054	729
RE12	16,14	0,75	34,576	729
Strasbourg Sud (48,5 ; 27,68 ; 135m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	18,173	0,78	34,481	729
RE02	18,45	0,78	34,606	729
RE03	17,419	0,78	34,3	729
RE04	17,66	0,78	34,387	729
RE05	14,523	0,78	32,787	729
RE06	18,242	0,78	34,604	729
RE07	16,888	0,78	34,119	729
RE08	17,801	0,78	34,571	729
RE09	17,413	0,78	34,34	729
RE10	17,58	0,78	34,399	729
RE11	17,553	0,78	34,395	729
RE12	18,279	0,78	34,653	729

Statistiques sur un mois pour les concentrations d'ozone supérieures à $120 \mu\text{g.m}^{-3}$

Code chimique initial		
	Inventaire forestier initial	Inventaire forestier ASPA
Inventaire T.E. initial	RE01	RE03
Inventaire T.E. France	RE02	RE04
		RE05 Nouveaux algorithmes

Inventaire forestier ASPA - Inventaire TE France	
	Code chimique
Remise à jour isoprène	RE06
Remise à jour α -pinène	RE07
Remise à jour α -pinène + β -pinène	RE08
Remise à jour α -pinène + limonène	RE09
Remise à jour α -pinène + sabinène	RE10
Remise à jour α -pinène + 3 monoterpènes	RE11
Remise à jour α -pinène + sabinène + isoprène	RE12

Aschbach (48,73 ; 7,98 ; 152 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	-4,795	0,52	19,531	110
RE02	-4,356	0,52	19,402	110
RE03	-5,963	0,51	20,007	110
RE04	-5,586	0,51	19,815	110
RE05	-10,928	0,53	20,956	110
RE06	-4,843	0,51	19,535	110
RE07	-7,379	0,50	20,722	110
RE08	-5,164	0,50	20,177	110
RE09	-6,387	0,50	20,372	110
RE10	-5,453	0,50	20,086	110
RE11	-5,720	0,50	20,112	110
RE12	-4,489	0,51	19,531	110
Walbourg (48,88 ; 7,78 ; 152 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	8,115	0,35	22,869	59
RE02	8,516	0,35	23,046	59
RE03	7,342	0,33	23,011	59
RE04	7,657	0,34	23,014	59
RE05	1,568	0,36	19,953	59
RE06	8,584	0,34	23,298	59
RE07	6,026	0,32	22,673	59

RE08	8,278	0,33	23,557	59
RE09	7,000	0,32	22,974	59
RE10	8,033	0,33	23,342	59
RE11	7,744	0,33	23,145	59
RE12	9,184	0,35	22,869	59
Neuhaeusel (48,82 ; 8,08 ; 114 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	0,379	0,56	19,407	97
RE02	0,954	0,56	19,473	97
RE03	-1,291	0,55	19,399	97
RE04	-0,963	0,55	19,367	97
RE05	-6,671	0,57	19,261	97
RE06	0,123	0,56	19,234	97
RE07	-2,677	0,54	19,721	97
RE08	-0,634	0,54	19,841	97
RE09	-1,679	0,54	19,646	97
RE10	-0,953	0,55	19,663	97
RE11	-1,195	0,54	19,569	97
RE12	0,363	0,55	19,476	97
Herrlisheim (48,73 ; 7,9 ; 125 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	0,190	0,68	20,053	90
RE02	0,736	0,68	20,213	90
RE03	-1,625	0,67	20,200	90
RE04	-1,118	0,67	20,180	90
RE05	-6,678	0,69	20,063	90
RE06	-0,277	0,68	20,072	90
RE07	-2,591	0,67	20,223	90
RE08	-0,722	0,67	20,496	90
RE09	-1,713	0,67	20,192	90
RE10	-0,973	0,67	20,346	90
RE11	-1,275	0,67	20,213	90
RE12	0,090	0,67	20,053	90
Mutzenhouse (48,73 ; 7,58 ; 242 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	-5,909	0,53	19,244	96
RE02	-5,530	0,54	19,188	96
RE03	-7,253	0,53	19,739	96
RE04	-6,785	0,53	19,533	96
RE05	-11,372	0,54	21,108	96
RE06	-6,133	0,53	19,257	96
RE07	-8,254	0,53	20,193	96
RE08	-6,249	0,53	19,579	96
RE09	-7,456	0,53	19,903	96

RE10	-6,524	0,53	19,565	96
RE11	-7,364	0,53	19,586	96
RE12	-5,700	0,53	19,205	96
Griesheim-près-Molsheim (48,5 ; 7,53 ; 174 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	-6,904	0,56	18,660	78
RE02	-6,468	0,56	18,660	78
RE03	-8,827	0,54	19,530	78
RE04	-8,626	0,55	19,408	78
RE05	-13,583	0,55	21,307	78
RE06	-7,863	0,55	19,126	78
RE07	-9,873	0,54	20,082	78
RE08	-8,173	0,55	19,359	78
RE09	-9,105	0,55	19,680	78
RE10	-8,288	0,55	19,259	78
RE11	-8,538	0,55	19,294	78
RE12	-7,336	0,55	18,915	78
Zellwiller (48,4 ; 7,5 ; 156 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	-1,035	0,55	15,924	65
RE02	-0,696	0,55	16,095	65
RE03	-2,077	0,54	16,141	65
RE04	-1,734	0,54	16,203	65
RE05	-7,173	0,53	17,000	65
RE06	0,366	0,54	15,855	65
RE07	-3,058	0,55	16,349	65
RE08	-1,255	0,55	16,315	65
RE09	-2,287	0,55	16,274	65
RE10	-1,416	0,55	16,238	65
RE11	-1,626	0,55	16,134	65
RE12	0,861	0,55	15,949	65
Bindenheim (48,28 ; 7,6 ; 166 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	-7,642	0,56	18,528	102
RE02	-7,220	0,56	18,378	102
RE03	-9,504	0,55	19,514	102
RE04	-9,136	0,55	19,261	102
RE05	-13,954	0,56	21,488	102
RE06	-8,466	0,56	18,853	102
RE07	-10,353	0,54	19,988	102
RE08	-8,777	0,55	19,324	102
RE09	-9,617	0,55	19,593	102
RE10	-8,899	0,55	19,258	102
RE11	-9,115	0,55	19,292	102

RE12	-8,040	0,56	18,744	102
Nord Est de l'Alsace (48,92 ; 8,16 ; 114 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	7,008	0,57	19,314	82
RE02	7,510	0,58	19,492	82
RE03	5,465	0,55	18,908	82
RE04	5,796	0,56	18,905	82
RE05	-0,065	0,56	17,018	82
RE06	6,633	0,56	19,142	82
RE07	4,145	0,53	18,868	82
RE08	6,278	0,54	19,613	82
RE09	5,124	0,53	19,188	82
RE10	5,921	0,54	19,341	82
RE11	5,637	0,54	19,201	82
RE12	6,998	0,55	19,314	82
Vosges du Nord (48,86 ; 7,32 ; 366 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	-1,149	0,44	18,572	84
RE02	-0,933	0,44	18,580	84
RE03	-2,958	0,43	18,473	84
RE04	-2,481	0,43	18,442	84
RE05	-7,846	0,43	18,846	84
RE06	-2,094	0,43	18,394	84
RE07	-3,592	0,43	18,668	84
RE08	-1,595	0,43	18,765	84
RE09	-2,752	0,43	18,553	84
RE10	-1,937	0,43	18,647	84
RE11	-1,997	0,43	18,551	84
RE12	-1,392	0,43	18,569	84
Colmar Est (48,08 ; 7,36 ; 188 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	-5,894	0,54	19,244	80
RE02	-5,533	0,54	19,251	80
RE03	-7,725	0,53	19,927	80
RE04	-7,300	0,53	19,903	80
RE05	-11,973	0,54	21,516	80
RE06	-6,809	0,53	19,726	80
RE07	-8,536	0,53	20,226	80
RE08	-6,823	0,53	19,742	80
RE09	-7,816	0,53	19,921	80
RE10	-6,979	0,54	19,712	80
RE11	-7,238	0,54	19,684	80
RE12	-6,296	0,54	19,244	80

Colmar Sud (48,06; 7,33 ; 200m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	-13,150	0,48	23,631	116
RE02	-12,852	0,49	23,464	116
RE03	-14,807	0,47	24,680	116
RE04	-14,531	0,48	24,501	116
RE05	-19,148	0,48	27,192	116
RE06	-13,971	0,47	24,165	116
RE07	-15,785	0,47	25,251	116
RE08	-14,124	0,47	24,317	116
RE09	-15,005	0,47	24,738	116
RE10	-14,289	0,48	24,354	116
RE11	-14,474	0,48	24,402	116
RE12	-13,555	0,48	23,882	116
Strasbourg Nord (48,61 ; 7,78 ; 136 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	-11,091	0,32	33,064	115
RE02	-10,377	0,32	33,068	115
RE03	-13,400	0,31	33,779	115
RE04	-12,846	0,31	33,586	115
RE05	-18,666	0,32	35,249	115
RE06	-11,504	0,31	33,317	115
RE07	-14,485	0,32	33,867	115
RE08	-12,645	0,32	33,445	115
RE09	-13,659	0,32	33,535	115
RE10	-12,880	0,32	33,431	115
RE11	-13,180	0,32	33,362	115
RE12	-11,330	0,32	33,112	115
Mulhouse Est (47,72 ; 7,34 ; 330 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	-13,916	0,38	32,863	136
RE02	-13,419	0,38	32,754	136
RE03	-15,549	0,37	33,769	136
RE04	-14,915	0,38	33,537	136
RE05	-19,340	0,39	35,175	136
RE06	-14,720	0,38	33,421	136
RE07	-16,059	0,37	33,915	136
RE08	-14,520	0,37	33,543	136
RE09	-15,412	0,37	33,551	136
RE10	-14,797	0,38	33,579	136
RE11	-14,993	0,37	33,550	136
RE12	-14,415	0,38	32,863	136

Mulhouse Sud (47,74 ; 7,31 ; 250 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	-14,259	0,41	26,774	116
RE02	-13,778	0,41	26,620	116
RE03	-15,839	0,40	27,831	116
RE04	-15,248	0,41	27,529	116
RE05	-19,536	0,42	29,635	116
RE06	-15,028	0,41	27,404	116
RE07	-16,401	0,40	28,164	116
RE08	-14,801	0,40	27,427	116
RE09	-15,777	0,40	27,770	116
RE10	-15,039	0,41	27,454	116
RE11	-15,271	0,40	27,498	116
RE12	-14,621	0,41	27,202	116
Strasbourg Est (48,57 ; 7,77 ; 139 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	-6,968	0,32	31,662	83
RE02	-6,205	0,32	31,781	83
RE03	-9,279	0,30	32,330	83
RE04	-8,554	0,31	32,177	83
RE05	-14,262	0,31	33,074	83
RE06	-7,226	0,31	32,134	83
RE07	-10,196	0,31	32,165	83
RE08	-8,356	0,31	31,994	83
RE09	-9,459	0,31	31,928	83
RE10	-8,607	0,31	31,922	83
RE11	-8,916	0,31	31,736	83
RE12	-7,064	0,32	31,830	83
Strasbourg Centre (48,58 ; 7,74 ; 139 m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	-0,755	0,30	32,745	86
RE02	0,047	0,30	32,999	86
RE03	-3,340	0,29	32,536	86
RE04	-2,500	0,29	32,605	86
RE05	-8,518	0,30	32,440	86
RE06	-0,960	0,29	32,825	86
RE07	-4,108	0,29	32,414	86
RE08	-2,372	0,30	32,623	86
RE09	-3,100	0,30	32,284	86
RE10	-2,637	0,30	32,503	86
RE11	-2,867	0,30	32,332	86
RE12	-0,900	0,29	32,745	86

Strasbourg Sud (48,5 ; 27,68 ; 135m)				
Type	Biais	Corrélation	Rms	Nombre
RE01	-8,686	0,33	24,812	106
RE02	-8,127	0,34	24,776	106
RE03	-10,767	0,32	25,658	106
RE04	-10,207	0,32	25,439	106
RE05	-15,389	0,33	27,283	106
RE06	-9,270	0,32	25,111	106
RE07	-11,575	0,33	25,935	106
RE08	-9,826	0,33	25,439	106
RE09	-10,801	0,33	25,583	106
RE10	-10,040	0,33	25,406	106
RE11	-10,267	0,33	25,379	106
RE12	-8,901	0,33	25,017	106

Maxima journaliers d'ozone : Statistiques sur trois mois de simulation

	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
glob	a	-5,285	0,75	22,17	14,1	-1	19,3	117,3	122,6	2016
	b	-6,07	0,75	22,471	14,2	-1,6	19,4	116,6	122,6	2016
	c	-5,293	0,75	22,247	14,1	-1	19,4	117,3	122,6	2016
	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
SR02	a	0,377	0,83	17,261	12	2,9	17,7	124,9	124,5	92
	b	-0,428	0,83	17,274	12	2,2	17,6	124,1	124,5	92
	c	0,741	0,84	17,154	12	3,2	17,8	125,3	124,5	92
	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
SR03	a	-2,188	0,71	18,711	13,1	0,5	16,8	115,4	117,6	92
	b	-2,799	0,71	18,833	13,1	0	16,8	114,8	117,6	92
	c	-2,431	0,71	18,751	13	0,4	16,9	115,2	117,6	92
	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
SR04	a	-12,202	0,75	25,104	16,6	-5,8	23	115,5	127,7	84
	b	-12,786	0,74	25,58	17	-6,2	23,2	114,9	127,7	84
	c	-12,375	0,74	25,384	16,9	-5,9	23,2	115,3	127,7	84
	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
SR05	a	-4,807	0,82	16,888	9,5	-2,4	12,4	118	122,8	92
	b	-5,519	0,82	17,246	9,7	-2,9	12,6	117,3	122,8	92
	c	-4,829	0,83	16,807	9,5	-2,3	12,4	117,9	122,8	92
	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
SR06	a	-1,312	0,82	19,314	14	3	21,9	117,6	118,9	92
	b	-2,217	0,81	19,692	14,2	2,3	21,9	116,7	118,9	92
	c	-1,513	0,82	19,515	14,2	2,9	22	117,4	118,9	92
	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
SR07	a	-13,929	0,81	23,479	13	-8,4	16,1	114,5	128,4	92
	b	-14,548	0,81	24,026	13,3	-8,9	16,4	113,9	128,4	92
	c	-14,177	0,81	23,765	13,2	-8,6	16,3	114,3	128,4	92
	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
SR08	a	-12,079	0,83	24,881	14,3	-5,6	19	117,9	130	92
	b	-12,99	0,83	25,649	14,7	-6,2	19,3	117	130	92
	c	-12,275	0,83	25,149	14,5	-5,7	19,2	117,7	130	92

	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
SR09	a	-2,533	0,83	20,423	14,3	1,3	19,4	120,2	122,7	92
	b	-3,606	0,82	20,641	14,4	0,5	19,4	119,1	122,7	92
	c	-2,342	0,83	20,326	14,3	1,5	19,5	120,4	122,7	92
	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
SR10	a	-9,916	0,8	24,971	15,2	-4,2	19,7	121,3	131,2	92
	b	-11,111	0,8	25,583	15,5	-5,1	19,9	120,1	131,2	92
	c	-9,864	0,8	24,935	15,1	-4,1	19,8	121,3	131,2	92
	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
SR11	RE89	-12,746	0,75	24,647	14,1	-7,3	17,1	118,7	130,9	92
	RE45	-12,912	0,75	25,165	14,4	-7,8	17,3	118	130,9	92
	RE86	-12,513	0,75	24,922	14,2	-7,4	17,2	118,4	130,9	92
	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
SR12	a	-12,687	0,78	26,368	14,7	-6,3	18,5	116,3	129	92
	b	-13,686	0,77	26,878	15	-6,8	18,7	115,6	129	92
	c	-12,909	0,78	26,598	14,9	-6,5	18,7	116,1	129	92
	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
SR13	a	-2,62	0,81	20,484	14,8	1,2	20,5	117,7	120,3	92
	b	-3,572	0,81	20,702	14,9	0,5	20,4	116,7	120,3	92
	c	-2,384	0,81	20,447	14,8	1,4	20,6	117,9	120,3	92
	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
SR15	a	-6,596	0,81	21,357	14,6	-1,5	21,6	119,7	126,3	92
	b	-7,531	0,81	21,793	14,9	-2,2	21,7	118,8	126,3	92
	c	-6,547	0,81	21,394	14,7	-1,4	21,8	119,8	126,3	92
	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
SR26	a	-10,85	0,75	21,872	12	-6,5	14,9	111,2	122,1	92
	b	-11,299	0,75	22,23	12,2	-6,9	15,1	110,8	122,1	92
	c	-10,957	0,75	22,042	12,1	-6,6	15	111,1	122,1	92
	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
SR27	a	-13,088	0,81	23,181	13,8	-7,7	16,9	115,7	128,8	92
	b	-13,829	0,81	23,756	14	-8,2	17,2	114,9	128,8	92
	c	-13,26	0,81	23,339	13,8	-7,7	17	115,5	128,8	92

	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
SR28	a	-5,423	0,78	19,736	13,8	-1	19,8	114,5	120	92
	b	-6,498	0,77	20,398	14	-1,9	20,1	113,5	120	92
	c	-5,924	0,77	20,09	14	-1,4	20	114	120	92
	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
SR29	a	-10,873	0,78	26,112	15,4	-4,5	19,5	115,1	126	92
	b	-11,838	0,77	26,884	15,6	-5,2	19,8	114,1	126	92
	c	-11,15	0,78	26,38	15,4	-4,6	19,6	114,8	126	92
	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
SR30	a	-4,412	0,77	22,679	14,3	-0,3	21,2	124,3	128,8	92
	b	-5,442	0,77	22,833	14,4	-1,1	21,2	123,3	128,8	92
	c	-4,254	0,77	22,506	14,2	-0,2	21,3	124,5	128,8	92
	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
SR31	a	3,629	0,82	18,431	13,8	5,5	19,5	120,4	116,8	92
	b	2,566	0,82	18,135	13,8	4,6	19,2	119,4	116,8	92
	c	3,812	0,82	18,358	13,8	5,7	19,6	120,6	116,8	92
	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
SR32	a	-0,456	0,81	18,075	11,2	2,3	16,7	114,5	115	92
	b	-0,736	0,81	18,173	11,2	2,1	16,7	114,2	115	92
	c	0,454	0,81	18,098	11,4	3,2	17,2	115,4	115	92
	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
SR34	a	10,485	0,75	19,668	16,7	12,2	21,5	115,7	105,2	92
	b	9,942	0,75	19,299	16,4	11,7	21,2	115,1	105,2	92
	c	10,963	0,75	19,75	16,9	12,7	21,9	116,1	105,2	92
	Type	Bias	Corr,	Rms	ErrorN	biaisN	rmsN	model	Meas,	Nsamp
SR35	a	2,023	0,78	13,843	10,9	3,6	14	112,1	110	92
	b	1,587	0,78	13,853	10,9	3,2	13,9	111,6	110	92
	c	1,855	0,78	13,845	10,9	3,5	14,1	111,9	110	92