

# INFLUENCES ANTHROPIQUES ET BIOGÉNIQUES SUR LA CAPACITÉ D'OXYDATION DE L'ATMOSPHÈRE

## RÉSUMÉ

La composition de la troposphère est fortement influencée par les émissions biogéniques et anthropiques de composés tels que les hydrocarbures, le monoxyde de carbone, et les oxydes d'azote. Les émissions d'hydrocarbures non méthaniques, en particulier, ont un impact important sur la capacité d'oxydation de l'atmosphère (qui détermine le destin et le temps de vie de nombreux polluants et gaz à effet de serre) et sur le bilan et la distribution de l'ozone troposphérique et des aérosols. Ces composés sont donc des acteurs cruciaux dans les problèmes liés à la qualité de l'air et aux changements de climat. La végétation représente de loin leur plus grande source à l'échelle globale. Les émissions foliaires incluent l'isoprène ( $C_5H_8$ ), les monoterpènes ( $C_{10}H_{16}$ ) et d'autres composés.

Tandis que la chimie de l'isoprène est relativement bien établie et que des mécanismes réalistes de leur oxydation atmosphérique sont inclus dans de nombreux modèles chimiques tridimensionnels, la dégradation des monoterpènes demeure encore spéculative. A cause de la faible volatilité de nombreux parmi leurs produits d'oxydation, les monoterpènes sont considérés comme d'importants précurseurs d'aérosols organiques dans l'atmosphère. De plus, l'acétone, un produit d'oxydation reconnu de plusieurs monoterpènes, est une source importante de radicaux au voisinage de la tropopause, et influence conséquemment le bilan de l'ozone et des radicaux OH. En raison des basses températures et des faibles pressions qui prévalent dans cette région, cependant, l'influence précise de l'acétone et d'autres composés organiques oxygénés est incertaine, étant donnée la possibilité de comportements inattendus de certaines réactions-clefs dans les conditions typiques de la tropopause. Dans ce projet, l'impact sur la formation d'oxydants et d'aérosols des réactions des monoterpènes et d'autres composés organiques a fait l'objet d'études expérimentales, théoriques et de modélisation.

Des techniques expérimentales développées à Leuven (C.V.) au cours d'un projet précédent (dans le programme PADD 1) ont été étendues et raffinées à

Leuven (C.V.) et à Bruxelles (E.A.) , pour étudier la réaction de monoterpènes importants ( $\alpha$ - et  $\beta$ -pinene,  $\Delta^3$ -carène et limonène) avec le radical hydroxyle (OH) en présence d'oxygène (20%) et sous des pressions de 50-100 Torr (à Leuven) et 2-200 Torr (à Bruxelles). Ces réactions ont été étudiées dans des réacteurs à écoulement rapide équipés de décharges micro-ondes en guise de source propre de radical OH. Un défi majeur dans la clarification du rôle des terpènes est l'identification et la quantification des composés semi volatils formés comme produits d'oxydation.

Dans l'étude conduite à Leuven (C.V.), ces produits ont été collectés sur un piège d'azote liquide et « dérivatisés » avant analyse. Les produits de réaction sont identifiés et quantifiés à l'aide de deux techniques complémentaires, HPLC-MS et HPLC-DAD. Des techniques nouvelles d'ionisation ont été explorées (pour le HPLC-MS) et des méthodes analytiques appropriées ont été développées. Les produits suivants sont détectés dans la réaction de  $\beta$ -pinene avec OH : formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone, trans-3-hydroxynopinone, nopinone, périllaldéhyde et myrtanal, parmi lesquels le formaldéhyde et nopinone sont les plus importants. Caronaldéhyde est identifié comme étant le plus important produit de réaction dans la réaction de  $\Delta^3$ -carène avec OH, avec le formaldéhyde et l'acétone. En ce qui concerne le limonène, endolim est identifié comme produit dominant avec 4-AMCH, formaldéhyde et acétone. Les rendements relatifs ont été déterminés dans des conditions expérimentales diverses. L'impact sur les rendements de variations dans le temps de réaction, la pression, la concentration d'oxyde nitrique, la concentration initiale d'hydrogène et le rapport de concentrations OH/terpène ont été déterminés. Finalement, une étude cinétique de la réaction de  $\alpha$ -pinene avec OH a été réalisée. Elle suggère qu'un grand nombre de produits polyfonctionnels (tels que des hydroxy hydroperoxides) n'ont pu être détectés, alors qu'ils pourraient représenter environ la moitié du total. Ce problème devrait être résolu dans les études futures à l'aide de notre technique nouvellement développée HPLC-MS<sup>n</sup>, couplée à une source d'ionisation appropriée (ESI out APCI).

Dans l'étude conduite à Bruxelles (E.A.), le réactant organique et ses produits sont conduits dans un spectromètre de masse à ionisation chimique (CIMS) où ils réagissent avec des ions (par exemple,  $H_3O^+$ ,  $NO^+$ ,  $CH_3O^-$  or  $SF_6^-$ ). Ces réactions ion/molécule résultent dans la formation d'ions spécifiques qui sont les empreintes digitales des molécules que l'on veut détecter. Un réacteur à

écoulement rapide à basse pression a été utilisé dans une première étape du projet. Il a été remplacé dans la suite par un réacteur à écoulement turbulent à haute pression. Celui-ci combine l'avantage d'un mélange efficient avec la possibilité d'effectuer des expériences à des pressions plus élevées (200 Torr). Puisqu'une quantification absolue et précise à l'aide de CIMS requiert la connaissance des constantes de réaction et des distributions de produits des réactions ion/molécule, ces paramètres ont été mesurés dans un instrument SIFT (Selected Ion Flow Tube), et confirmés par des calculs théoriques en collaboration avec Leuven (J.P.). La caractérisation des réactions ion/molécule pour les monoterpènes, pour leurs produits de réaction et pour un grand nombre d'autres composés organiques oxygénés a constitué une grande fraction du travail dans ce projet. Les rendements absolus des principaux produits d'oxydation (acétone, formaldéhyde, pinonaldehyde et nopinone) dans les réactions de  $\alpha$ -pinène (à 2 et 50 Torr) et  $\beta$ -pinène (à 200 Torr) avec OH ont été déterminés dans des conditions diverses.

Une étude théorique et mécanistique détaillée de l'oxydation de  $\alpha$ -pinène, pinonaldehyde et  $\beta$ -pinène a été réalisée à Leuven (J.P.). Sur des bases théoriques objectives, les réactions de nombreux radicaux oxy impliqués dans leurs mécanismes d'oxydation ont été prédites. Ce travail est basé sur des relations de structure-activité (SARs) – dont certaines ont été élaborées dans ce projet – et sur la théorie de densité fonctionnelle, en combinaison avec des théories statistiques. Grâce à ces études, des mécanismes détaillés d'oxydation de  $\alpha$ -pinène, pinonaldehyde et  $\beta$ -pinène par OH ont été construits. Ces mécanismes décrivent la chimie consécutive à tous les chemins possibles d'abstraction d'hydrogène et d'addition de OH. Ce travail nous a conduit à découvrir de nouveaux chemins de réaction qui étaient entièrement ignorés auparavant. Ces réactions de « fermeture de cycle » de radicaux oxy et peroxy n'ont jamais été observées en conditions de laboratoire. Elles sont néanmoins importantes, voire parfois cruciales, dans l'oxydation d'isoprène et de nombreux monoterpènes dans l'atmosphère réelle, en raison des concentrations plus basses des radicaux dans l'atmosphère, comparées à celles prévalant dans les expériences de laboratoire. Dans ces expériences, les réactions de fermeture de cycle sont généralement négligeables, en raison de l'existence d'autres réactions.

Les rendements totaux des produits obtenus en propageant les fractions de produits dans chaque étape du mécanisme sont en général en bon accord avec les valeurs expérimentales, à l'exception du rendement de formaldéhyde dans l'oxydation du pinonaldehyde, qui est environ un ordre de grandeur plus bas que la seule valeur expérimentale disponible (valeur élevée qui n'a jamais été confirmée). Une évaluation critique des quelques autres mécanismes existants a été réalisée, en particulier en ce qui concerne les étapes conduisant aux produits principaux. Les mêmes méthodes ont aussi été appliquées, dans une mesure plus limitée, à l'ozonolyse de  $\alpha$ -pinène.

Le mécanisme d'oxydation de  $\alpha$ -pinène décrit ci-dessus a été généralisé et introduit dans un modèle chimique « de boîte » (J.-F.M., J.P.). Nous avons estimé les constantes des réactions (photo-) chimiques impliquées dans ce mécanisme grâce à une revue de la littérature. L'impact des très nombreuses réactions de permutation des radicaux peroxy est pris en compte par l'inclusion des réactions de chaque radical avec des espèces qui représentent des classes de radicaux. Le mécanisme et le modèle ont été validés par la comparaison avec la série d'environ 40 expériences de photo-oxydation réalisée par Nozière *et al.* (1999). L'accord est bon pour toutes les espèces, sauf pour l'acétone en absence de NO. Ceci est une conséquence probable du traitement non explicite de la chimie consécutive à certaines réactions du mécanisme (fermeture de cycle, oxydation de produits primaires). Sur la base du mécanisme explicite (2000 réactions), un mécanisme réduit de seulement ~100 réactions a été réalisé. Il est conçu pour être utilisé dans des modèles tridimensionnels de chimie atmosphérique.

Nous avons développé un modèle de calcul du partitionnement entre les phases gazeuse et particulaire des produits de dégradation des monoterpènes (J.-F.M.). Il se base sur l'estimation des pressions de vapeur des composés organiques. Cette méthode a été ajustée grâce à un grand nombre de mesures de pression de vapeur. La performance de la méthode est comparable sinon meilleure que celle d'une méthode largement utilisée dans la communauté scientifique, UNIFAC. Puisque l'on peut supposer que l'acide pinique est présent principalement à l'état de dimère dans des conditions de laboratoire, nous suggérons que la pression de vapeur de son dimère est proche de la valeur de la pression de vapeur de l'acide pinique déduite des expériences. Nous avons utilisé des résultats publiés d'expériences d'ozonolyse pour tester le mécanisme

et le modèle de partitionnement. La concentration d'aérosols observée par un groupe est bien reproduite par le modèle, au contraire des rendements observés par un autre groupe à des températures plus élevées.

Nous avons déterminé les produits de la réaction élémentaire de acétone avec OH dans des réacteurs à écoulement par spectrométrie de masse à Leuven (J.P.) et par la technique CIMS à Bruxelles (E.A.). Des études récentes avaient indiqué que cette réaction procède pour ~50% par un mécanisme conduisant à l'acide acétique, ce qui pourrait avoir des implications importantes pour la chimie de la haute troposphère. Cependant, nos mesures directes du rendement d'acide acétique montrent de façon non équivoque que ce chemin de réaction est mineur (<5%) et que le chemin d'abstraction d'hydrogène est le seul chemin d'importance. Des calculs théoriques que nous avons réalisés (J.P.) confirment ce résultat, et expliquent la dépendance à la température du taux de réaction à basse température.

D'une manière similaire, nous avons démontré (J.P.) par des mesures directes que les réactions élémentaires d'acétaldéhyde et propionaldéhyde avec OH procèdent pour 90% par abstraction d'hydrogène et que, contrairement à ce qui avait été avancé par des études antérieures, ces réactions ne génèrent pas d'acides en quantités significatives. Cette évaluation est importante pour la quantification des sources de peroxyacylnitrates (PANs) dans l'atmosphère. Nous avons déterminé expérimentalement que la réaction élémentaire de OH avec l'acide acétique forme pour 65%  $\text{CH}_3 + \text{CO}_2$ , en accord avec nos calculs théoriques. De plus, nous avons confirmé la dépendance fortement négative à la température de la constante cinétique.

On suppose généralement que les composés carbonylés (aldéhydes et cétones) ne peuvent que photodissocier ou réagir avec OH en conditions atmosphériques. Dans ce projet, nous avons montré à l'aide de calculs théoriques avancés que leurs réactions avec les radicaux  $\text{HO}_2$  peuvent jouer un rôle significatif au voisinage de la tropopause (J.P. ; J.-F.M.). Les radicaux peroxytes formés par ces réactions peuvent soit se décomposer pour régénérer les réactants initiaux, soit subir d'autres réactions qui mènent entre autres à la formation d'acides carboxyliques. La forte dépendance à la température des taux de décomposition explique l'impact négligeable de la séquence de réactions dans la majeure partie de la troposphère (pour  $T > \sim 220$  K). A l'aide d'un modèle chimique

tridimensionnel, nous avons quantifié le rôle possible de ces réactions pour l'acétone et le formaldéhyde. Leur contribution à la perte totale de ces composés est estimée à ~30% voire d'avantage dans la région de la tropopause tropicale, avec des effets sensibles sur les abondances des radicaux OH et HO<sub>2</sub>.

Nous avons développé un modèle détaillé calculant la température et les flux radiatifs au niveau de la feuille dans la canopée de la végétation (J.-F.M.). Ceci nous a permis d'évaluer les algorithmes de calcul des émissions des émissions biogéniques de Guenther *et al.* (1995), par comparaison avec des mesures de flux effectuées lors de campagnes sur le terrain. La performance du modèle est généralement bonne, sauf à un site en Amazonie et à un site des latitudes moyennes au printemps et en automne, où le modèle surestime fortement les flux. A l'aide de ce modèle de canopée et de climatologies disponibles pour les paramètres météorologiques, nous avons estimé les émissions globales d'isoprène et des monoterpènes à une résolution spatiale de 0.5°. Les calculs indiquent que la différence de température entre les feuilles et l'air peuvent conduire à une augmentation des émissions de 30% voire d'avantage dans les régions subtropicales durant la saison sèche.

Une approche alternative à l'estimation des émissions de composés réactifs a été développée, qui utilise un modèle globale de chimie et transport (J.-F.M.). Les émissions dans le modèle sont optimisées par la minimisation du désaccord entre les prédictions du modèle et un ensemble d'observations atmosphériques. L'aspect innovateur de notre étude réside dans l'utilisation de la technique du modèle adjoint. Nous avons appliqué cette méthode à l'optimisation des sources de monoxyde de carbone et des oxydes de carbone. Cette méthode est également appropriée pour l'estimation des émissions des composés biogéniques à partir des observations par satellite des quantités intégrées verticalement de leurs produits d'oxydation CH<sub>2</sub>O et CO.

Finalement, nous avons utilisé le modèle global IMAGES (J.-F.M.) pour prédire la composition de la troposphère dans des conditions actuelles et dans des conditions futures, dans le cadre d'intercomparaisons de modèles supervisées par l'IPCC. Ces simulations sont basées sur différents scénarios d'évolution des émissions anthropiques. Ceux-ci reflètent les changements futurs possibles de la répartition de la population et des activités économiques, ainsi que les changements technologiques tels que ceux résultant des régulations qui visent à

la mitigation des effets néfastes de la pollution. Les résultats de ces études font partie intégrante du dernier rapport IPCC-TAR.

**Mots-clés** : troposphère, ozone, aérosols organiques secondaires, émissions biogéniques, composés organiques volatils, mécanismes d'oxydation, capacité d'oxydation de l'atmosphère