

Thèse de Doctorat

présentée à l'Université PARIS XII – Val de Marne
pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences

Spécialité : Sciences de l'univers et de l'environnement

par

Joelle BECHARA

Impact de la mousson sur la chimie photooxydante en Afrique de l'Ouest

Soutenance prévue le 4 décembre 2009 devant le jury composé de :

M. Gérard ANCELLET	RAPPORTEUR
M. Bernard BONSANG	RAPPORTEUR
M. Bernard AUMONT	EXAMINATEUR
M. Joost DE GOUW	EXAMINATEUR
M ^{me} Céline MARI	EXAMINATRICE
M ^{me} Agnès BORBON	Co-DIRECTRICE DE THESE
M. Pascal PERROS	DIRECTEUR DE THESE

Résumé

Le changement climatique est relié à l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère et de sa capacité oxydante, impliquant le système COV-NO_y-HO_x-O₃. La troposphère tropicale, de l'Afrique de l'Ouest en particulier, joue un rôle critique sur la composition atmosphérique globale pour trois raisons majeures : (1) l'existence d'importantes sources de précurseurs d'espèces photooxydantes, (2) une photochimie active, (3) une activité convective intense en période de mousson. Pour évaluer son rôle, il est nécessaire de bien caractériser ces différents processus et leur interaction. Cette question est au cœur du programme international AMMA (Analyse Multidisciplinaire de la Mousson Africaine) dans lequel s'inscrit cette thèse.

Ce travail a pour objectif de caractériser et d'évaluer l'impact de la convection nuageuse profonde sur la chimie photooxydante de la troposphère libre en Afrique de l'Ouest, en particulier pour les composés organiques volatils (COV), qui sont d'importants précurseurs d'ozone. Ce travail s'appuie sur les données physico-chimiques recueillies sur les deux avions de recherche français au cours de la campagne d'observation intensive de l'été 2006 de AMMA.

Afin de compléter le dispositif instrumental embarqué, une nouvelle instrumentation de mesure indirecte des COV a été d'abord développée. Puis, l'utilisation de traceurs physico-chimiques et la mise en place d'outils diagnostiques appliqués aux COV (profils verticaux de concentrations, rapport de concentration de COV ad hoc, horloge photochimique, réactivité totale vis-à-vis de OH) ont montré que la convection profonde assure un transport vertical rapide et efficace des espèces gazeuses réactives émises près de la surface vers la haute troposphère. Enfin, un modèle photochimique de boîte 0D a permis de renseigner l'évolution de la composition chimique des masses d'air post-convectives. Les simulations montrent que les espèces transportées par la convection participent activement à la chimie et conduisent à une production nette et significative d'ozone dans la haute troposphère. La sensibilité de la production d'ozone aux précurseurs gazeux (COV et NO_x) a été également évaluée.

Mots clés : convection nuageuse profonde, composés organiques volatils, mesures aéroporées, AMMA, régions tropicales, haute troposphère, chimie atmosphérique, pollution photooxydante

Abstract

Recent climatic change is tightly linked to the evolution of the chemical composition of the atmosphere and its oxidizing capacity through VOC-NO_y-HO_x-O₃ system. The tropical troposphere, in particular of West Africa, plays a major role in the global atmospheric composition for three major reasons: (1) the existence of important ozone precursor sources, (2) an active photochemistry, (3) an intense convective activity during the monsoon period. To evaluate its role, it is necessary to characterize these processes and their interactions. This is one of the main objectives of the AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Analyzes) international program. The present work goes through the frame of AMMA. Its main objective is to characterize and evaluate deep convection impact on the upper troposphere chemistry of West Africa, in particular for volatile organic compounds (VOC). This work is based on the data collected on the two French research aircrafts during the special observation period of AMMA in summer 2006.

In order to enhance the instrumental device deployed onboard, a new offline instrumentation for non-methane hydrocarbons (NMHC) measurement was developed. Then, various physical and chemical tracers and several diagnostic tools applied to VOC data (vertical profiles, concentration ratios, photochemical clock, OH reactivity) showed that deep convection provides a fast and effective vertical transfer of reactive species emitted near the surface to the upper troposphere. At last, a photochemical box model 0D was used to simulate the chemical evolution of the composition of post-convective air masses. Simulations showed that reactive species transported by deep convection participate actively to the upper troposphere chemistry and lead to a significant and net ozone production. Ozone production sensitivity to VOC and NO_x was also evaluated in the model.

Keywords: deep convection, volatile organic compounds, airborne measurements, AMMA, tropical regions, upper troposphere, atmospheric chemistry, photochemistry

Table des matières

Introduction générale	1
Partie I Contexte scientifique	7
1. Physico-chimie troposphérique	9
1.1. Dynamique troposphérique.....	9
1.1.1. Structure de l'atmosphère	9
1.1.1.1. Basse troposphère.....	10
1.1.1.2. Troposphère libre	10
1.1.1.3. Haute troposphère	10
1.1.2. Circulation atmosphérique générale	11
1.2. Composition chimique de la troposphère.....	12
1.2.1. Déterminants de la composition chimique troposphérique	12
1.2.1.1. Emissions.....	12
1.2.1.2. Transformations chimiques	13
1.2.1.3. Transport atmosphérique	13
1.2.2. La chimie troposphérique	15
1.2.2.1. Le système COV-NO _x -HO _x -O ₃	15
1.2.2.2. Régimes de production d'ozone.....	17
1.2.2.3. Temps de vie atmosphérique.....	18
1.2.3. Distribution des principaux constituants troposphériques	19
1.2.3.1. Radical OH.....	19
1.2.3.2. Ozone.....	20
1.2.3.3. Oxydes d'azote	22
1.2.3.4. Composés organiques volatils.....	22
1.2.3.5. Monoxyde de carbone.....	25
1.3. Conclusions.....	26
2. Les régions tropicales	27
2.1. Sensibilité des régions tropicales	27
2.2. Etat des connaissances et incertitudes	28
2.2.1. Impact sur les précurseurs	29
2.2.2. Impact sur l'ozone	30
2.3. Particularité de l'Afrique de l'Ouest	34
2.3.1. Couverture de surface	34
2.3.2. Emissions	36
2.3.3. Le climat tropical	38
2.3.3.1. Circulation atmosphérique en Afrique de l'Ouest	38
2.3.3.2. La saison humide ou saison de mousson	39
2.3.3.3. La convection nuageuse profonde.....	40
2.4. Chimie et convection nuageuse profonde : un couplage avéré mais complexe	42
3. Conclusions	43
Partie II Stratégie expérimentale	45
1. Le programme AMMA en Afrique de l'Ouest	47
1.1. Objectifs	47
1.2. Périodes d'observations	49
1.3. Domaine d'étude.....	50
1.4. Stratégie de mesure	50
1.4.1. Mesures au sol	50

1.4.2.	Mesures aéroportées	51
1.5.	Période d'observation spéciale SOP 2a2.....	51
1.5.1.	Objectifs.....	52
1.5.2.	Stratégie	52
1.5.3.	Plans de vol	53
1.5.3.2.	L'ATR-42	53
1.5.3.2.	Le Falcon - F20	55
1.5.4.	Instrumentation aéroportée pendant la SOP 2a2	56
2.	Mesure aéroportée des COV	58
2.1.	Enjeux de la mesure aéroportée	58
2.2.	Etat de l'art de la métrologie aéroportée des COV.....	58
2.2.1.	Techniques de mesure directes ou « on-line »	59
2.2.1.1.	Chromatographie gazeuse embarquée.....	59
2.2.1.2.	PTR-MS	60
2.2.2.	Techniques de mesure indirectes ou « off-line »	61
2.2.2.1.	Les techniques d'échantillonnage.....	61
2.2.2.2.	Systèmes analytiques couplés	63
2.3.	Nouvelle instrumentation aéroportée pour la mesure des COV	65
2.3.1.	Critères de choix	65
2.3.2.	Description de l'instrumentation	67
2.3.3.	Les composés ciblés.....	68
2.3.4.	Optimisation de la mesure des HCNM (Bechara et al., 2008)	69
2.4.	Conclusions.....	83
Partie III Résultats		85
1.	Constitution d'une base de données « chimie » pour l'Afrique de l'Ouest.....	86
2.	Caractérisation physico-chimique du domaine.....	88
2.1.	Humidité.....	89
2.2.	Le monoxyde de carbone.....	90
2.3.	L'ozone	91
2.4.	Conclusions.....	92
3.	Caractérisation et évaluation de l'impact du transport convectif pour les COV	93
3.1.	Objectifs	93
3.2.	Résultats (Bechara et al., 2009)	93
3.3.	Conclusions.....	123
4.	Evaluation de l'impact du transport convectif sur la production d'ozone.....	125
4.1.	Description du modèle.....	125
4.1.1.	Mécanisme chimique.....	125
4.1.2.	Conditions de simulation	126
4.3.2.1.	Conditions générales.....	127
4.3.2.2.	Conditions météorologiques.....	127
4.3.2.3.	Charges initiales en composés gazeux	128
4.2.	Scénarios des simulations	129
4.3.	Production d'ozone et sensibilité aux précurseurs.....	131
4.3.1.	Production d'ozone en situation convective.....	131
4.3.1.1.	Cas convectif moyen.....	131
4.3.1.2.	Cas convectifs spécifiques.....	132

4.3.2.	Taux de production d'ozone	133
4.3.3.	Sensibilité de la production d'ozone aux précurseurs	135
4.3.2.1.	Sensibilité aux NOx.....	135
4.3.2.2.	Bilan de l'azote.....	136
4.3.2.3.	Sensibilité aux COV	137
4.3.2.4.	Sensibilité à l'isoprène et au formaldéhyde	140
4.3.2.4.	Sensibilité des taux de production d'ozone aux précurseurs	141
4.3.1.	Production des radicaux OH	143
4.4.	Conclusions.....	144
Conclusions et perspectives.....		147
Références bibliographiques.....		155
Table des illustrations		167
Liste des abréviations.....		173
Annexes		177



Introduction générale

Le système atmosphérique subit de nos jours des perturbations diverses susceptibles de le mener vers un sérieux déséquilibre. L'accroissement significatif des émissions anthropiques augmente les concentrations des polluants dans l'atmosphère. Cette augmentation concerne pour l'essentiel les gaz à effet de serre (ex. : CO₂) mais aussi des composés gazeux traces comme les composés organiques volatils (COV) et des oxydes d'azote (NO_x). Dans l'atmosphère, ces derniers subissent des transformations chimiques, principalement des réactions d'oxydation, qui mènent à la formation de polluants secondaires comme l'ozone, des espèces radicalaires (HO_x, RO_x) ou encore des espèces oxydées plus stables telles que les composés carbonylés (ex. formaldéhyde) ou les nitrates organiques (ex. PAN). Ces espèces peuvent avoir des impacts à différentes échelles. A l'échelle locale, les épisodes de pollution photochimique ont des conséquences sanitaires importantes. A grande échelle, l'augmentation des concentrations accroît la capacité oxydante de l'atmosphère et, de fait, est susceptible de provoquer un changement généralisé du climat au travers, pour certains, de leur contribution à l'effet de serre. Le changement climatique global s'avère donc intimement lié à l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère au travers de l'équilibre du système COV-NO_y-HO_x-O₃. Afin de prévoir l'évolution de ce système et d'évaluer son implication sur le climat, il est essentiel de documenter et de quantifier la composition chimique troposphérique.

De nombreuses études ont permis cette documentation et cette quantification principalement dans les régions urbanisées aux moyennes latitudes (Europe et Amérique du Nord). D'autres régions du monde sont beaucoup moins bien étudiées. C'est le cas des régions tropicales bien que celles ci jouent un rôle critique sur la composition atmosphérique globale pour trois raisons majeures :

- (1) l'existence d'importantes sources de précurseurs d'espèces photooxydantes notamment de composés gazeux d'origine naturelle et anthropique.
- (2) une photochimie active induite par le rayonnement solaire intense reçu sous les tropiques. Les observations des distributions des constituants atmosphériques au niveau global affichent des concentrations d'ozone et des radicaux OH importantes au niveau des tropiques, ce qui confère à la troposphère tropicale une capacité oxydante élevée (Collins et al., 1999 ; von Kuhlmann, 2001 ; Martin et al., 2002)
- (3) une activité convective intense. En effet, le développement de systèmes convectifs implique un transport rapide des espèces réactives depuis la surface jusqu'au sommet de la troposphère libre. Les implications de ces espèces sur la composition chimique à moyenne et grande échelle, via leur transport longue distance, sont alors critiques.

Ces différents processus et leurs couplages représentent l'une des plus grandes incertitudes actuelles dans notre compréhension du changement climatique global.

Les régions tropicales subissent rétroactivement les conséquences de ce changement climatique au travers de phénomènes extrêmes tels que les inondations, les sécheresses et les cyclones. Elles sont, en effet, des régions sensibles. Leur localisation géographique d'une part les expose à des conditions météorologiques très marquées (rayonnement intense, convection, mousson...). Elles sont d'autre part confrontées à des problèmes socio-économiques (pauvreté, famine, croissance démographique...) qui accentuent les changements récents en cours (dégradation de la forêt, sécheresse, augmentation des émissions anthropiques...).

L'évaluation de l'impact et de la sensibilité des régions tropicales sur le changement climatique repose donc sur la connaissance des processus chimiques contrôlant la capacité oxydante atmosphérique dans ces régions, associée à celle des processus de transport. Si des modèles numériques globaux de chimie-transport ont été développés afin de prévoir les évolutions futures, notamment sur le bilan de l'ozone, la divergence des prédictions reste très forte dans ces régions et montre que cette connaissance est encore très partielle. Le changement global renforce d'autant plus l'amplitude de ces processus et rend la tâche des modélisateurs plus ardue. Aussi, une caractérisation détaillée des espèces d'intérêt atmosphérique est essentielle pour appréhender ces processus et contraindre les modèles dans ces régions du globe où le manque de données expérimentales est évident. Cela doit passer par la mise en œuvre de mesures in situ. Cette problématique est un des volets du programme international AMMA (Analyse Multidisciplinaire de la Mousson Africaine) en Afrique de l'Ouest et dans lequel s'inscrit cette thèse.

L'objectif principal de AMMA est d'améliorer les connaissances et la compréhension de la mousson, de sa variabilité et de ses impacts en l'Afrique de l'Ouest (Redelsperger et al., 2006). Ce programme se propose, pour la première fois, d'établir une base de données conséquente sur l'Afrique de l'Ouest en couvrant différents domaines (chimie, dynamique, hydrologie, sociologie...). Au-delà de l'intérêt scientifique qu'il porte, ce programme s'intéresse aussi aux conditions sociétales et vise à parvenir à de meilleures prévisions sur la région dans le but d'améliorer les conditions de vie des populations locales, leur possibilité de gérer les impacts des fortes variabilités climatiques, surtout dans un contexte où la situation socio-économique est dure (dégradation des sols, baisse des rendements agricoles, sécheresse...). En effet, l'Afrique de l'Ouest subit lourdement les conséquences de ces changements récents. Les populations ont souffert d'une sécheresse particulièrement longue à la fin du 20^{ème} siècle essentiellement due au dérèglement du système climatique dans la région et en particulier du cycle de mousson.

Dans le cadre de ce programme, l'objectif de cette thèse est de caractériser et d'évaluer l'impact de la convection nuageuse profonde sur la chimie photooxydante de la troposphère libre en Afrique de l'Ouest, en particulier pour les composés organiques volatils (COV), qui sont d'importants précurseurs d'ozone.

Ce travail s'appuie sur l'ensemble des données physico-chimiques, incluant les composés gazeux traces d'intérêt, recueillies au cours de la campagne d'observation aéroportée intensive, qui s'est déroulée au Niger, en août 2006. Une première étape nécessaire à ce travail a consisté en la mise au point d'une nouvelle instrumentation aéroportée pour assurer la mesure des COV durant AMMA, en particulier les hydrocarbures non méthaniques (HCNM), afin de pouvoir disposer d'un ensemble de données chimiques pertinent. En effet, il était indispensable de compléter le dispositif instrumental des plateformes aéroportées françaises par cette mesure, jusqu'alors non disponible. Puis, notre approche a consisté en la mise en œuvre de différents outils diagnostiques de traitement des données et d'un modèle photochimique de boîte 0D, à partir des observations in-situ.

La première partie de ce manuscrit rend compte de la physico-chimie du système atmosphérique et de son implication aux échelles locale et globale. Elle décrit l'impact qu'induisent les émissions intenses de précurseurs d'ozone, en particulier les COV, sur la réactivité atmosphérique et la capacité oxydante de l'atmosphère, en particulier dans la haute troposphère. Elle expose enfin la problématique des régions tropicales, la sensibilité du système atmosphérique dans ces régions, en particulier en Afrique de l'Ouest, et les limites de nos connaissances.

La deuxième partie présente dans un premier temps la stratégie expérimentale générale du programme AMMA, puis celle propre à la campagne d'observation intensive de l'été 2006 sur laquelle s'appuie ce travail. Les différentes périodes d'observation, la campagne de mesure aéroportée et le dispositif instrumental déployé y sont décrits. Dans un deuxième temps, la nouvelle instrumentation de mesure des COV sur les deux plateformes aéroportées françaises, l'ATR-42 et le F-F20, développée au LISA, et les enjeux de sa mise au point sont exposés. Le développement du nouveau préleveur automatique AMOVOC et la mise au point de l'analyse des HCNM par un système de chromatographie en phase gazeuse et couplé à la spectrométrie de masse (GC-MS) ainsi que leur adaptation aux contraintes aéronautiques sont présentés. Ce travail a fait l'objet d'un article paru dans le journal *Analytical and Bioanalytical Chemistry* en juillet 2008.

La troisième partie présente les résultats obtenus à partir des observations recueillies à l'issue de la campagne intensive de l'été 2006. L'utilisation de traceurs physico-chimiques multiples (ozone, monoxyde de carbone et humidité relative) a d'abord permis de caractériser le domaine d'étude et d'isoler les situations impactées par la convection nuageuse profonde. Puis, la mise en œuvre d'outils diagnostiques (rapport de concentrations de COV ad hoc, « horloges photochimiques », réactivité totale vis-à-vis de OH) a permis de mettre en évidence l'impact de la convection nuageuse profonde sur la redistribution des composés gazeux traces, et notamment les COV, sur la colonne troposphérique. Ces résultats ont fait l'objet d'un article publié dans le journal *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion* en septembre 2009. Enfin, le mécanisme chimique MCM (Master Chemical Mechanism) couplé à un modèle de boîte 0D paramétré au regard des conditions de la haute troposphère tropicale, a permis de suivre l'évolution de la composition chimique de l'enclume convective après passage des systèmes convectifs de méso-échelle (MCS). La production d'ozone et sa sensibilité aux précurseurs gazeux (NO_x et COV) a été également évaluée.

Partie I Contexte scientifique

1 Physico-chimie troposphérique

2 Les régions tropicales

Le système atmosphérique est devenu un champ de recherche et d'étude majeur depuis l'émergence des problèmes environnementaux du fait de son étroite interaction sur le climat. La plupart des processus physico-chimiques et photochimiques troposphériques ainsi que le rôle des différents constituants atmosphériques sont aujourd'hui bien compris et documentés et décrits dans le détail dans la littérature (ex. Le Cloirec, 1998 ; Seinfeld et Pandis, 1998 ; Finlayson-Pitts et Pitts, 2000 ; Delmas et al., 2005). Néanmoins, certaines incertitudes demeurent sur quelques points délicats comme le rôle des régions tropicales sur l'équilibre climatique global et notamment l'interaction entre les processus chimiques et dynamiques.

Dans cette partie, les éléments essentiels de la physico-chimie atmosphérique seront rappelés au service des questions scientifiques que traite cette thèse. La problématique des régions tropicales est aussi exposée. Elle explique la sensibilité de ces régions et en particulier le rôle de l'Afrique de l'Ouest.

1. Physico-chimie troposphérique

1.1. Dynamique troposphérique

1.1.1. Structure de l'atmosphère

L'atmosphère constitue l'enveloppe gazeuse de la Terre. Elle est schématiquement découpée en quatre couches que sont la troposphère, la stratosphère, la thermosphère et l'ionosphère (Figure I-1). La structure verticale est déterminée par le profil de la température.

La troposphère est la couche de l'atmosphère la plus proche de la surface de la Terre. Elle s'étend depuis la surface jusqu'aux altitudes de 10 à 17 km selon la latitude et la saison. La température y est essentiellement décroissante avec l'altitude.

La tropopause correspond à une rupture de ce gradient de température à partir de laquelle la température commence à augmenter avec l'altitude. L'existence de cette couche d'inversion est une caractéristique essentielle de la Terre. Elle limite les échanges entre la troposphère et la stratosphère qui s'étend sur les altitudes allant jusqu'à 50 km. Dans la stratosphère, la température est d'abord constante puis croît du fait de l'absorption par l'ozone et par l'oxygène moléculaire des UV solaires ($\lambda < 290$ nm). C'est la zone qu'on appelle communément « la couche d'ozone ».

Au-dessus de 50 km, la mésosphère s'étend jusqu'à 85 km d'altitude. La température diminue pour atteindre -100°C (le point le plus froid de l'atmosphère). Puis s'étendent la thermosphère et l'exosphère jusqu'à 150 km d'altitude où la température continue d'augmenter.

La dynamique atmosphérique diffère d'une couche à l'autre : dans les couches à gradient positif de température, l'atmosphère est stable, c'est-à-dire que les mélanges verticaux se font difficilement, tandis que les couches à gradient négatif présentent une instabilité importante facilitant les mélanges verticaux. C'est le cas de la troposphère dans laquelle se déroule

l'essentiel des processus qui nous intéressent. A son tour, elle est découpée en deux parties qui sont la basse troposphère (ou couche limite atmosphérique) et la troposphère libre qui regroupe moyenne et haute troposphère.

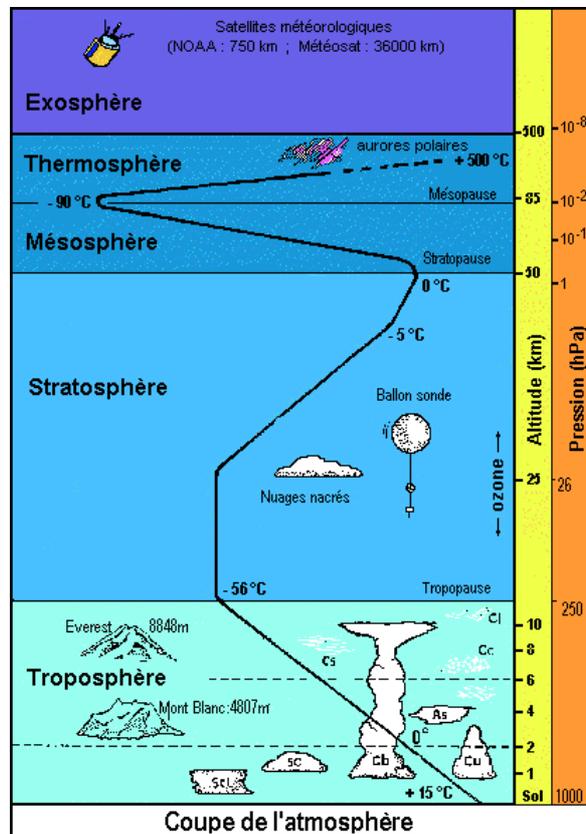


Figure I-1 : Structure verticale de l'atmosphère

1.1.1.1. Basse troposphère

La basse troposphère est caractérisée par la couche limite atmosphérique (CLA). La CLA est la partie la plus proche de la surface de la Terre et est définie comme étant la « couche directement influencée par la surface » (Stull, 1988). Sa hauteur varie en moyenne entre 1 et 2 km d'altitude. La CLA est un milieu particulièrement complexe en raison des effets de surface : reliefs, propriétés radiatives du sol, émissions, turbulence, etc.

1.1.1.2. Troposphère libre

La troposphère libre est la couche atmosphérique comprise entre la CLA et la tropopause et qui n'est plus influencée par l'effet de surface. Dans cette couche, les turbulences de la CLA disparaissent.

1.1.1.3. Haute troposphère

La haute troposphère (HT) est la plus haute couche de la troposphère libre située juste en dessous de la stratosphère. Elle constitue l'interface d'échange avec cette dernière. Dans cette

couche, la température atteint le minimum des valeurs troposphériques (-50°C) avant de ré-augmenter dans la stratosphère. L'altitude de cette région varie entre 6 et 8 km dans les régions polaires et 12 à 17 km dans les régions tropicales.

1.1.2. Circulation atmosphérique générale

La circulation atmosphérique générale est initiée par le rayonnement solaire, son moteur principal. Les mouvements de l'air sont dus à trois facteurs : l'instabilité verticale de l'atmosphère, le mouvement de rotation de la Terre et l'inhomogénéité de l'énergie solaire reçue à sa surface. Ces facteurs provoquent des déséquilibres dynamiques dans l'atmosphère produisant des mouvements horizontaux et verticaux de l'air par les vents et la turbulence et définissent la circulation atmosphérique générale. Un des rôles essentiels de la circulation générale est le transport des masses d'air et le transfert d'énergie à l'échelle globale. La distribution des espèces atmosphériques à l'échelle du globe va dépendre aussi de cette circulation (Delmas et al., 2005).

Dans l'atmosphère, ces mouvements de transport se produisent à des échelles spatio-temporelles très variées. L'échelle globale ou échelle planétaire désigne des systèmes d'extension atteignant 10 000 km et correspond, entre autres, à l'échelle de la zone de convergence intertropicale (ZCIT). L'échelle synoptique concerne les systèmes d'échelle de l'ordre de 1000 km et de quelques jours (systèmes dépressionnaires...). La méso-échelle s'étend de 10 à 100 km sur une échelle temporelle de quelques heures (systèmes convectifs, fronts de vent...). L'échelle convective a une extension horizontale de 1 à 10 km et temporelle de l'ordre de l'heure (échelle des cumulonimbus, des orages, des cellules convectives...). Enfin la micro-échelle est d'extension inférieure au kilomètre et correspond par exemple aux phénomènes tourbillonnaires dans la couche limite. Dans la troposphère, il se déroule des processus couvrant toute cette gamme d'échelles.

Dans la CLA, la dynamique et la turbulence permettent les échanges de chaleur et le mélange des composés émis près de la surface. Dans la troposphère libre, les turbulences de la CLA disparaissent ; la troposphère libre n'est turbulente que de manière occasionnelle. Dans la HT, les courants de vents sont plus intenses que ceux aux altitudes inférieures. Ils permettent le transport et le mélange des masses d'air à l'échelle globale et font de la HT une région clé en ce qui concerne les interactions avec le climat.

1.2. Composition chimique de la troposphère

La troposphère, qui est la couche qui interagit directement avec la surface de la terre, agit comme un réacteur chimique dans lequel de grandes quantités de composés (comme les composés organiques volatils (COV), les oxydes d'azote (NO_x), le monoxyde de carbone (CO), les aérosols, les suies...) y sont injectées par diverses sources naturelles et/ou anthropiques. La composition de l'atmosphère terrestre est donc un mélange complexe et « multiphasique » puisque les espèces chimiques qui y sont présentes sont à l'état gazeux mais aussi sous forme de particules liquides ou solides en suspension.

Une fois dans la troposphère, ces composés vont subir des réactions de transformation chimique qui mènent à la formation de composés impliqués dans l'effet de serre et le bilan radiatif terrestre comme le dioxyde de carbone (CO₂) et la vapeur d'eau (H₂O), termes finaux de l'oxydation des composés précurseurs, mais aussi des espèces intermédiaires tels que l'ozone, les espèces radicalaires et les aérosols organiques secondaires (AOS) (Atkinson, 2000 ; Jacobson et al., 2000 ; Kanakidou et al., 2008). Dans la troposphère, ces composés subissent aussi des processus dynamiques de transport et de mélange aux échelles locales à globales par les mouvements de circulation décrits précédemment.

La composition chimique de l'atmosphère est donc intimement liée à trois facteurs : les émissions des composés, les réactions de transformations chimiques et la dynamique de transport. Capacité oxydante et système climatique évoluent sous l'influence de ces facteurs. Ils sont particulièrement sensibles dans la troposphère où les paramètres physico-chimiques (température, pression, humidité...) sont très variables. Les perturbations d'origine anthropique ou naturelle amenées à ce système (via les émissions de surface par exemple) peuvent mener à la modification du bilan d'un certain nombre de composés et en particulier de l'ozone, de la capacité oxydante atmosphérique (COA) et contribuer à l'augmentation de l'effet de serre.

1.2.1. Déterminants de la composition chimique troposphérique

1.2.1.1. Emissions

La présence de composés dans l'atmosphère est conditionnée par les émissions primaires d'origine naturelle et anthropique. Ces dernières années, les activités humaines perturbent de façon significative les quantités émises de composés dans l'atmosphère. La grande variabilité spatio-temporelle des émissions détermine leur importance relative selon les composés et selon les échelles spatio-temporelles considérées. A l'échelle planétaire, le bilan des sources permet d'expliquer la composition chimique moyenne de l'atmosphère et de comprendre son évolution en comparant les émissions naturelles et anthropiques. A des échelles spatiales et temporelles plus fines (mésos-échelle et micro-échelle), une connaissance des inventaires locaux

des émissions à une résolution plus importante est généralement nécessaire (Delmas et al., 2005) mais reste complexe car intimement liée à la connaissance de facteurs techniques et socio-économiques.

1.2.1.2. Transformations chimiques

La grande majorité des espèces émises dans l'atmosphère est éliminée par réactions chimiques. Ces processus contrôlent donc le temps de vie de ces espèces dans le réservoir atmosphérique. De plus, ces transformations chimiques sont à l'origine de polluants secondaires comme l'ozone mais aussi l'aérosol organique secondaire. La formation de l'ozone est imbriquée dans un mécanisme chimique réactionnel complexe qui implique différents précurseurs dont les concentrations gouvernent les régimes de production d'ozone. Ces mécanismes de la chimie troposphérique en phase gazeuse sont discutés plus en détail dans la partie 1.2.2.

1.2.1.3. Transport atmosphérique

i. Transport horizontal

Le moteur du transport horizontal est le vent. Le transport horizontal explique le déplacement des polluants les plus stables sur de longues distances. La vitesse caractéristique du vent longitudinal est de l'ordre de 10 m.s^{-1} . Pour le vent latitudinal, la vitesse est plus faible de l'ordre de $1 \text{ à } 2 \text{ m.s}^{-1}$. Sur cette base, les temps de transport caractéristiques sont estimées à quelques jours pour du transport continental, une à deux semaines pour du transport intercontinental, un à deux mois pour le mélange hémisphérique et à $1 \text{ à } 2$ mois pour le transport au Pôle ou à l'Equateur. A la jonction des deux hémisphères, se situe la zone de convergence intertropicale (ZCIT). Cette zone rend le passage d'un hémisphère à l'autre assez difficile. Il s'agit d'une zone de convergence de masses d'air créant une barrière importante et une ascendance de masses d'air. Le temps de transfert inter-hémisphérique est donc très lent (de l'ordre de 1 an) et s'effectue via des processus dynamiques spécifiques comme les ouragans, les déplacements saisonniers de la ZCIT ou encore des ruptures locales de la ZCIT comme la mousson par exemple.

ii. Transport vertical

Tout processus de transport vertical des masses d'air est du à la présence d'une instabilité et est qualifié de convection. Cette convection peut être sèche ou humide et d'intensité variable. Le réchauffement produit par le rayonnement solaire sur la surface terrestre qu'elle transmet aux parcelles d'air environnantes génère ces courants verticaux. Les vents verticaux sont beaucoup plus faibles que les vents horizontaux. Les temps de transports sont très variables.

Dans la CLA, ils sont de l'ordre de quelques heures à un jour. Pour atteindre la troposphère libre, les masses d'air mettent environ une semaine. Pour atteindre la haute troposphère, le temps de transport est de l'ordre du mois. L'ensemble des temps de transport atmosphérique vertical est synthétisé dans la Figure I- 2. Cependant, le transport vertical peut se faire beaucoup plus rapidement (en quelques heures) quand des phénomènes météorologiques spécifiques ont lieu. La haute troposphère connaît occasionnellement des perturbations d'origine naturelle comme ceux liées à la convection nuageuse profonde et qui vont modifier sa composition chimique et les teneurs des espèces qui y sont présentes. Les masses d'air de la basse troposphère vont alors être transportées très rapidement jusqu'à la haute troposphère au travers de structures nuageuses comme les cumulonimbus.

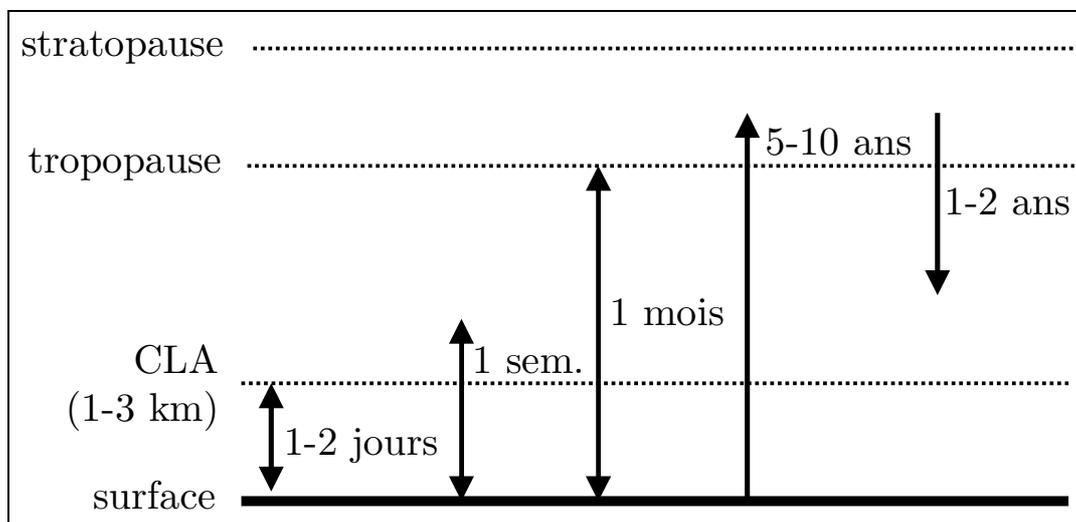


Figure I- 2 : Temps caractéristiques du transport vertical dans la troposphère (adapté de Delmas et al., 2005)

iii. Transport à longue distance

Les processus dynamiques se déroulant dans la troposphère libre contribuent au transport à longue distance des masses d'air. Ce mécanisme est à l'origine de l'exportation de la pollution à l'échelle planétaire. Les masses d'air qui se retrouvent dans la troposphère libre peuvent être transportées sur de grandes distances vers d'autres continents ou jusqu'aux pôles. Cela est à l'origine, par exemple, des masses d'air polluées européennes retrouvées en Arctique (Stohl et al., 2002) ou encore des panaches de feux de biomasses africains détectés au-dessus de l'océan atlantique (Barret et al., 2008).

1.2.2. La chimie troposphérique

1.2.2.1. Le système COV-NO_x-HO_x-O₃

Le système gazeux troposphérique est un mélange d'espèces présentes à l'état de trace mais qui peuvent mener à un système chimique très réactif. Les transformations chimiques conduisent à une oxydation progressive des constituants atmosphériques réactifs et mènent à la formation des composés polluants secondaires comme l'ozone.

L'ozone troposphérique est une espèce-clé dans la chimie atmosphérique. Outre sa toxicité avérée pour les êtres vivants, il absorbe les rayonnements infrarouge et ultraviolet et contribue par ce fait à l'effet de serre. Etant un oxydant atmosphérique majeur, l'ozone joue un rôle dans la détermination de la capacité oxydante atmosphérique et sert actuellement de principal indicateur de la qualité de l'air (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000).

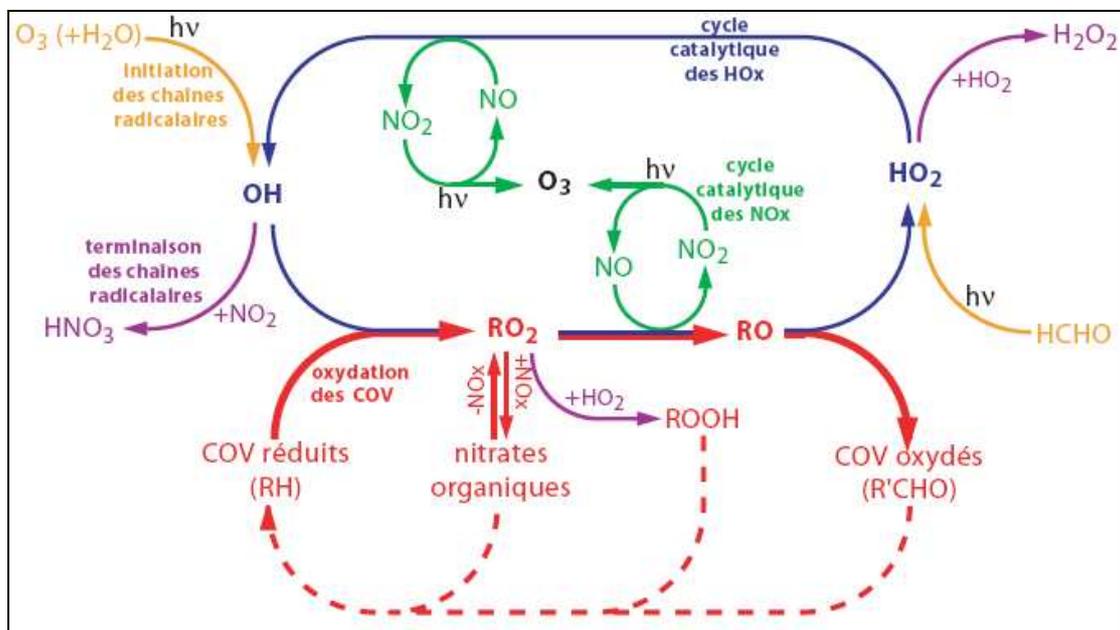
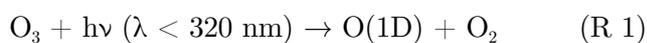


Figure I- 3 : Schéma simplifié des mécanismes impliqués dans la formation d'ozone dans la troposphère (Camredon et Aumont, 2007)

L'ensemble des réactions impliquées dans le cycle de formation de l'ozone est complexe. La Figure I- 3 illustre de manière simplifiée les principaux processus réactionnels y intervenants. Les principaux composants impliqués dans ce cycle, appelés photooxydants, sont les radicaux (HO_x), les oxydes d'azote (NO_x, NO_y) et les composés organiques volatiles (COV).

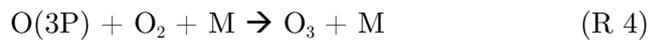
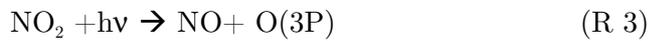
Ce cycle est principalement initié par les réactions photochimiques amorcées par le rayonnement solaire. Ces réactions mènent à la formation de radicaux OH notamment à partir de la photodissociation de l'ozone :



où O(1D) est un atome d'oxygène dans un état électronique excité.

Le radical OH formé est l'oxydant majeur de la troposphère. Il joue un rôle central dans les processus d'oxydation atmosphériques en amorçant l'oxydation de la quasi-totalité des espèces chimiques. Il est par cela le principal puits des gaz traces et de ce fait appelé « le détergent » de la troposphère (Crutzen, 1996).

La formation d'ozone provient de la photolyse de NO₂ sous l'action du rayonnement solaire en présence de COV oxydés par le radical OH. En absence de COV, il s'établit un équilibre photostationnaire entre NO₂, NO et l'ozone. Le NO et le NO₂ s'inter-convertisent très rapidement, d'une part, par réaction avec l'ozone et d'autre part par photodissociation. Cela conduit à un cycle au bilan nul en ce qui concerne la formation d'ozone (ex. Seinfeld et Pandis, 1998) :

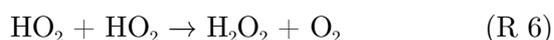


où O(3P) est un atome d'oxygène dans un état électronique fondamental et M représente une molécule de O₂ ou de N₂.

En présence de quantités importantes de COV, ce bilan nul peut être rompu. Les COV sont principalement oxydés par action du radical OH, menant à la formation de radicaux peroxy (RO₂). Ce radical réagit principalement avec NO pour l'oxyder en NO₂ et former un radical alkoxy (RO). Cette réaction va court-circuiter la réaction d'oxydation de NO par l'ozone (R 5) et permettre l'accumulation de l'ozone. Elle est aussi concurrencée par la formation d'une espèce stable (nitrates organiques RONO₂) selon la réaction RO₂ + NO ou encore la formation d'hydropéroxydes (ROOH) par la réaction RO₂ + HO₂. Les radicaux alkoxy (RO) peuvent réagir avec l'oxygène pour former des composés carbonyles oxydés stables qui réagissent à leur tour avec le radical OH jusqu'à l'oxydation totale du carbone en CO₂.

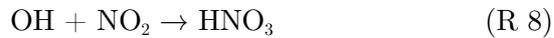
L'oxydation des COV passe donc par une chaîne radicalaire complexe imbriquée dans le cycle menant à la formation d'une multitude de composés organiques secondaires intermédiaires, portant des fonctions oxygénées et azotées avant de former les produits finaux de l'oxydation (Aumont et al., 2005).

Ce cycle est gouverné par les quantités disponibles de NO_x, COV et HO_x. En milieu pauvre en NO_x, les réactions de terminaison du cycle concernent les recombinaisons des radicaux RO₂ et HO₂, notamment par les réactions :





Pour les milieux riches en NOx, le radical OH est consommé par réaction avec NO₂ selon :



1.2.2.2. Régimes de production d'ozone

L'équilibre entre l'ozone, les NOx et les COV est un point clé de la compréhension des mécanismes de la pollution photochimique. Selon les quantités de composés gazeux disponibles, des régimes atmosphériques différents impactant la production d'ozone peuvent être définis (limité en NOx, limité en COV...). La production d'ozone est donc un phénomène non linéaire (Liu et al., 1987) qui est caractérisé par ces régimes chimiques qui dépendent des rapports de concentrations de COV et de NOx (Milford et al., 1994).

Le rapport COV/NOx est donc un indicateur de l'efficacité de production d'ozone. Il est alors usuel de les visualiser sur des diagrammes isoplèthes (Figure I- 4).

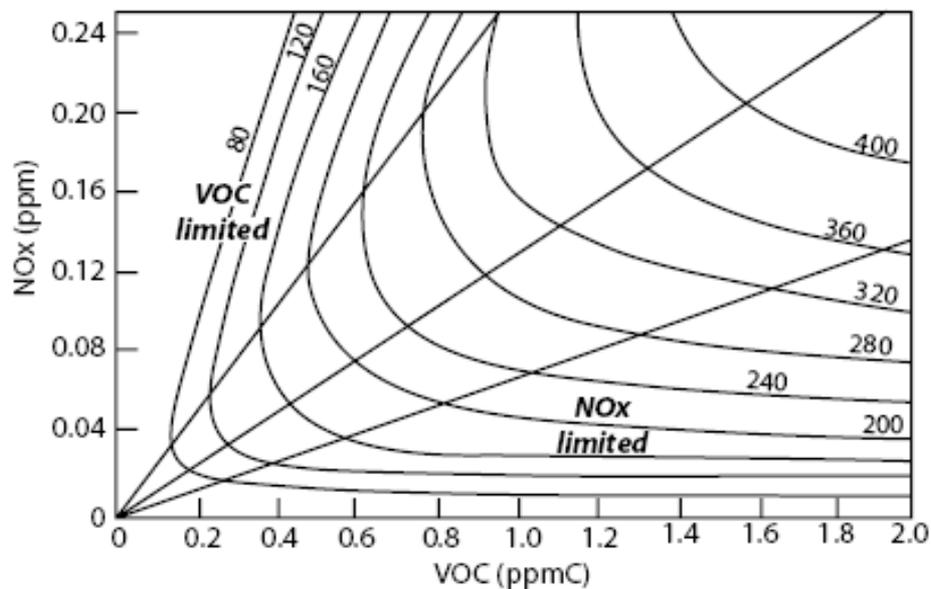


Figure I- 4 : Diagramme isoplèthe de concentration d'ozone en fonction du rapport COV/NOx (adapté de Finlayson-Pitts et Pitts, 2000)

Sur ces diagrammes, les concentrations d'ozone sont représentées comme une fonction des concentrations initiales de NOx et de COV (Seinfeld et Pandis, 1998). Cette figure permet de distinguer 3 domaines de variations des concentrations d'ozone en fonction des variations de concentration de NOx et de COV. Les régimes suivants peuvent en être tirés :

- o Régime standard ($4 < \text{Rapport COV/NOx} < 15$) : La production d'ozone dépend à la fois des concentrations de NOx et de COV. Les diminutions de NOx et/ou de

COV entraînent une diminution des concentrations d'ozone. C'est la zone centrale du diagramme.

- o Régime limité en NOx (Rapport COV/NOx > 15) : Les concentrations en NOx sont faibles (milieu rural par exemple), les niveaux d'ozone augmentent avec ceux des NOx de façon quasi linéaire et sont peu perturbés par les variations en COV.
- o Régime limité en COV (Rapport COV/NOx < 4) : Les concentrations en NOx sont élevées (régime dit « saturé » en NOx dans une atmosphère urbaine par exemple), les niveaux d'ozone diminuent lorsque les NOx augmentent.

1.2.2.3. Temps de vie atmosphérique

Le temps de vie d'une espèce chimique émise ou formée dans l'atmosphère est un paramètre clé pour déterminer son impact à l'échelle locale, régionale ou globale. Il est conditionné par les puits potentiels de l'espèce qui sont :

- o la destruction chimique (oxydation par le radical OH, ...)
- o la photodissociation sous l'action du rayonnement solaire
- o le lessivage humide par les précipitations ou dans les nuages
- o le dépôt sec sur les surfaces.

Le temps de vie atmosphérique est aussi sensible aux conditions physiques environnantes comme la température et la pression. Généralement, dans la basse troposphère, les composés ont un temps de vie court et les réactions d'oxydation et de dégradation se déclenchent plutôt rapidement. Dans la HT, les conditions de température et de pression lui confèrent une cinétique chimique plus lente que celle de la CLA ; les composés atteignant la HT vont donc voir leur temps de vie augmenter et vont donc résider plus longtemps dans l'atmosphère (ex. Dickerson et al., 1987 ; Wennberg et al., 1998 ; Poisson et al., 2000). Le temps de vie des NOx peut être jusqu'à 10 fois supérieurs dans la HT : de 5 à 10 jours dans la HT contre 1 jour dans la CLA (Jacob, 1996 ; Jaeglé et al., 2001).

Le facteur dominant déterminant le temps de résidence de beaucoup de composés chimiques réactifs est leur réactivité vis-à-vis du radical OH. Le temps de vie (τ) caractéristique des espèces est décrit par l'équation 1 :

$$\tau = \frac{1}{k[OH]} \quad \text{Équation 1}$$

où k est la constante de réaction de l'espèce concerné vis-à-vis de OH et [OH] la concentration du radical.

Les espèces à courte durée de vie (c'est-à-dire les espèces très réactives) ont d'abord un impact local générant des phénomènes de pollution près des sources alors que les espèces à longue durée de vie sont susceptibles d'être transportées loin des sources à grande distance ou en altitude et donc avoir un impact sur le climat à l'échelle globale.

Sur la base des temps de vie, il est intéressant de classer les impacts des diverses espèces :

- o l'ozone troposphérique a un temps de vie de quelques jours : l'échelle de la pollution photochimique par l'ozone est donc continentale ;
- o le temps de vie des NO_x est de quelques jours. Ils pourront donc être transportés et contribuer à la production d'ozone en aval des sources ;
- o les COV ont des temps de vie variables allant de quelques heures à plusieurs mois : leurs impacts s'étalent donc de l'échelle locale à l'échelle continentale ;
- o le temps de vie du CO est de l'ordre du mois : l'impact s'étend donc à l'échelle globale.

1.2.3. Distribution des principaux constituants troposphériques

La distribution des composés atmosphériques gazeux minoritaires (OH, O₃, NO_x, COV et CO) est décrite ici au regard des trois facteurs.

1.2.3.1. Radical OH

La distribution des concentrations du radical OH est un facteur clé pour comprendre l'évolution de la réactivité et de la capacité oxydante de l'atmosphère, OH étant l'oxydant le plus puissant de l'atmosphère. Il est le composé le plus réactif et possède le temps de vie le plus court (1 s à 1 min). Il est produit par différentes réactions, dont la principale est la photolyse de l'ozone. La photolyse de l'acide nitreux contribue également fortement à la production de radicaux. Sa distribution dépend de celle de ses sources et de l'intensité des transformations chimiques. Sa mesure est encore une tâche délicate vu son temps de vie de quelques secondes. Des études de modélisations essayent d'établir sa variabilité à l'échelle planétaire (Figure I- 5).

Les concentrations en radicaux OH dépendent de la localisation géographique et de l'altitude. Sa concentration moyenne globale est estimée à $2 \cdot 10^6$ molécules.cm⁻³ dans la basse troposphère. Dans la HT, l'oxydation du méthane constitue une source importante de radicaux (Jaeglé et al., 2001). OH est généralement plus concentré au niveau des tropiques et moins concentré dans la haute troposphère (Lawrence et al., 2001). Le bilan des radicaux a été déjà étudié sur plusieurs régions (ex. Prather et Jacob, 1997 ; Wennberg et al., 1998 ; Muller et Brasseur, 1999 ; Fuelberg et al., 1999 ; Jaeglé et al., 2001). Pendant l'expérience PEM Tropiques dans le Pacifique équatorial, il a été montré que la haute troposphère est chimiquement beaucoup plus active qu'initialement prévu à cause de la variabilité du bilan des radicaux (Crawford et al.,

1999). D'autres observations montrent aussi que la chimie induite par les radicaux HOx ($\text{HOx} = \text{OH} + \text{HO}_2$) dans la HT est de deux à quatre fois plus importante que prédite par Levy (1971) (Folkins et al., 1997 ; Wennberg et al., 1998 ; Jaeglé et al., 2001) menant à une production d'ozone importante.

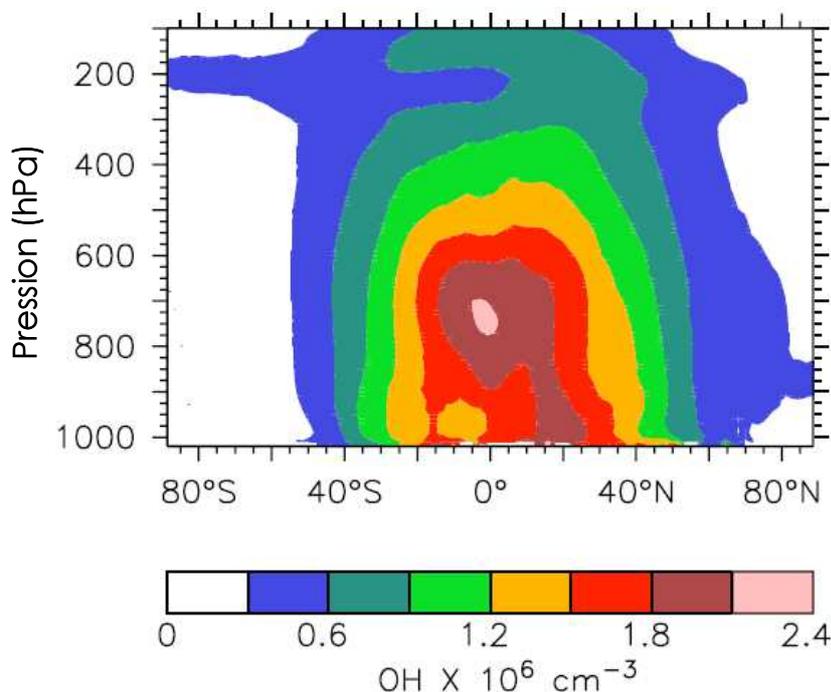


Figure I- 5 : Moyenne zonale annuelle du radical OH (Lawrence et al., 2001 adapté de von Kuhlmann, 2001)

1.2.3.2. Ozone

Oxydant atmosphérique majeur, l'ozone joue un rôle clé dans la détermination de la capacité oxydante atmosphérique et sert actuellement de principal indicateur de la qualité de l'air (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000). Outre sa toxicité avérée pour les êtres vivants, il absorbe les rayonnements infrarouge et ultraviolet et contribue par ce fait à l'effet de serre.

L'ozone troposphérique est de source secondaire. Il est produit photochimiquement dans la troposphère par action du rayonnement solaire sur les COV et les NOx. Une faible partie de l'ozone troposphérique provient de la stratosphère (20 %) à cause d'intrusions qui ont lieu par des phénomènes de foliation de tropopause.

Sa production dans la troposphère est majoritairement localisée au voisinage de sources de NOx et de COV. Le temps nécessaire pour produire de l'ozone est donc contraint par le temps de dégradation des COV et des NOx. La production d'ozone est opérée dans des zones éloignées des zones d'émissions de polluants primaires c'est-à-dire dans les zones périurbaines ou aux altitudes plus élevées. Ses puits essentiels sont la photodissociation et le dépôt aux surfaces.

Dans la couche limite atmosphérique, la variabilité de l'ozone dépend de l'intensité des sources d'émission de précurseurs et des processus de transport des masses d'air. Ses concentrations

ambiantes n'ont cessé de croître depuis le début de l'ère industrielle pour passer de 10 ppb à 40 ppb (Volz et Kley, 1988 ; Marengo et al., 1994 ; Lamarque et al., 2005). Les niveaux de fond en ozone sont aujourd'hui d'environ 30 à 40 ppb et peuvent atteindre la centaine de ppb dans les cas d'épisodes de pollution à l'ozone.

Dans la troposphère libre, les concentrations d'ozone sont faibles et vont généralement augmenter avec l'altitude pour atteindre, au niveau de la tropopause, les concentrations stratosphériques.

A l'échelle globale, la distribution d'ozone n'est pas homogène. Les concentrations troposphériques présentent des variabilités géographiques, saisonnières et interannuelles (Martin et al., 2002 ; Tsutsumi et al., 2003 ; Baehr et al., 2003 ; Fishman et al., 2003). Comme nous pouvons le voir sur la Figure I- 6, elles sont inégalement réparties sur les deux hémisphères. Les teneurs maximales en ozone sont observées dans l'hémisphère Nord entre 40 et 70 ppb et des teneurs plus faibles sont mesurées dans l'hémisphère sud entre 20 et 25 ppb (Marengo et Said, 1989). Elles illustrent bien la différence des émissions des deux hémisphères et en particulier l'industrialisation plus développée de l'hémisphère nord où les émissions anthropiques de précurseurs entraînent la formation de concentrations importantes d'ozone.

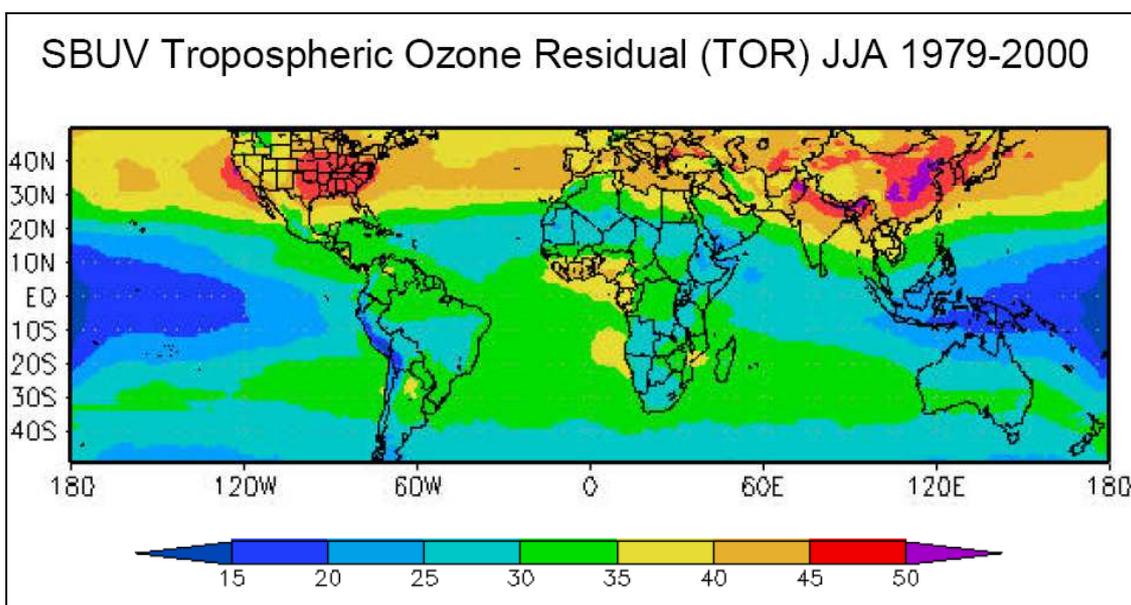


Figure I- 6 : Colonne résiduelle de l'ozone troposphérique en unités Dobson (DU) à partir des observations de TOMS et SBUV (Solar Backscattered Ultraviolet) (Fishman et al., 2003)

Cependant, des concentrations élevées en ozone peuvent être aussi observées au niveau des tropiques, en particulier au-dessus de l'Afrique de l'Ouest (Figure I- 6 ; Martin et al., 2002 ; Fishman et al., 2003 ; Jenkins et Ryu, 2004). Dans ces régions, la production photochimique à partir des émissions de précurseurs (COV, CO, NO_x) associées aux éclairs et aux feux de biomasse (Marengo et al., 1990 ; Crutzen et Andreae, 1990 ; Sauvage et al., 2007) peut aussi

être très importante conduisant à des teneurs élevées d'ozone (80 à 150 ppb). Ces panaches riches en ozone sont ensuite susceptibles d'être transportés en altitude et dispersés à l'échelle globale par les courants de la circulation atmosphérique (Fishman et al., 1996 ; Aghedo et al., 2007 ; Mari et al., 2008).

1.2.3.3. Oxydes d'azote

Les oxydes d'azote (NOx) regroupent le NO et le NO₂. Ils proviennent essentiellement des activités anthropiques de combustion (70 % des émissions totales). Ils sont produits à la surface par les activités industrielles, le trafic routier et la combustion de la biomasse.

Il existe aussi des sources naturelles comme l'activité biologique des sols (ex. Wildt et al., 1997) et les éclairs (Price et al., 1997 ; Schumann et Huntrieser, 2007). En effet, les éclairs sont la source la plus importante de NOx dans la haute troposphère (Jacob, 1996 ; Schultz et al., 1999 ; Huntrieser et al., 2007) et constituent 30 % des émissions naturelles de NOx (Delmas et al., 2005). Les puits principaux des NOx sont l'oxydation, le dépôt sec et le lessivage.

Les concentrations en NOx varient entre 40 et 80 ppt dans les régions éloignées (environnement marin) et entre 20 à 2000 ppb dans des atmosphères urbaines polluées (NRC, 1991). Les niveaux de fond globaux en NO₂ varient entre 5 et 70 ppb et restent les plus élevés en milieu urbain.

Leur courte durée de vie ne leur permet pas d'avoir une distribution homogène à l'échelle globale. Les observations satellitales de NOx (SCIAMACHY, GOME...) montrent clairement combien les activités de l'homme influent sur les concentrations globales et mettent en évidence leurs zones d'émissions géographiques : les zones industrialisées, les grandes villes et les zones de combustion de biomasse. Les concentrations les plus élevées observées se situent d'une part, près des zones de forte activité industrielle et des centres urbains, et d'autre part, au-dessus des régions tropicales influencées par la combustion de la biomasse et la convection nuageuse accompagnée d'éclairs.

1.2.3.4. Composés organiques volatils

Les Composés Organiques Volatils (COV) sont des molécules contenant au moins un atome de carbone associé à d'autres éléments tels que l'oxygène, l'hydrogène, les halogènes, etc. Ils ont une tension de vapeur suffisamment élevée ($> 0,01$ kPa à 293 K), dans les conditions normales de température et de pression, pour qu'une partie prépondérante du composé se trouve à l'état de vapeur (Le Cloirec, 1998). Très nombreux, ils regroupent plusieurs familles chimiques et des centaines d'espèces. Les COV comprennent les hydrocarbures non-méthaniques (HCNM) tels que les alcanes, alcènes, alcynes, aromatiques, mais aussi les

composés organiques oxygénés (tels que les aldéhydes, cétones et alcools), les hydrocarbures halogénés (chlorés, fluorés, bromés...) et les hydrocarbures polycycliques (HAP) (Le Cloirec, 1998).

Les COV ont des sources anthropiques et biogéniques. Ils peuvent être émis dans l'atmosphère directement par leurs sources (COV primaires) ou produit par des réactions chimiques dans la troposphère (COV secondaires). Les émissions anthropiques (environ 100 Tg (C).an⁻¹) sont largement dominées à plus de 80 % par les émissions naturelles (environ 500 à 1300 Tg (C).an⁻¹ mais ces estimations sont encore incertaines) (Guenther et al., 1995 ; Delmas et al., 2005 ; Sportisse, 2008). Les feux de biomasses sont aussi une source très importante de ces composés constituant 55 % des émissions anthropiques à l'échelle globale (Andreae et Merlet, 2001 ; Delmas et al., 2005 ; Karl et al., 2007).

Les sources anthropiques de COV sont principalement liées à la manipulation et la production d'hydrocarbures comme le raffinage du pétrole. La combustion de produits fossiles dans les sites urbains, les industries et les transports (véhicules ...) est aussi une source primordiale. La provenance des COV varie selon l'industrialisation du pays et les moyens de transport utilisés (selon l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques - OCDE). Les principaux COV anthropiques généralement mesurés sont les précurseurs d'ozone classés sur la base de leur réactivité, de leur abondance et de leur toxicité (Ozone Directive 2002/3/EC, liste dans le Tableau I- 1).

Tableau I- 1 : Sélection de COV et leur temps de vie vis-à-vis de OH pour $[OH] = 2 \times 10^6$ moléc.cm⁻³, (Atkinson, 2000 ; Atkinson et Arey, 2003 ; Atkinson et al., 2006)

Composés	Temps de vie	Composés	Temps de vie
Méthane	12 ans	Octane	0,7 j
Ethane	23,3 j	Benzène	9,4 j
Ethylène	16,3 h	Toluène	1,9 j
Acétylène	2,6 j	Ethylbenzène	19,8 h
Propane	10 j	m+p-Xylène	9,7 h
Propène	5,3 h	o-Xylène	10,2 h
Butane	2,5 j	1,2,4-Triméthylbenzène	4,3 h
Trans-2-butène	2,2 h	1,2,3-Triméthylbenzène	4,2 h
1-Butène	4,4 h	1,3,5-Triméthylbenzène	2,4 h
1,3-Butadiène	2,1 h	α -Pinène	2,6 h
1-Pentène	4,4 h	Formaldéhyde	1,2 j
2-Pentène	2,1 h	Méthanol	12 j
Isoprène	1,4 h	Acétone	53 j
Pentane	1,5 j	Acétaldéhyde	8,8 h
Hexane	1,1 j	Glyoxal	1,1 j
Heptane	0,9 j	CFC	> 2 ans

La source biogénique principale des COV est la végétation. Elle émet un large éventail de COV comprenant plus de 400 espèces parmi lesquels l'isoprène (plus de 40 % de la fraction

biogénique émise) et les monoterpènes (fraction estimée entre 11 % et 42 %) sont les plus abondants et les plus réactifs (Guenther et al., 1995). Les taux d'émissions de COV d'origine biogénique dépendent en partie du type de végétation et des facteurs climatiques comme la lumière, la température et l'humidité (Guenther et al., 1995).

La distribution des COV, gouvernée par les émissions, la photochimie et le transport des masses d'air, rencontre plusieurs incertitudes notamment à cause du grand nombre de composés et leur large spectre de réactivité. Les profils documentant la distribution des composés sont peu nombreux surtout en ce qui concerne des composés très réactifs comme l'isoprène. Cependant, certaines observations résultent des études menées et renseignent sur la distribution des COV à l'échelle planétaire (Hewitt, 1999 ; Bonsang et Boissard, 1999).

A l'échelle locale, l'influence des sources d'émissions comme les sites urbains sur le contenu atmosphérique en COV est important. Aussi, une variabilité saisonnière est notée à cause de la différence d'ensoleillement qui joue sur les émissions surtout biogéniques et la destruction photochimique. A l'échelle globale, une variabilité latitudinale est observée avec des concentrations plus élevés dans l'hémisphère nord (Ehhalt et al., 1985 ; Rudolph et Thomas, 1988) (Figure I- 7). Aux tropiques, les émissions biogéniques issues des forêts tropicales est clairement marquée (Figure I- 8). Dans la troposphère libre, les concentrations sont généralement faibles. Cependant, des concentrations importantes, même pour des composés très réactifs tel l'isoprène, ont été observées sous l'influence du transport vertical (ex. Greenberg et Zimmerman, 1984 ; Ehhalt et al., 1985 ; Dickerson et al., 1987 ; Boissard et al., 1996 ; Fischer et al., 2003).

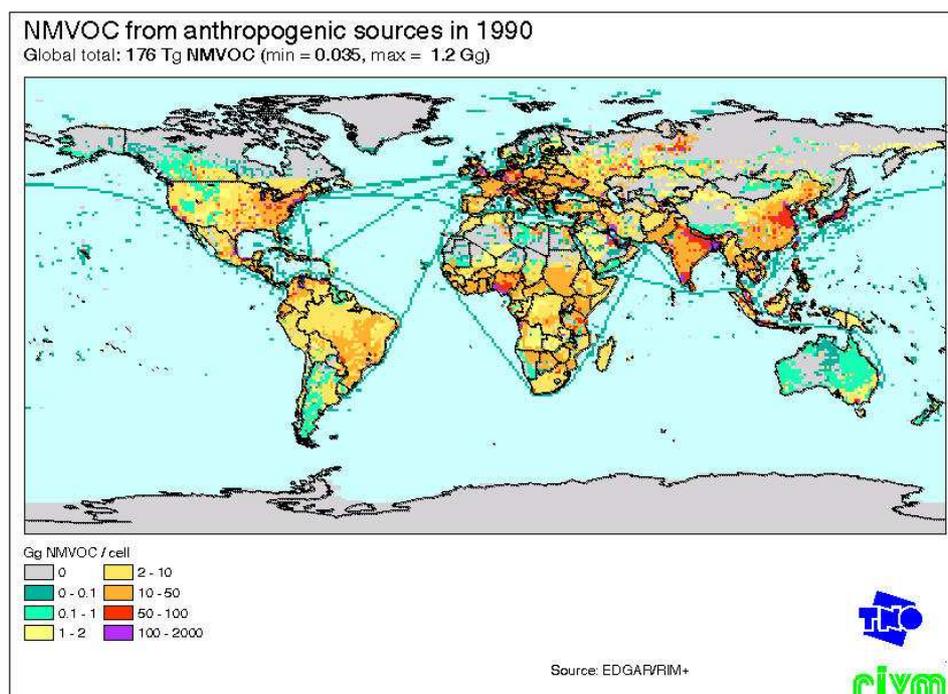


Figure I- 7 : Distribution des COV pour l'année 1990 (EDGAR 2.0 ; Olivier et al., 1994)

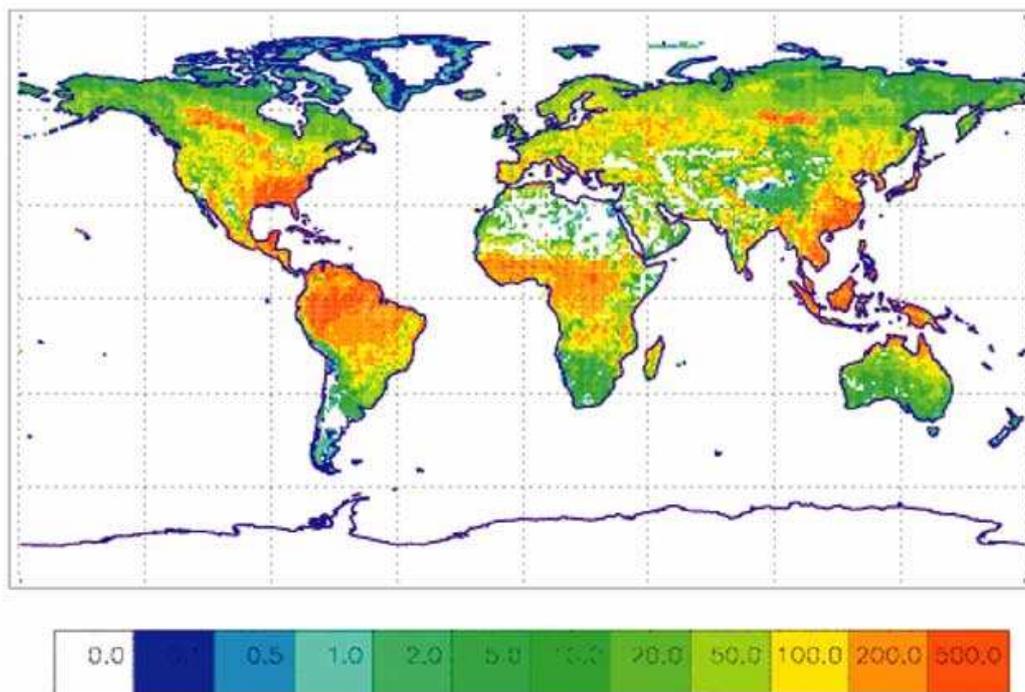


Figure I- 8 : Emissions d'isoprène pour le mois de juillet (10^9 molécules $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) (Base GEIA Global Emission Inventory Activity)

Les propriétés physico-chimiques très variées des COV déterminent leur devenir atmosphérique. La volatilité de ces composés leur confère l'aptitude de se propager plus ou moins loin de leur lieu d'émission, entraînant ainsi des impacts directs et indirects sur les êtres vivants et l'environnement. Au-delà de l'impact sanitaire avéré de certains composés (ex. le benzène est hautement toxique), les COV sont reconnus comme étant l'un des déterminants gouvernant la chimie photooxydante troposphérique. Ils peuvent alors avoir des répercussions à différentes échelles spatio-temporelles. A l'échelle locale à proximité des zones d'émissions intenses, leur oxydation entraîne le développement de panaches d'ozone et d'espèces secondaires réactives. Aussi, les COV peuvent être transportés loin des zones sources et, associés au système CO et NO_x, contrôlent l'abondance de l'ozone et la capacité oxydante de l'atmosphère à l'échelle globale.

1.2.3.5. Monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone (CO) est un gaz qui influence indirectement l'effet de serre (Evans et Puckrin, 1995). Il est toxique et très nocif pour la santé. Il résulte principalement de réactions de combustion incomplète d'hydrocarbures fossiles et de biomasses. Il peut aussi être produit lors de la plupart des réactions d'oxydation. Son puits essentiel est sa destruction par le radical OH (Hauglustaine et al., 1998 ; Finlayson-Pitts et Pitts, 2000 ; Granier et al., 2000).

Le CO est un composé relativement stable avec un temps de vie moyen de 2 mois. Il est un traceur atmosphérique des processus de combustion et donc un traceur des pollutions anthropogéniques et des feux de biomasse (Forster et al., 2001). Son suivi à différentes échelles permet d'établir la provenance des masses d'air et fournit des indications sur le transport horizontal et vertical des masses d'air.

Les concentrations en CO les plus élevées sont rencontrées dans la couche limite atmosphérique près de sources de combustion et atteignent la dizaine de ppm (Riveros et al., 1998). Dans la troposphère libre, les concentrations en CO sont moins importantes.

A l'échelle globale, les concentrations en CO varient entre environ 50 et 150 ppb dans les atmosphères dites « éloignées » (Parrish et al., 1991 ; Novelli et al., 1998 ; Derwent et al., 1998). Les concentrations en CO montrent une variabilité saisonnière dans les deux hémisphères mais les sources de CO les plus concentrées, s'élevant à 30 % de la production globale, sont situées essentiellement dans les régions industrialisées de l'hémisphère nord (Khalil et Rasmussen, 1990 ; Novelli et al., 1998). Les feux de biomasses constituent la moitié des émissions de CO à l'échelle globale (Andreae et al., 1988).

La distribution du CO présente des variabilités qui peuvent influencer la production d'ozone à l'échelle globale. Etant un composé plutôt stable, il contribue à la production d'ozone sur des échelles de temps de l'ordre de la semaine au mois.

1.3. Conclusions

Les problèmes de qualité de l'air à l'échelle locale, de modification de la capacité oxydante atmosphérique et le changement climatique à l'échelle globale sont liés à la composition chimique de l'atmosphère et son évolution. La composition chimique de l'atmosphère dépend d'un grand nombre de paramètres : émissions anthropiques et naturelles, réactions photochimiques et processus dynamiques de transport. Le couplage entre dynamique et chimie est complexe et s'opère, comme nous venons de la montrer, à différentes échelles. La composition chimique atmosphérique et son évolution doivent donc être évaluées au regard de ces différents processus pour mieux maîtriser ses impacts sur le système atmosphérique. Cet impact est particulièrement avéré dans certaines régions sensibles comme la troposphère tropicale, présentée dans la section suivante.

2. Les régions tropicales

2.1. Sensibilité des régions tropicales

Dans le système climatique, les régions tropicales jouent un rôle très particulier. Elles assurent des couplages actifs entre atmosphère, océan et surfaces continentales. Les latitudes tropicales influencent par cela la dynamique et la chimie aux échelles locales et globales et affectent ainsi le climat planétaire.

Les conditions de surface de ces régions (savane, forêt tropicale, forêt amazonienne, ...) font d'elles des zones source considérables de précurseurs d'ozone tels les COV biogéniques émis par la végétation et les NO_x émis par les sols (Saxton et al., 2007 ; Delon et al., 2008).

De part leur localisation géographique sur l'équateur, les régions tropicales reçoivent un fort ensoleillement. L'activité photochimique résultante indique des concentrations en radicaux deux fois supérieures aux concentrations observées aux moyennes latitudes et conduit à de grandes quantités d'ozone (Crutzen et Zimmermann, 1991 ; Crutzen et al., 1999 ; Lawrence et al., 2001 ; von Kuhlmann, 2001).

D'un point de vue dynamique, les régions tropicales sont au cœur de la circulation atmosphérique générale. Elles subissent les processus dynamiques et météorologiques les plus violents comme la convection nuageuse profonde, modulés par la zone de convergence intertropicale (ZCIT) et qui assurent le transport des masses d'air sur tout le globe.

Finalement, les régions tropicales sont affectées par les changements récents dus à la croissance démographique et le développement urbain. Les activités agricoles et industrielles qui se développent, entraînent une forte déforestation et une modification du type d'émissions biogéniques et anthropiques. Ces changements augmentent les émissions de polluants atmosphériques et des précurseurs d'ozone comme le prévoient des scénarios d'émissions futures (Nakicenovic et al., 2000).

Pour toutes ces raisons, la physico-chimie atmosphérique est ambiguë au niveau des tropiques vue que les émissions des constituants troposphériques, leur photochimie et leur transport se font de façon intense. L'étude de leur influence sur la chimie atmosphérique et le climat est une tâche importante pour la communauté de chimie atmosphérique : une meilleure compréhension de la physico-chimie atmosphérique globale nécessite une bonne connaissance de la chimie atmosphérique en zones tropicales.

2.2. Etat des connaissances et incertitudes

Les lacunes sur la distribution des constituants atmosphériques sur les tropiques, et notamment l'ozone, sont intimement liées à la sensibilité des régions tropicales mais surtout aux limites des connaissances et aux manques d'observations renseignant ces régions-là.

L'intérêt pour étudier ces régions s'est accru depuis l'observation de concentrations d'ozone troposphérique importantes au niveau des tropiques. Ce fut le cas pour les observations issues du satellite TOMS (Fishman et al., 1990 ; Martin et al., 2002) où des concentrations d'ozone dépassant les 70 ppb se présentaient au-dessus de l'Afrique (Figure I- 9).

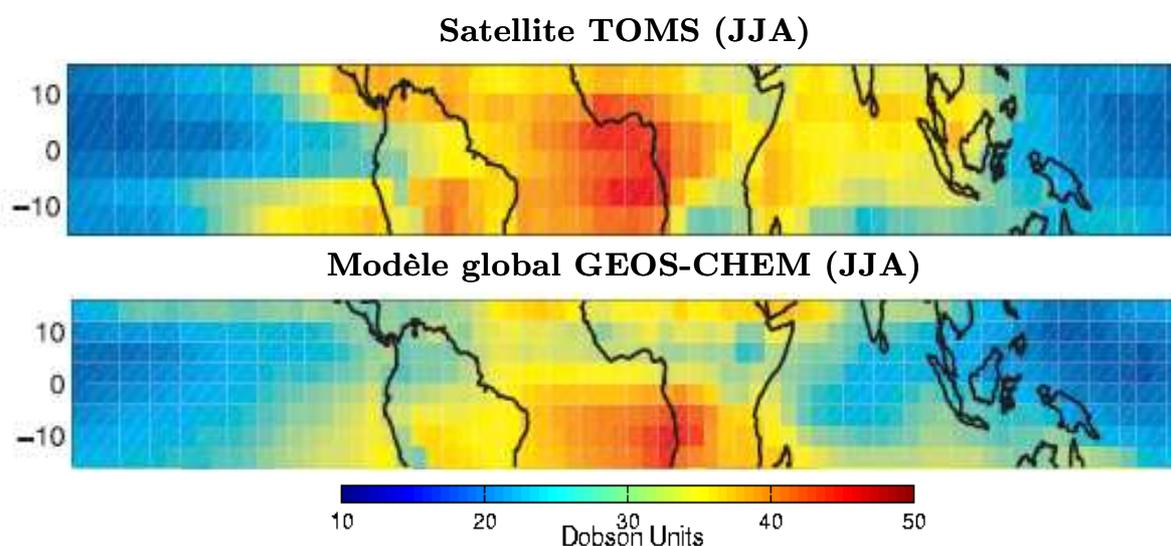


Figure I- 9 : Colonne d'O₃ troposphérique moyenne dans la ceinture tropicale vue par le satellite TOMS et le modèle GEOS-CHEM pour juin, juillet et août (Martin et al., 2002)

De larges divergences demeurent actuellement entre modèles et observations (Martin et al., 2002 ; Eskes et al., 2002 ; Stevenson et al., 2006), en particulier pour le bilan de l'ozone. La Figure I- 9 montre la distribution d'ozone sur la colonne troposphérique dans la ceinture tropicale, issues d'observations par le satellite TOMS et à partir du modèle global GEOS-CHEM sur les mois de juin, juillet et août. Les comparaisons entre observations et modèle montrent des différences notables et de manière plus marquée pour l'Afrique de l'Ouest. Le modèle sous-estime les concentrations en ozone ce qui met en évidence notre méconnaissance des processus mis en jeu dans ces régions du globe.

Ces différences rendent compte en particulier du couplage complexe entre les processus chimiques et dynamiques dans ces régions, associés aux émissions de précurseurs gazeux encore incertaines. En particulier, la représentation des processus dynamiques comme la convection nuageuse profonde restent une des composantes les plus problématiques dans les modèles atmosphériques. La paramétrisation de la convection est d'autant plus importante puisqu'elle

influence la distribution des espèces très réactives et affecte la chimie dans la haute troposphère.

2.2.1. Impact sur les précurseurs

L'une des premières observations attestant de l'impact de la convection nuageuse profonde sur la composition troposphérique date des années 1980 : des concentrations en CO avoisinant les niveaux de surface ont été mesurées dans l'enclume d'un cumulonimbus à 10 km d'altitude durant la campagne aéroportée PRESTROM au-dessus de l'Oklahoma (Dickerson et al., 1987).

Les augmentations des concentrations de précurseurs d'ozone semblent être ainsi très importantes dans la haute troposphère lors d'épisodes convectifs comme en témoignent plusieurs campagne aéroportées (ex. Dickerson et al., 1987 ; Pickering et al., 2001 ; Colomb et al., 2006). Fischer et al. (2003) ont mesuré des concentrations en benzène 6 fois plus importantes dans la haute troposphère par rapport aux concentrations dans des conditions non convectives durant la campagne MINOS en Méditerranée orientale. La Figure I- 10 en montre un exemple où une augmentation significative des concentrations est observée à 8 et 10,5 km pour le CO les NO_x et différents COV.

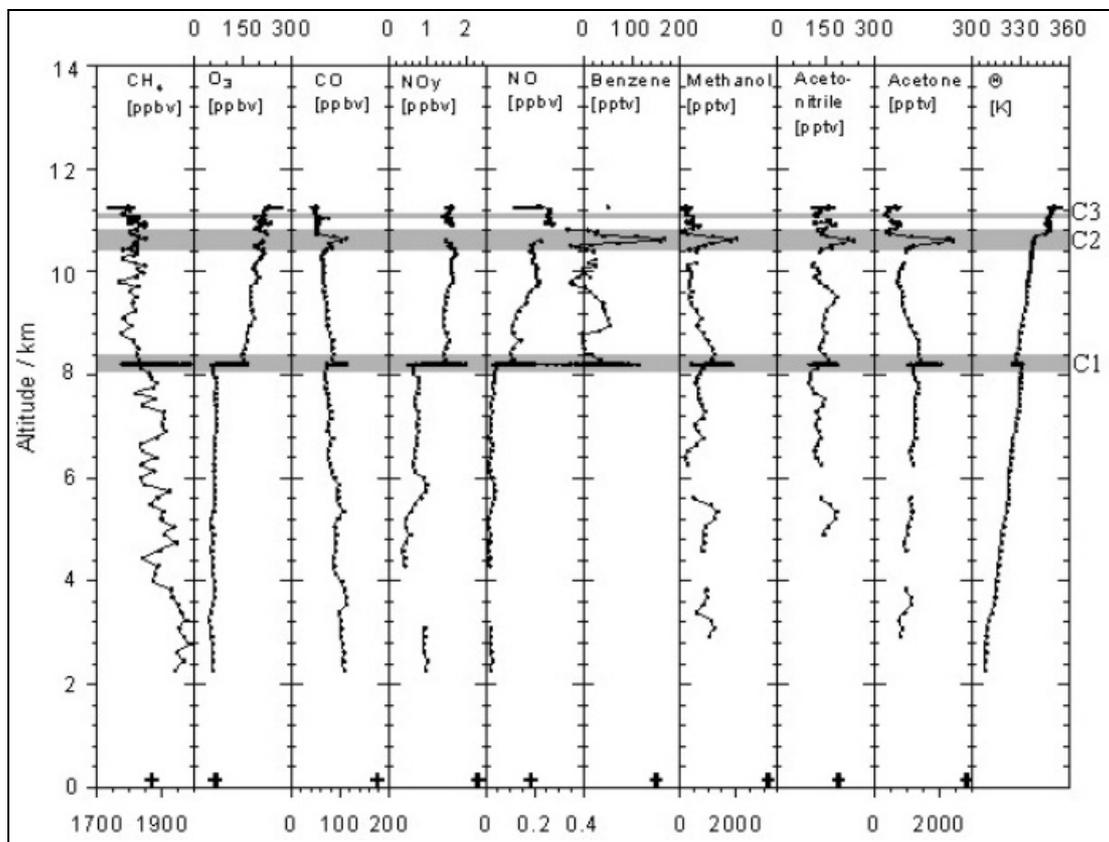


Figure I- 10 : Profils verticaux des composés gazeux durant MINOS en Méditerranée orientale (Fischer et al., 2003)

Les profils verticaux typiques rencontrés lors de conditions convectives présentent généralement une allure en « C » (Figure I- 11). Ceci est lié à la détection de niveaux significatifs de composés gazeux dans la haute troposphère, proches des niveaux de la couche limite de surface, et mettant en évidence le transport des masses d'air depuis la couche limite (Pickering et al., 1988 ; Blake et al., 1996 ; Fischer et al., 2003 ; Doherty et al., 2005). Les processus de dilution subis dans un MCS semblent être minimales comme le démontrent certains auteurs par des études de modélisation (Hauf et al., 1995 ; Ström et al., 1999).

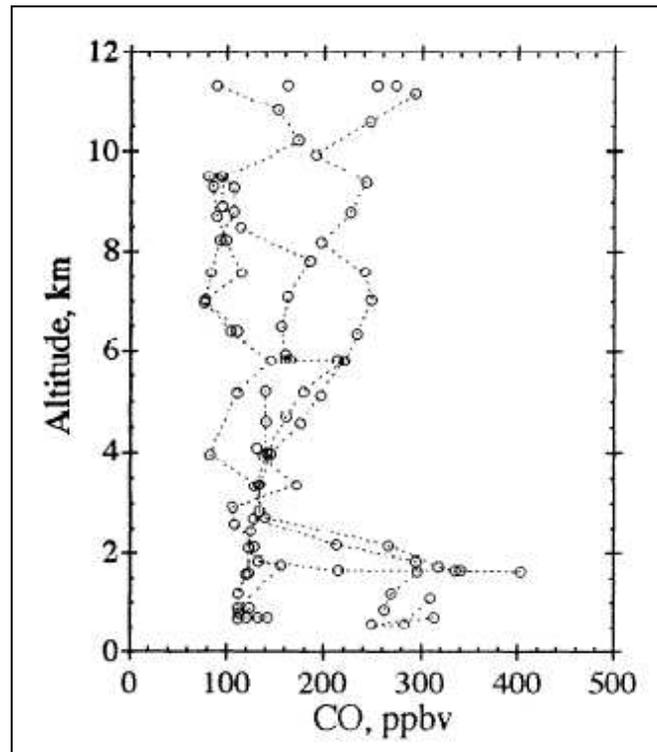


Figure I- 11 : Profil vertical en « C » du CO mesuré au-dessus du Brésil durant TRACE-A d'après Blake et al. (1996)

2.2.2. Impact sur l'ozone

Dans la troposphère, la concentration d'ozone évolue en réponse à divers processus que sont (i) la production/destruction in-situ résultant des émissions de surface, (ii) les intrusions stratosphériques, (iii) le transport des masses d'air par des mouvements horizontaux et verticaux.

Dans la couche limite et notamment dans des zones couvertes de végétation, l'ozone est constamment détruit par réactions chimiques et dépôt à la surface (ex. Galbally et Roy, 2007) ; ses concentrations sont généralement faibles. Le transport vertical, par convection, emmène donc dans la troposphère libre des masses d'air pauvres en ozone. La convection

apparaît comme un puits d’ozone (Kley et al., 1996 ; Solomon et al., 2005) dans l’environnement des systèmes convectifs. Le profil vertical d’ozone caractéristique des conditions convectives affichera une allure en « S » (Figure I- 12), (Folkins et al., 2002 ; Thompson et al., 2003). Cependant, le transport de masse d’air plus pauvres en ozone s’accompagne aussi d’un enrichissement en précurseurs gazeux (ex. Pickering et al., 1993 ; Ellis et al., 1996 ; Thompson et al., 1997 ; Miyazaki et al., 2003 ; Bertram et al., 2007) qui va conduire à une production différée d’ozone en aval des systèmes convectifs. Diverses études (modèles de boîte et observations) montrent en effet que la production d’ozone s’effectue dans l’enclume du système convectif plusieurs jours suivant un événement convectif à des taux de production très variables allant de 0,5 à 8 ppb/jour (Thompson et al., 1997 ; Miyazaki et al., 2002 ; Bertram et al., 2007). La formation d’ozone, non-linéaire, dépend étroitement des concentrations en COV transportés massivement par la convection et en NO_x, produits dans la haute troposphère par les éclairs associés aux systèmes convectifs (Huntrieser et al., 2007). Les observations de Thompson et al. (1997) montrent que 20 à 30 % des concentrations en ozone observées dans la haute troposphère résultent de l’activité convective.

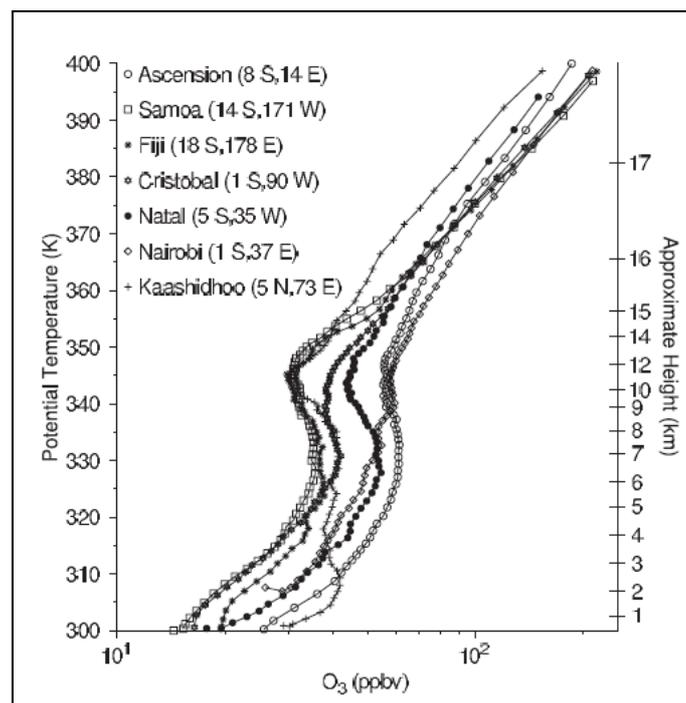


Figure I- 12 : Profils verticaux d’ozone mesurés par ozone-sondes pour différents sites affectés par la convection (Folkins et al., 2002)

Si les modèles de boîtes montrent une production systématique d’ozone en aval des systèmes convectifs, l’impact de la convection nuageuse profonde à l’échelle globale amène à des résultats divergents selon les modèles.

Certains modèles montrent une diminution des concentrations en ozone. Lelieveld et Crutzen (1994) montrent une diminution de 20 % de l'ozone global dans une simulation par un modèle global 3D mais qui ne prend pas en compte la chimie des COV. Doherty et al. (2005) utilisant le modèle couplé chimie-climat STOCHEM-HadAM3 montrent que l'effet de redistribution de l'ozone durant un épisode convectif est plus important que sa production in situ. Cela mène à une diminution de 13 % de l'ozone troposphérique global.

A l'inverse, d'autres modèles montrent quant à eux une augmentation des concentrations en ozone. Les simulations effectuées par Lawrence et al. (2003) utilisant un modèle global de chimie-transport (MATCH-MPIC) montrent une augmentation allant jusqu'à 12 % sur le bilan global d'ozone dans la troposphère après un épisode convectif. Cette augmentation est essentiellement expliquée par le transport convectif des précurseurs d'ozone que sont les COV et les NOx. Les écarts avec Doherty et al. (2005) s'expliqueraient par les différences entre les inventaires d'émissions de NOx et de COV avec lesquels les modèles sont initialisés (Doherty et al., 2005).

Finalement, les résultats des modèles démontrent l'influence du transport convectif des précurseurs d'ozone sur son bilan et montre la double action de la convection : une diminution localement et une augmentation en différé. Généralement, un bilan d'ozone positif est observé, à l'exception de quelques études. Ces différents constats montrent que les processus physico-chimiques qui contrôlent la variabilité des constituants atmosphériques, dont l'ozone aux tropiques, restent encore très incertains. Ces divergences sont essentiellement dues aux incertitudes sur les données utilisées dans la paramétrisation du modèle notamment les émissions, la convection et l'état de la redistribution des composés par la convection dans la haute troposphère. Pour combler ces manques, le recueil d'observations comme contraintes aux modèles se révèlent nécessaires dans ces régions du globe.

Plusieurs campagnes ont été menées durant ces dernières années dans les régions tropicales continentales et marines (Tableau I- 2) : Amazonie, Afrique, Atlantique tropical, Océan Indien. Ces expériences ont visé différents objectifs. Certaines ont visé la caractérisation des émissions biogéniques des écosystèmes forestiers et des feux de biomasses, très courants dans ces régions. Elles ont également visé une meilleure compréhension de la photochimie associée aux processus dynamiques de transport (Afrique et région amazonienne), notamment l'export des panaches de feux de biomasse depuis le continent africain vers l'Océan Atlantique et le continent sud-américain (TRACE-A ; DECAFE ; SAFARI ; ABLE 2A).

D'autres campagnes se sont intéressées à l'étude de la convection nuageuse profonde comme TROCCINOX et HIBISCUS au Brésil, UTHOPIAN en Europe, SCOUT-O3 en Australie, INDOEX dans l'océan indien.

Tableau I- 2 : Campagnes de mesures dans les régions tropicales

Acronyme	Localisation et période	Référence
ABLE 2A	Forêt amazonienne, juillet – août 1985	Kesselmeier et al., 2000
TROPOZ I, II	Afrique de l'Ouest, 1987 et 1991	Jonquieres et al., 1998
DECAFE	Congo, Afrique centrale, février 1988	Fontan et al., 1992
FOS/DECAFE	Côte d'Ivoire, Afrique de l'Ouest, 1991	Lacaux et al., 1995
SAFARI-92	Afrique du Sud, septembre – octobre 1992	Lindesay et al., 1996
TRACE-A	Atlantique tropical – août 1992	Fishman et al., 1996
SAFARI-94	Afrique du Sud, mai 1994	Helas et al., 1995
ESPRESSO	Afrique centrale, novembre -décembre 1996	Delmas et al., 1999
GABRIEL	Surinam, 1998	Stickler et al., 2007
SHADOZ	Kenya, Afrique du Sud, Benin, depuis 1998	Thompson et al., 2003
TROCCINOX	Brésil, 2002 - 2005	Huntrieser et al., 2007 Mari et al., 2006
INDOEX	Océan indien – 1999	Mitra, 2004
SAFARI-2000	Zambie, août – septembre 1999, 2000	Swap et al., 2003
MOZAIC	Mesures sur les avions de ligne desservant les villes africaines (1997-2004)	Marenco et al., 1998
HIBISCUS	Brésil, février – mars 2004	Pommereau et al., 2007
AMMA	Afrique de l'Ouest, depuis 2004	Redelsperger et al., 2006

Les campagnes en Afrique de l'Ouest ont jusque là exploré la basse et moyenne troposphère en relation avec les émissions et la photochimie : campagnes FOS/DECAFE (Lacaux et al., 1995) et TROPOZ (Jonquieres et al., 1998).

Récemment, un intérêt accru s'est porté sur la haute troposphère tropicale en Afrique de l'Ouest avec l'observation du paradoxe de l'ozone sur l'Atlantique Sud (Jenkins et Ryu, 2004). En effet, durant les saisons des feux en Afrique Centrale et du Sud (juin, juillet et août), les concentrations les plus élevées en ozone sont mesurées au-dessus du continent Africain, dans l'hémisphère Nord.

Ainsi, de grandes incertitudes demeurent encore sur la distribution des composés clés troposphériques au niveau des tropiques, en particulier l'ozone et ses précurseurs comme les COV, le CO et les NO_x, mais aussi d'autres oxydants comme les radicaux ou encore les aérosols. Ceci est particulièrement avéré en Afrique de l'Ouest. Les concentrations d'ozone en particulier sont élevées et, comme nous l'avons montré au paragraphe 2.2.2, ces dernières sont mal reproduites par les modèles globaux de chimie-transport (Lelieveld et Crutzen, 1994 ; Martin et al., 2002 ; Lawrence et al., 2003 ; Doherty et al., 2005).

2.3. Particularité de l'Afrique de l'Ouest

Au-delà de concentrations élevées en ozone (cf. section 2.2.), le développement de processus dynamiques sporadiques et violents et en particulier les systèmes convectifs de méso-échelle (MCS : Mesoscale Convective System) a lieu fréquemment en Afrique de l'Ouest en saison de mousson (Figure I- 13), (Laing et Fritsch, 1993 ; Mohr et Zipser, 1996 ; Houze, 2004 ; Zipser et al., 2006). Les masses d'air présentes près de la surface sont susceptibles alors d'être transportées loin des zones sources, dans la troposphère libre et sur de longues distances. Ce processus est d'autant plus important que l'Afrique de l'Ouest est une région où des sources majeures d'espèces précurseurs d'ozone sont présentes (Hao et al., 1996 ; Saxton et al., 2007 ; Delon et al., 2008 ; Stewart et al., 2008).

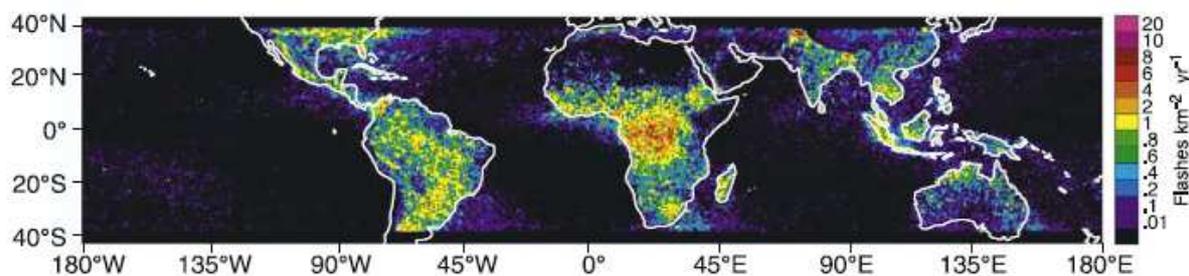


Figure I- 13 : Distribution globale annuelle des MCS à partir des éclairs pour les mois de juin, juillet et août (Houze, 2004).

Cela mène au transport de masses d'air chargées en composés réactifs dans des zones éloignées et propres (ex. la haute troposphère). Ces émissions locales de précurseurs ont donc un impact sur la composition chimique de l'atmosphère à moyenne et grande échelle et vont avoir une implication sur le climat à l'échelle globale. Les processus physico-chimiques en AO présentent une grande interaction avec la chimie troposphérique. Pour cela, l'Afrique de l'Ouest est une région très appropriée pour étudier l'impact de la convection nuageuse profonde et des MCS sur la photochimie des masses et leur contribution au bilan d'ozone.

2.3.1. Couverture de surface

Les conditions de surface jouent un rôle important dans la chimie atmosphérique et le cycle de mousson en AO au travers de la végétation (Zheng et Eltahir, 1998) et de l'activité anthropique qui apportent dans la troposphère de larges quantités d'aérosols et de polluants gazeux.

La couverture de surface dans la région a subi des modifications majeures durant les cinquante dernières années (Fairhead et Leach, 1998). La déforestation et l'urbanisation se font massivement. Les déserts et les terres arables cultivées gagnent en superficie au détriment de la couverture végétale naturelle. Cela est un des acteurs majeurs causant le dérèglement

climatique en Afrique de l'Ouest (Redelsperger et al., 2002a ; Wright et Muller-Landau, 2006 ; Redelsperger et al., 2006).

La région offre différents types de couverture de surface, organisés en trois bandes zonales intimement liées aux précipitations (Figure I- 14). Elle présente un gradient Nord-Sud très marqué et varie de la zone Sahélienne à la forêt tropicale en passant par la savane.

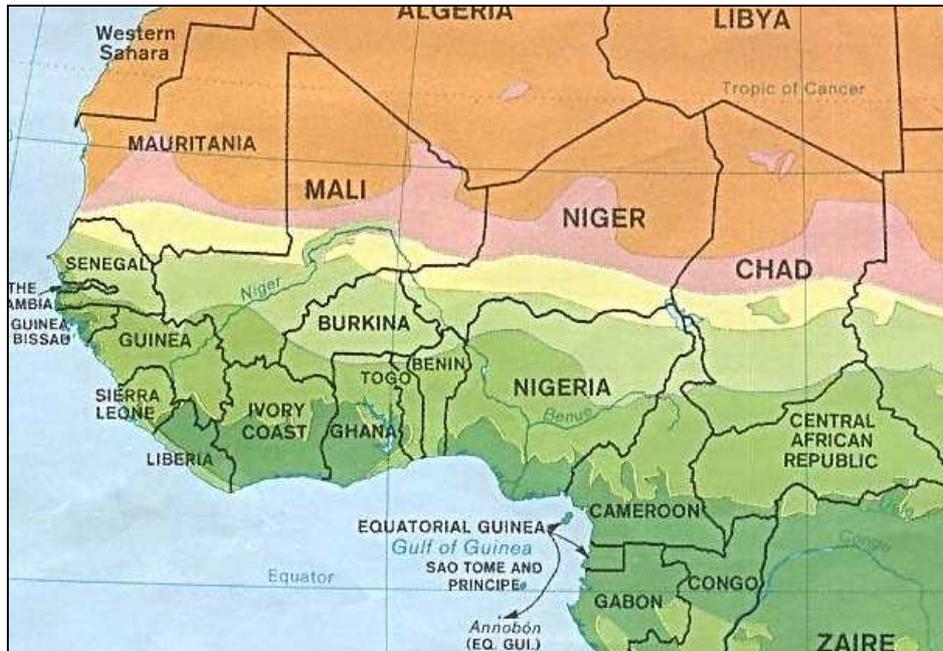


Figure I- 14 : Carte de la couverture végétale naturelle en AO allant du désert (orange) à la forêt tropicale (vert foncé) en passant par la steppe (jaune) et la savane (vert clair)

La région sahélienne, très sèche, s'étend au-delà de 12°N de latitude. Cette zone est constituée de sols dénudés, la couverture végétale étant pratiquement inexistante. Les principales émissions se limitent aux émissions de NOx par les sols (Stewart et al., 2008).

En dessous de ces latitudes, la couverture végétale se densifie allant de la savane à la forêt tropicale (< 7°N).

La savane en AO se situe aux latitudes entre 12°N et 7°N. Les interactions entre cet écosystème et l'atmosphère sont importantes. Les types des émissions et leurs intensités vont dépendre du type de végétation et de sa densité. La forêt tropicale s'étend sur la zone à partir de 7°N et va jusqu'au Golfe de Guinée. La végétation de la forêt tropicale est très hétérogène. Les masses d'air circulant au-dessus de la forêt vont s'enrichir en hydrocarbures naturels, majoritairement en isoprène et terpènes. De ce fait, les masses d'air contiennent un ensemble d'espèces favorables à la production d'ozone. Toutefois, le dépôt sec est très élevé surtout au-dessus de la forêt (Matsuda et al., 2005). La forêt se présenterait alors comme un puits d'ozone par dépôt au sol et sur la végétation.

2.3.2. Emissions

En Afrique de l'Ouest, les émissions peuvent avoir une origine aussi bien naturelle qu'anthropique. Les poussières désertiques tiennent un rôle important dans la région, le désert saharien étant une source considérable de particules et d'aérosols qui ont un impact avéré sur le bilan radiatif de l'atmosphère (Ginoux et al., 2001 ; Laurent et al., 2008). Il faut aussi mettre en exergue que les feux de biomasses présentent les émissions les plus importantes de la région.

i. Emissions naturelles

La part des émissions biogéniques est considérable dans les régions tropicales et elle affecte significativement la composition de la troposphère dans ces régions-là (ex. Aghedo et al., 2007). Leurs sources majeures sont les émissions de surface émanant des sols et de la végétation. Par ailleurs, les éclairs et les combustions de biomasse sont aussi des sources très fortes dans la région. En période de mousson ce sont principalement les émissions de surface et les éclairs qui dominent. Les émissions sont essentiellement composées d'isoprène (Saxton et al., 2007) et de NO_x (Delon et al., 2008). D'après les simulations effectuées par un modèle global 3D de chimie-transport (Williams et al., 2009), les émissions de NO par les sols sont responsables de 2 à 45 % de l'ozone dans la troposphère en Afrique ainsi que de 10 % de l'ozone dans la haute troposphère. Les sources de COV biogéniques (C1 à C3) représentent 2 à 4 % de bilan global de COV et influencent significativement le contenu en composés organiques dans la région.

ii. Emissions anthropiques

Les émissions anthropiques, quoique moins importantes que les biogéniques, croissent considérablement avec le développement urbain. Les émissions anthropiques sont concentrées autour des sites urbains et industriels qui sont encore peu nombreux en AO et se limitent à quelques villes. Par contre, les sources urbaines de pollution sont intenses mais encore insuffisamment documentées (Lioussé et al., 2009 ; Ancellet et al., 2008 (personal communication)). Les émissions émanant des villes, surtout côtières comme Cotonou (6.3°N, 2.4°E) au Bénin ou Lagos (6,35°N, 3,02°E) au Nigéria ne sont pas négligeables. Niamey (13.5°N, 2.1°E) la capitale du Niger est aussi une source significative de composés gazeux essentiellement émis par le trafic et les foyers domestiques. Puisque les réglementations sur les émissions ne sont pas encore établies dans les villes de la région, la pollution urbaine est très importante et d'énormes quantités de CO, NO_x et COV sont ainsi relarguées dans l'atmosphère.

iii. Feux de biomasses

Les feux de biomasses désignent principalement les feux de végétation. Il ne s'agit pas uniquement de processus naturels, ils peuvent aussi provenir des activités humaines et agricoles par les feux domestiques utilisant le bois comme combustible. Pourtant, la majorité des feux de biomasses sont des feux de savane, les feux issus de l'activité humaine étant les moins importants.

La part la plus importante des émissions en Afrique est réservée aux feux de biomasse (Hao et al., 1996). Ils sont considérés comme la source principale de pollution atmosphérique de la région (Marufu et al., 2000). Avec l'Amérique du sud et le sud de l'Asie, l'Afrique est une des régions sources les plus intenses.

La distribution des feux suit un cycle saisonnier sur le continent africain et diffère d'une région à l'autre avec un maximum marqué au milieu de la saison sèche dans les deux hémisphères.

Les émissions émanant des feux vont dépendre du type de végétation brûlée et de l'avancement de la réaction de combustion. Les composés émis sont essentiellement du CO₂, du CO, des suies et des COV (comme les HCNM ou le formaldéhyde). Les émissions associées aux feux vont aussi engendrer d'importantes concentrations d'aérosols (Hao et al., 1996 ; Swap et al., 2003 ; Karl et al., 2007 ; Yokelson et al., 2008).

Les impacts et les conséquences de ces émissions sont connus mais pas encore bien quantifiées tel que l'impact sur le bilan radiatif ou l'augmentation des gaz à effet de serre. Les fortes concentrations en COV et NOx amenées dans l'atmosphère et soumises à un intense rayonnement solaire entraînent une photochimie très active et des niveaux d'ozone qui atteignent des maxima au niveau des tropiques. Diverses campagnes et études telles que TRACE A (Pickering et al., 1996) ou EXPRESSO (Delmas et al., 1999) ont mis en évidence que des maxima en ozone rencontrés même loin des zones de feux, au-dessus de l'océan Atlantique par exemple, étaient dus aux processus de combustion de biomasses se produisant en Afrique et en Amérique du Sud et transportés sur de longues distances (Fishman et al., 1996 ; Singh et al., 1996). Durant la saison humide dans l'hémisphère nord, l'Afrique de l'Ouest reçoit des panaches de feux de biomasses émanant d'Afrique centrale dans l'hémisphère sud (Mari et al., 2008 ; Ancellet et al., 2009). L'impact des feux ne se limite donc pas à l'échelle locale mais s'étend à l'échelle globale.

2.3.3. Le climat tropical

2.3.3.1. Circulation atmosphérique en Afrique de l'Ouest

Le cœur de la circulation atmosphérique générale se situe aux latitudes tropicales puisque ces régions reçoivent le rayonnement solaire le plus intense. Dans les régions tropicales et en particulier en Afrique de l'Ouest, la circulation des masses d'air est gouvernée par la convergence de deux grandes masses d'air (Figure I- 15) :

- o Dans l'hémisphère Nord, l'anticyclone nord-africain des Açores donne naissance aux alizés de nord-est appelés flux d'Harmattan. Il s'agit d'un vent continental, chaud et sec, suite à son passage sur les régions sahéliennes.
- o Dans l'hémisphère Sud, l'anticyclone de l'atlantique-Sud de Sainte-Hélène donne naissance aux alizés du sud-est ou flux de mousson. C'est un vent plus humide et plus froid que l'Harmattan, résultat de son passage au-dessus de l'océan atlantique.

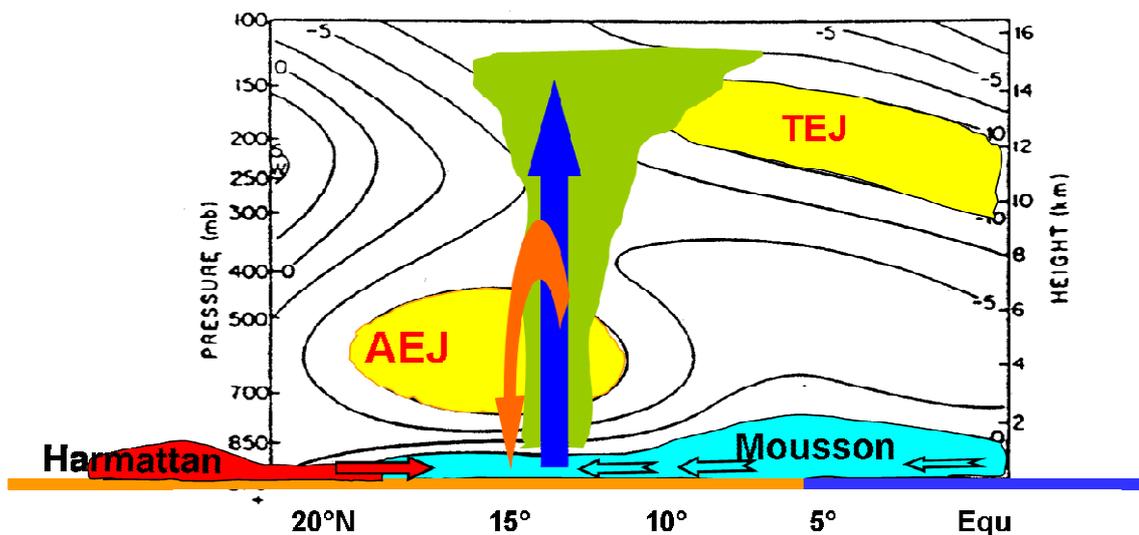


Figure I- 15 : Coupe verticale méridienne des vents zonaux au niveau de la ZCIT (adaptée de Reed et al., 1977)

Ces courants venus des deux hémisphères convergent au niveau de la ZCIT située au voisinage de l'équateur et qui sépare les vents du Sud des vents du Nord. La ZCIT constitue le point de rencontre des deux flux et forme un front appelé Front Inter Tropical (FIT) (Redelsperger et al., 2002b). Le déplacement en latitude de la ZCIT gouverne l'alternance des saisons et détermine les régimes de pluie. Ce déplacement est lié au positionnement du soleil au zénith. En Afrique, la ZCIT se déplace entre 5°N en janvier et 20°N en août. Le mois de janvier se situe au milieu de la saison sèche dans l'hémisphère nord où les pluies se font rares et l'activité convective réduite. Le mois d'août est au cœur de la saison humide dans l'hémisphère nord durant laquelle les précipitations atteignent leur maximum et l'activité

convective est la plus intense. En effet, la vapeur d'eau est une des sources principales d'énergie pour la convection. Sa condensation permet la réalisation de la convection profonde et la formation des nuages aux latitudes tropicales.

Aux altitudes plus élevées, deux principaux courants gouvernent la circulation atmosphérique durant cette saison : le Jet d'Est Africain (AEJ) et le Jet d'Est Tropical (TEJ). L'AEJ est un vent d'Est situé dans la moyenne troposphère vers 4 - 6 km d'altitude ayant une intensité moyenne de 8 m.s⁻¹. Le TEJ est situé à une altitude plus élevée (vers 12 - 13 km) et présente une vitesse moyenne de 15 à 20 m.s⁻¹.

2.3.3.2. La saison humide ou saison de mousson

« Mousson » vient du mot arabe « mawsim » et signifie « saison ». En météorologie, le système de mousson est généralement décrit comme un changement de direction des vents de surface au passage de l'équateur. La mousson est une circulation d'origine thermique due à la différence de températures entre les surfaces continentale et marine en Afrique de l'Ouest. La mousson caractérise la saison des pluies.

En Afrique de l'Ouest, elle s'étend de juin à septembre. La circulation de la mousson est gouvernée par les deux courants que sont l'Harmattan et le flux de mousson. Leur convergence au niveau de la ZCIT produit une large zone convective de nuages. LA ZCIT est une région où les cumulonimbus sont très fréquents dû à la forte humidité et au réchauffement intense des sols aux niveaux des tropiques. C'est dans cette zone qu'apparaissent durant la saison de mousson les nuages convectifs à grand développement vertical connu sous le nom de systèmes convectifs de méso-échelle (MCS).

La mousson est caractérisée par ces systèmes pluvieux qui peuvent être isolés, organisés en amas ou structurés en lignes appelés « lignes de grains » et qui se propagent rapidement d'est en ouest en donnant lieu à des pluies violentes (Figure I- 16). Les lignes de grain peuvent s'étendre sur plusieurs centaines de kilomètres avec une zone très active en courants ascendants et en pluie.



Figure I- 16 : Arrivée d'un système convectif à Goufou au Mali en août 2006
© CNRS Photothèque

2.3.3.3. La convection nuageuse profonde

La convection atmosphérique consiste en des mouvements organisés dans une couche d'air entraînant à la fois des transferts verticaux de chaleur et de quantité de mouvement mais aussi d'espèces gazeuses et particulaires. Elle est caractérisée par de forts mouvements ascendants de diverses amplitudes. Elle est l'un des rares processus atmosphériques assurant un transport vertical efficace et rapide des masses d'air chargées en polluants depuis la surface. Elle est un acteur majeur dans la météorologie planétaire puisqu'elle est au cœur des processus de turbulence atmosphérique comme la formation des nuages convectifs, des cyclones, des lignes de grains, etc.

Un système convectif de méso-échelle (MCS) est un ensemble de nuages qui se répartissent en ligne ou en zones, pour former des entités qui peuvent occuper plusieurs dizaines voire centaines de kilomètres. Ces systèmes météorologiques sont souvent associés avec des orages intenses accompagnés de vents violents atteignant 90 km.h^{-1} . La durée de vie des nuages convectifs dépend de leur degré d'organisation et peut aller de l'heure, pour une cellule isolée, à plusieurs jours pour des cellules organisées en ligne de grain (typique en Afrique de l'Ouest). Même avec une durée de vie limitée, ces phénomènes affectent de larges zones à cause de leur déplacement rapide. Ces systèmes sont caractérisés par une grande vitesse de propagation allant jusqu'à 10 à 15 m.s^{-1} .

Le développement de systèmes convectifs dépend du profil vertical de température, de la température de surface et de l'humidité disponible. Les nuages convectifs peuvent être des cumulus, lors de convection de moyenne intensité, ou des cumulonimbus quand la convection est plus importante. Les cumulonimbus arrivent jusqu'à la haute troposphère et peuvent atteindre jusqu'à 17 km d'altitude.

L'organisation des MCS comprend plusieurs types de courants ascendants et descendants, avec une structure thermodynamique complexe (Figure I- 17) liée à la nature de la convection (marine, continentale...). Les nuages convectifs se forment dans une masse d'air instable où la température et l'humidité des basses couches sont supérieures à ce qu'on retrouve en altitude. Dans ces conditions la parcelle d'air sera soulevée vers le haut. Elle emporte avec elle de l'humidité qui se condense, à mesure que la température de la parcelle diminue avec l'altitude, pour former un nuage à forte extension verticale.

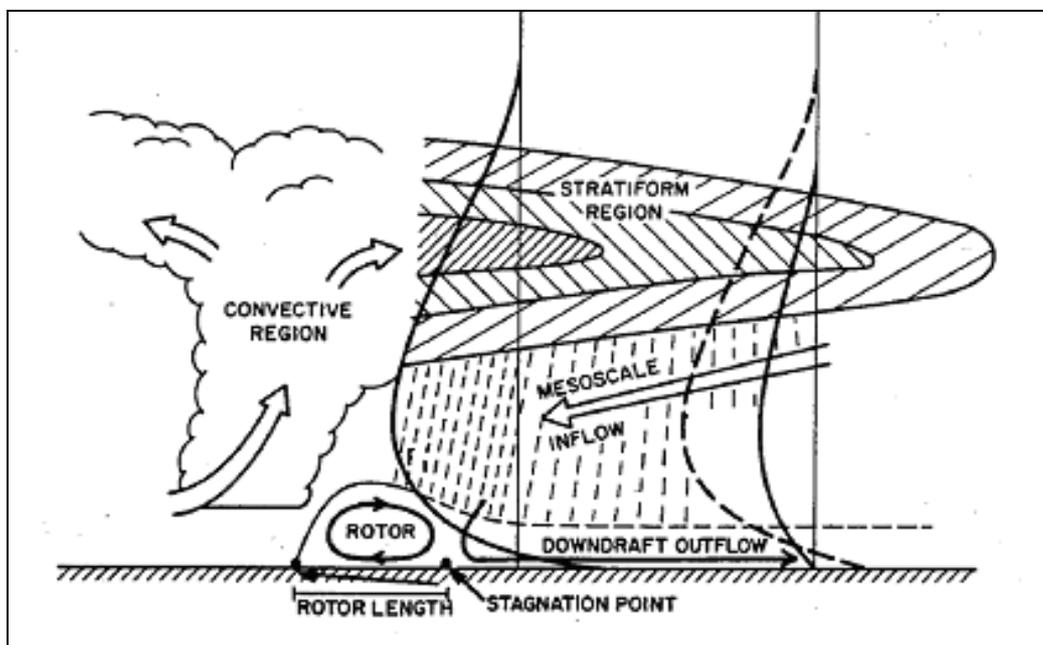


Figure I- 17 : Schéma d'un système convectif de méso-échelle d'après Lafore et Moncrieff, (1989)

Les MCS bien organisés sont structurés en courants ascendants à l'avant du système avec une intensité de l'ordre de 5 à 25 m.s^{-1} . Juste derrière cette partie convective, se trouvent les courants descendants, ou subsidences, plus faibles et diffus. Ils constituent les précipitations et sont alimentés par évaporation de l'air plus froid et plus sec provenant des niveaux moyens de la troposphère. Ils peuvent atteindre des vitesses de 5 m.s^{-1} (Figure I- 18) (Redelsperger et Lafore, 1988 ; Lafore et Moncrieff, 1989 ; Houze, 2004).

Les MCS peuvent se développer un peu partout à travers le monde (Mohr et Zipser, 1996). Aux moyennes latitudes comme sur les tropiques, le développement de MCS est tributaire de la disponibilité d'humidité et de températures élevées. L'intensité de la convection n'est cependant pas la même dans toutes les régions. Les régions tropicales sont particulièrement propices au développement de MCS.

Dans les tropiques, la ZCIT associée à la mousson déclenche la formation de tels systèmes. Les MCS sont en général un phénomène de saison chaude et humide car c'est le moment de l'année où le réchauffement du soleil et l'humidité disponible sont maximaux.

Les phénomènes convectifs exercent une rétroaction à grande échelle sur la dynamique de la mousson africaine puisqu'ils modifient les gradients horizontaux de température et d'énergie. Ces gradients déterminent en retour l'intensité de la circulation de la mousson.

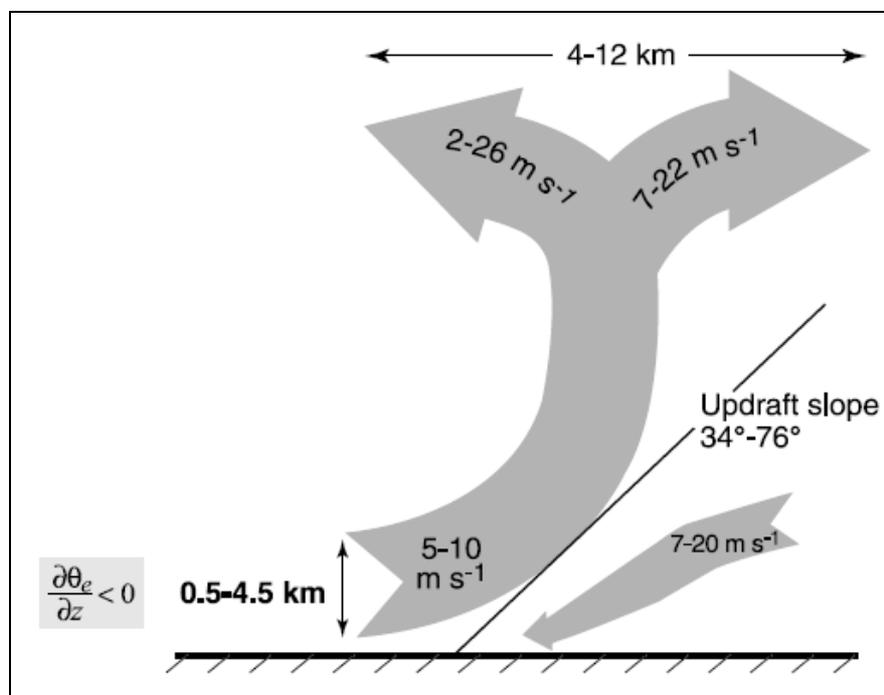


Figure I- 18 : Schéma des courants d'air, des dimensions et des vitesses de vents dans un MCS (Houze, 2004)

2.4. Chimie et convection nuageuse profonde : un couplage avéré mais complexe

En temps normal, les composés émis près de la surface restent dans la basse troposphère, et participent à la chimie et la photochimie de la CLA. Les processus dynamiques dans la basse troposphère étant de force modérée, le temps de transport vertical de mélange des masses d'air dans la CLA est de l'ordre de quelques heures. Les composés les plus réactifs sont donc détruits avant d'atteindre les hautes couches.

Cependant, quand soumises à des processus physiques et dynamiques comme la convection nuageuse profonde, les masses d'air vont subir des mouvements ascendants très forts. Ceux-ci

sont très efficaces pour les transporter rapidement (en quelques heures) depuis la surface vers la haute troposphère où elles vont être injectées chargées d'espèces encore réactives au niveau de l'enclume du système convectif (Dickerson et al., 1987 ; Thompson et al., 1997 ; Jonquieres et Marengo, 1998 ; Ridley, 2004). Les composés émis près de la surface peuvent, dans ces conditions, atteindre la haute troposphère en quelques minutes. Compte tenu des conditions physico-chimiques (température, pression...) dans la haute troposphère, ces composés vont perdurer plus longtemps (Poisson et al., 2000) et être introduits dans les mouvements de circulation générale. Ils peuvent alors être transportés à l'échelle planétaire (Ridley et al., 2004). Ces composés réactifs généralement précurseurs d'ozone à l'échelle locale peuvent donc aussi être impliqués dans la production d'ozone dans la haute troposphère.

3. Conclusions

A l'issue de cette première partie, les processus clé gouvernant la composition de l'atmosphère troposphérique et notamment sa physico-chimie dans les régions tropicales ont été d'abord présentés. La problématique des régions tropicales et de l'Afrique de l'Ouest en particulier a ensuite été exposée. Il apparaît que ces régions du globe sont particulièrement sensibles et jouent un rôle clé dans le système climatique. Elles sont le siège d'émissions intenses de composés gazeux à la fois anthropiques et biogéniques. D'un point de vue chimique, elles sont aussi le siège d'une photochimie intense due au rayonnement UV reçu aux tropiques. Enfin, d'un point de vue dynamique, elles sont le siège du développement de systèmes convectifs intenses. Les émissions de composés gazeux en Afrique de l'Ouest influencent fortement la chimie et la capacité oxydante atmosphérique. Cette influence est d'autant plus importante quand les processus dynamiques y sont couplés et assurent le transfert de cet impact depuis l'échelle locale à l'échelle globale.

Ainsi, nous avons montré que cette région est le siège d'un couplage complexe entre les processus chimiques et de transport. Mais ce couplage est aujourd'hui mal appréhendé, faute d'observations dans cette région du globe.

Dans ce cadre, ce travail de thèse a pour but de caractériser et d'évaluer l'impact de la convection nuageuse profonde sur la chimie photooxydante en Afrique de l'Ouest et en particulier pour les Composés Organiques Volatils (COV), précurseurs gazeux de l'ozone. Il se base sur les nouvelles observations recueillies au cours d'une campagne de mesure aéroportée à bord des deux avions de recherches français l'ATR-42 et le Falcon-20 dans le cadre du programme international AMMA (Analyse Multidisciplinaire de la Mousson Africaine) en Afrique de l'Ouest.

La stratégie expérimentale est présentée dans la partie II, en particulier la nouvelle instrumentation de mesure aéroportée des COV. Les résultats seront exposés dans la partie III. Ils rassemblent :

- o la caractérisation de la distribution horizontale et verticale des composés gazeux traces sur le domaine d'étude et en particulier celle des hydrocarbures non-méthaniques (HCNM), jusque là non renseignée
- o la caractérisation de l'impact de la convection nuageuse profonde sur la chimie photooxydante de la haute troposphère
- o l'évaluation de l'impact de la convection nuageuse profonde sur la production d'ozone dans la haute troposphère.

Partie II Stratégie expérimentale

1 Le programme AMMA

2 Mesure aéroportée des COV

Cette 2^{ème} partie présente la stratégie expérimentale mise en œuvre pour répondre aux objectifs de la thèse. Cette dernière s'inscrit dans le programme AMMA qui constitue le cadre général de ces travaux.

La section 1 décrit le domaine d'étude, les périodes d'observations et les moyens déployés. Notre stratégie repose sur une campagne de mesure aéroportée qui a eu lieu pendant la période d'observation spéciale (SOP 2a2) du programme de l'été 2006 au maximum de la mousson en Afrique de l'Ouest. Dans cette section la stratégie d'échantillonnage, les plans de vols et les deux nouvelles plateformes instrumentées pour la mesure de la fraction gazeuse à bord des avions français (ATR-42 et Falcon 20) sont exposés. En particulier, nous avons développé et déployé une nouvelle instrumentation pour la mesure aéroportée des COV, jusque là inexistante. Cette nouvelle instrumentation consiste en un préleveur AMOVOC couplé à différents systèmes chromatographiques au laboratoire. La section 2 fait état des enjeux de son développement et présente la mise au point de la mesure des Hydrocarbures Non Méthaniques (HCNM). Ce travail a fait l'objet d'une publication dans *Analytical and Bioanalytical Chemistry* intitulée « New off-line aircraft instrumentation for non-methane hydrocarbon measurements ».

1. Le programme AMMA en Afrique de l'Ouest

1.1. Objectifs

Le programme AMMA (Analyses Multidisciplinaires de la Mousson Africaine) est un projet international dont l'objectif principal est d'améliorer les connaissances et la compréhension de la mousson, de sa variabilité et de ses impacts sur les conditions de vie en l'Afrique de l'Ouest (Redelsperger et al., 2002a ; Redelsperger et al., 2006).

L'Afrique de l'Ouest et en particulier la mousson jouent un rôle important sur le système climatique de notre planète et son évolution, l'Afrique tropicale étant l'une des régions du globe recevant la plus grande quantité de rayonnement solaire et une zone source principale de composés gazeux (cf. section I-2).

Le « dérèglement » de la mousson africaine ces dernières années conduit à une irrégularité croissante des régimes de précipitations et rend les conditions de vie plus difficile dans la région en nuisant à l'agriculture et amenant sécheresses et famines. Cela complique aussi les prévisions météorologiques et les prévisibilités sur la région (Redelsperger et al., 2006). La zone sahélienne est la région au monde qui a connu la plus forte diminution des précipitations sur les 50

dernières années (Figure II- 1). La région a été marquée par des épisodes de sécheresse extrêmes, dont les conséquences sur les sociétés ont été dramatiques (Folland et al., 1986).

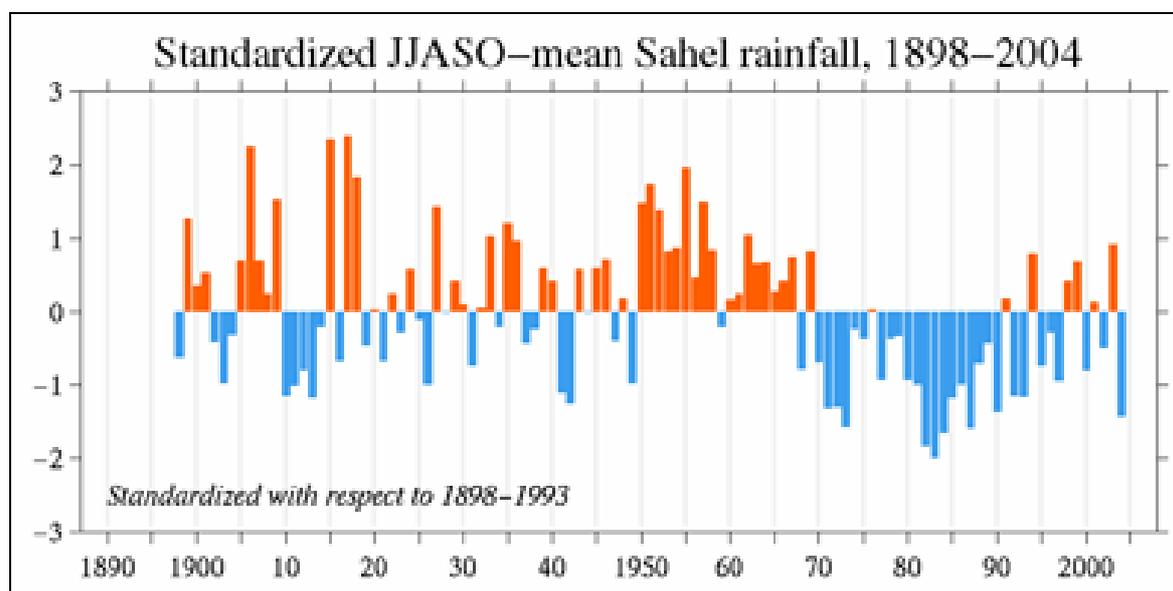


Figure II- 1 : Série temporelle standardisée d'anomalie de pluie sur le Sahel de 1898 à 2004

Les objectifs scientifiques de AMMA touchent plusieurs domaines d'étude. Ils incluent d'une part les processus physiques reliant les surfaces continentales et l'atmosphère (pluies, évapotranspiration, et transport chimique). D'autre part, ils visent à comprendre chaque composante du système de manière à mieux appréhender leurs interactions. Ces composantes couvrent :

- o la dynamique de la mousson qui vise l'étude des différents types de systèmes convectifs, leurs cycles de vie et les rétroactions possibles entre ces systèmes et les conditions de surface
- o le cycle de l'eau pour étudier le forçage pluviométrique et effectuer le bilan hydrique sur la région
- o les conditions de surface terrestre et océanique pour produire des indices de végétation et des cartes d'humidité, déterminer l'évolution de la biomasse, du couvert végétal et la variabilité de la circulation océanique dans le Golfe de Guinée
- o la chimie atmosphérique pour établir l'inventaire des émissions d'espèces chimiques clé dans la région, quantifier le rôle des éclairs dans la production des NOx, suivre l'évolution de la composition chimique des gaz traces et des aérosols dans les masses d'air entrant et sortant des systèmes convectifs, établir les liens entre chimie et physique pour déterminer l'impact radiatif et le budget de l'ozone et des radicaux à l'échelle régionale

- o le couplage observations-modèles sur plusieurs échelles pour une meilleure compréhension des processus impliqués dans la dynamique de la mousson africaine.

1.2. Périodes d'observations

Le programme AMMA a démarré en 2004 et doit durer jusqu'à 2010. Il comprend plusieurs périodes d'observations de façon à prendre en compte la variabilité interannuelle et la variabilité inter-saisonnière du climat en Afrique de l'Ouest (Figure II- 2). Ces trois périodes d'observation sont :

- o la période d'observation longue LOP (Long term Observation Period, 2001-2010) qui vise à documenter et étudier la variabilité interannuelle de la mousson en effectuant des observations sur plusieurs années
- o la période d'observation renforcée EOP (Enhanced Observation Period, 2005-2007) vise une étude détaillée des conditions de surface et des paramètres atmosphériques sur un cycle annuel dans le but de documenter le cycle saisonnier de la mousson aux échelles convectives à synoptiques
- o la période d'observation spéciale SOP (Special Observation Period, 2006) est destinée à l'observation détaillée des différentes phases de la mousson: la phase sèche (SOP 0) de novembre à février ; le saut de mousson (SOP 1) fin juin ; la phase de la mousson (SOP 2) de fin juin jusqu'à mi-septembre ; une période favorable à la formation de cyclones au-dessus de l'Atlantique (SOP 3) de mi-août à mi-octobre.

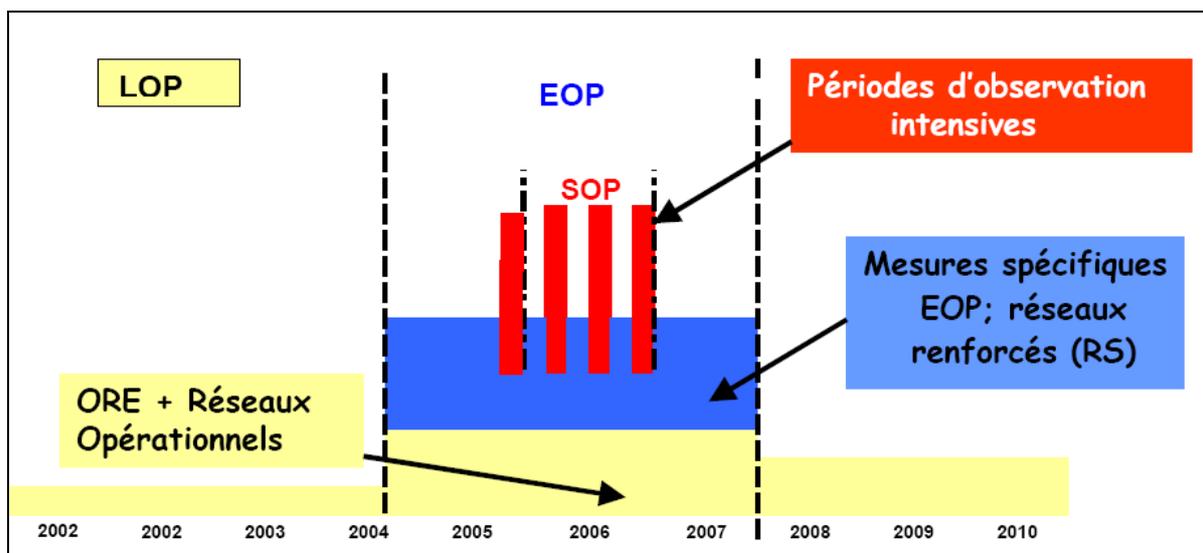


Figure II- 2 : Les différentes périodes d'observations du projet AMMA (Redelsperger et al., 2002a)

1.3. Domaine d'étude

Durant les différentes périodes d'observations, des sites instrumentés ont été implémentés pour assurer les observations sur tout le domaine et à plusieurs échelles :

- o A l'échelle régionale, le renforcement des sites de mesures et des réseaux opérationnels sur le continent (réseau de radiosondages,...) a été effectué. Ce renforcement inclut les mesures océaniques, la mise en place d'un transect sahélien allant de l'Atlantique Est au centre du Sahel à Niamey en passant par Dakar et Bamako.
- o Les études de méso-échelle sont concentrées sur trois sites d'observations densifiées du cycle hydrologique, de la végétation et des flux de surface (Gourma Malien, Kori de Dantiandou dans le Sud-Ouest Nigérien ; haut bassin de l'Ouémé au Bénin)
- o L'échelle convective/locale est l'échelle des super-sites (100 à 1000 km²) ou de sites intensifs locaux localisés à l'intérieur des sites de méso-échelle.

1.4. Stratégie de mesure

Le caractère multi-échelle de l'étude a conduit à définir une stratégie d'observation reposant sur l'imbrication des domaines et des périodes d'observation et sur l'utilisation de différentes plateformes instrumentées (bateaux, sites au sol, ballons, moyens aéroportés, satellites). Des réseaux denses d'observations ont été déployés durant les différentes périodes pour mieux comprendre les interactions entre atmosphère, biosphère et hydrosphère, les trois piliers de la mousson africaine (Figure II- 3). Cette stratégie permet de documenter l'ensemble des échelles mises en jeu pour assurer la meilleure couverture temporelle et spatiale du domaine. Par exemple, les moyens aéroportés fournissent des cas d'étude très finement documentés sur des zones assez vastes, tandis que les observations sol permettent un suivi local mais continu temporellement.

1.4.1. Mesures au sol

Les mesures au sol sont organisées en réseaux à couverture régionale et en sites densément instrumentés. Ils sont localisés sur une bande méridionale et une bande zonale centrées sur Niamey au Niger. Les sites au sol assurent les mesures de variables météorologiques, chimiques et hydrologiques telles les mesures de flux, les mesures de dépôts secs et humides et les mesures des aérosols. Des « super sites » au sol ont aussi été instrumentés à Djougou au Benin, à Banizoumbou au Niger et à Tamanrasset en Algérie. Ils permettent une étude approfondie des différentes composantes du domaine d'étude et leur interaction (ZCIT, flux de mousson, flux d'Harmattan, végétation et fronts).

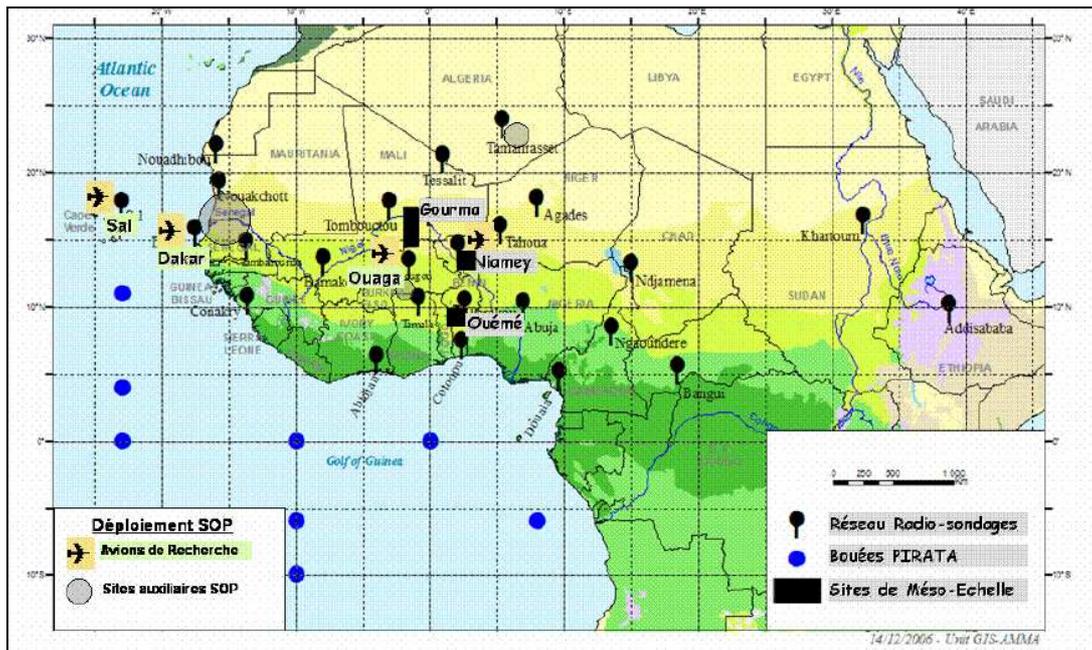


Figure II- 3 : Vue générale de la région couverte par les campagnes de mesure AMMA sur les différentes périodes d'observation.

1.4.2. Mesures aéroportées

Les mesures aéroportées permettent une bonne description spatiale, aussi bien horizontale que verticale et, ceci sur des échelles allant de 100 à plusieurs milliers de kilomètres. Cinq avions français, russes, anglais et allemand ont été mobilisés durant la campagne AMMA. Il s'agit du Géophysica M55, des deux Falcon allemand et français le D-F20 et le F-F20, du BAE 146 et de l'ATR-42. Ces avions ont été choisis en fonction de leurs performances (altitude de vol et vitesse de vol), différentes et complémentaires, en permettant d'explorer l'atmosphère depuis la couche limite de surface jusqu'aux premières couches de la stratosphère. Le couplage de ces informations permet d'avoir une description in situ 3D détaillée dans toutes les gammes d'altitudes. L'instrumentation aéroportée installée à bord des avions varie d'une période d'observation à une autre en fonction des objectifs.

1.5. Période d'observation spéciale SOP 2a2

Durant la phase de mousson (SOP 2), une campagne de mesure a eu lieu en août 2006. La SOP 2 vise l'étude de la mousson durant la période de son intensité maximale. Durant cette période, l'occurrence de systèmes convectifs de méso-échelle est la plus fréquente en Afrique de l'Ouest et la convection nuageuse profonde est très intense (cf. section I-2.3 et Figure I- 14) (Laing et Fritsch, 1993 ; Mohr et Zipser, 1996 ; Houze, 2004). La partie « a2 » de la SOP 2 (SOP 2a2) répond à des besoins bien définis pour traiter trois composantes clés

du système de mousson : dynamique, chimie et aérosols. La SOP 2a2 s'est déroulée du 25 juillet au 21 août 2006. Le domaine d'étude s'étend de la région sahélienne au nord de Niamey ($\sim 15^\circ\text{N}$) et va jusqu'au golfe de Guinée au sud du Bénin ($\sim 5^\circ\text{N}$) en passant par la forêt tropicale. Tous les détails de la campagne sont décrits dans l'article de Reeves et al. (2009). Le suivi des systèmes convectifs par images satellites est disponible sur le site :

<http://aoc.amma-international.org/>

1.5.1. Objectifs

Pour la composante « chimie », en particulier en phase gazeuse, les grandes questions visent l'étude de la composition chimique de la troposphère tropicale en relation avec les facteurs gouvernant sa variabilité et les échelles spatio-temporelles associées : émissions, transport à longue distance et convection nuageuse profonde. En particulier, la question de la modification par la convection nuageuse profonde de l'équilibre chimique de la haute troposphère est au cœur de ce travail de thèse. L'ensemble des observations recueillies durant AMMA permettra de mieux contraindre les modèles, d'en évaluer la pertinence et leur capacité à reproduire les observations, notamment le budget de l'ozone.

1.5.2. Stratégie

Afin de caractériser et d'évaluer l'impact de la convection nuageuse profonde sur la chimie photooxydante, il est avant tout nécessaire de : (1) déterminer la composition chimique des masses d'air pour les espèces photooxydantes d'intérêt impliquées dans le cycle de formation de l'ozone ; (2) déterminer la redistribution de ces mêmes espèces par la convection nuageuse profonde.

Les mesures de la fraction gazeuse concernent les composés précurseurs (COV primaires, CO, NO_x) et leurs produits secondaires (dont le formaldéhyde et ozone).

L'accès à la distribution verticale des composés gazeux est rendue possible par les mesures aéropoortées qui permettront d'explorer toute la colonne troposphérique. L'exploration simultanée de la couche de surface et de la troposphère libre est opérée par les deux avions de recherche français l'ATR-42 et le Falcon-20 dont les gammes d'altitude de vol sont complémentaires (jusqu'à 6 km d'altitude pour l'ATR-42 et 12 km pour le F-F20).

La stratégie d'observation consiste à suivre l'évolution des masses d'air d'une part dans le temps, avant et après le passage de MCS, et, d'autre part, dans l'espace entre la surface et 12 km d'altitude. Cette stratégie permet d'évaluer la modification de la composition chimique des masses d'air par la convection nuageuse profonde en distinguant des situations de fond et perturbées, en particulier dans la troposphère libre. La stratégie d'observation adoptée pour l'ATR-42 et le F-F20 est illustrée sur la Figure II- 4.

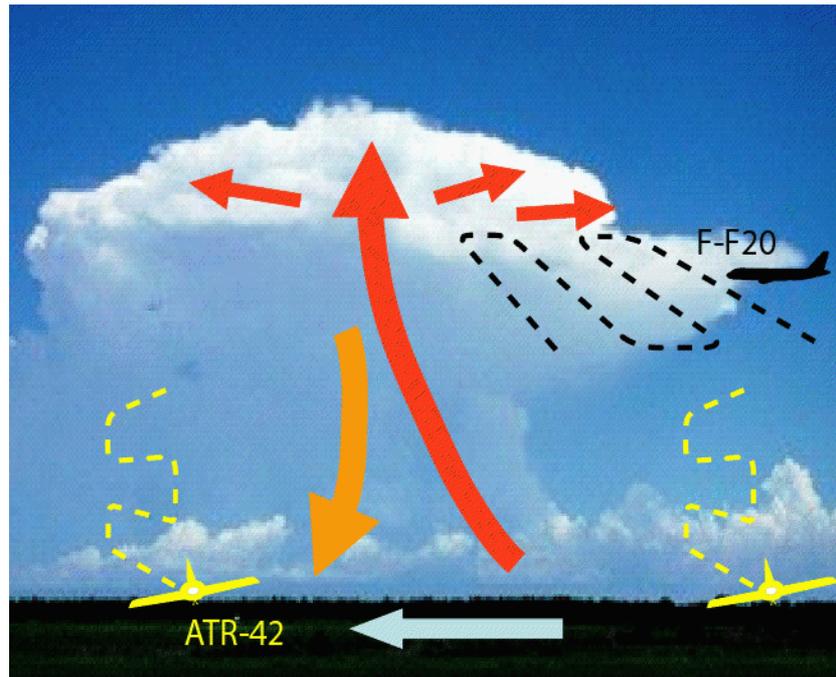


Figure II- 4 : Stratégie d'observation de l'ATR-42 et du F-F20 autour d'un MCS

1.5.3. Plans de vol

Différents plans de vols ont été établis pour répondre au mieux aux questions scientifiques de la SOP 2a2 et en particulier celles au cœur de ce travail. Au total, l'ATR-42 a effectué 18 vols et le F-F20 en a fait 10. Ces deux avions étaient basés à l'aéroport militaire de Niamey au Niger.

1.5.3.2. L'ATR-42



Figure II- 5 : L'ATR-42 dans le hangar de l'aéroport militaire de Niamey

Les objectifs des vols de l'ATR-42 sont la détermination de la composition chimique de la basse troposphère jusqu'à 6 km d'altitude, des échanges turbulents et de l'impact du passage des MCS. Les missions consistent essentiellement en des vols pré- et post-MCS autour de Niamey. Différents plans de vols ont été établis et sont représentés sur la Figure II- 6 :

- o Plan de vol sur un axe Nord-Sud d'environ 100 km (Figure II- 6 (a)) : il permet une exploration verticale en réalisant en moyenne 6 paliers à des altitudes différentes. C'est le cas des vols AV46, AV50, AV51, AV52, AV53, AV54, AV56 et AV57.
- o Plan de vol en ligne droite à altitude constante (Figure II- 6 (b)) dédié à l'exploration du gradient de surface Nord-Sud du domaine. C'est le cas des vols AV44, AV45, AV47, AV48 et AV49.
- o Plan de vol rectangulaire (Figure II- 6 (c)) permettant une importante exploration horizontale dans les basses couches de l'atmosphère et une exploration verticale sur quelques paliers. C'est le cas des vols AV41, AV42 et AV58.
- o Plan de vol en croix avec un axe Nord-Sud et un axe Est-Ouest d'environ 60 km (Figure II- 6 (d)) permettant à la fois une exploration horizontale et verticale sur plusieurs paliers à différentes altitudes. C'est le cas du vol AV43.

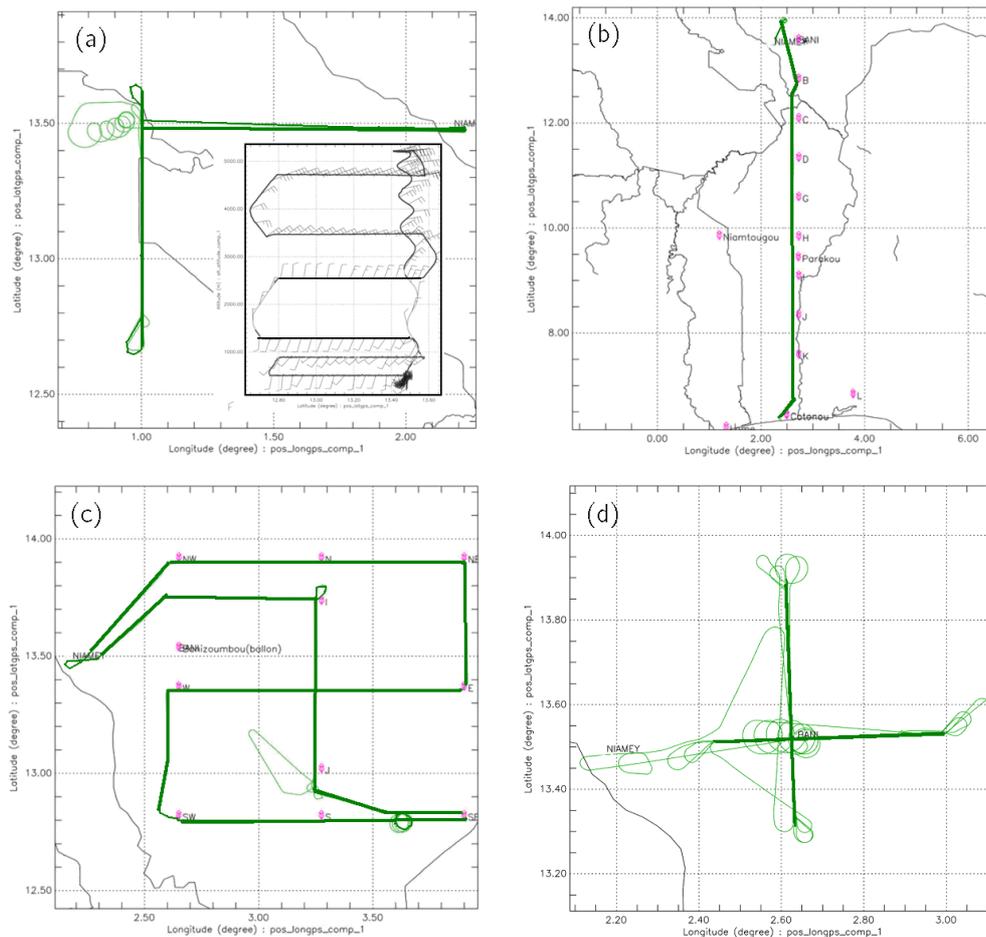


Figure II- 6 : Plans de vol de l'ATR-42 pendant la SOP 2a2

1.5.3.2. Le Falcon - F20



Figure II- 7 : Le F-F20 à l'aéroport militaire de Niamey

Les vols du F-F20 sont dédiés à l'exploration de la troposphère libre entre 6 et 12 km d'altitude. Les vols visent deux objectifs. Le premier est l'exploration des MCS. Le deuxième est l'étude du transport à longue distance :

- o Plan de vol en peigne dédié à l'exploration des MCS : il consiste à voler dans l'enclume du MCS en effectuant 4 axes à altitude constante et à distance croissante du MCS (Figure II- 8 (a)). Le premier axe est effectué devant le MCS avant son passage et les 3 autres axes dans l'enclume active du système. C'est le cas des vols FV48, FV50, FV51 et FV53.
- o Plan de vol pour l'étude du transport à longue distance : ce plan de vol consiste en l'exploration Nord-Sud sur le domaine à 2 paliers d'altitude (Figure II- 8 (b)). C'est le cas des vols FV49, FV54, FV55 et FV56.

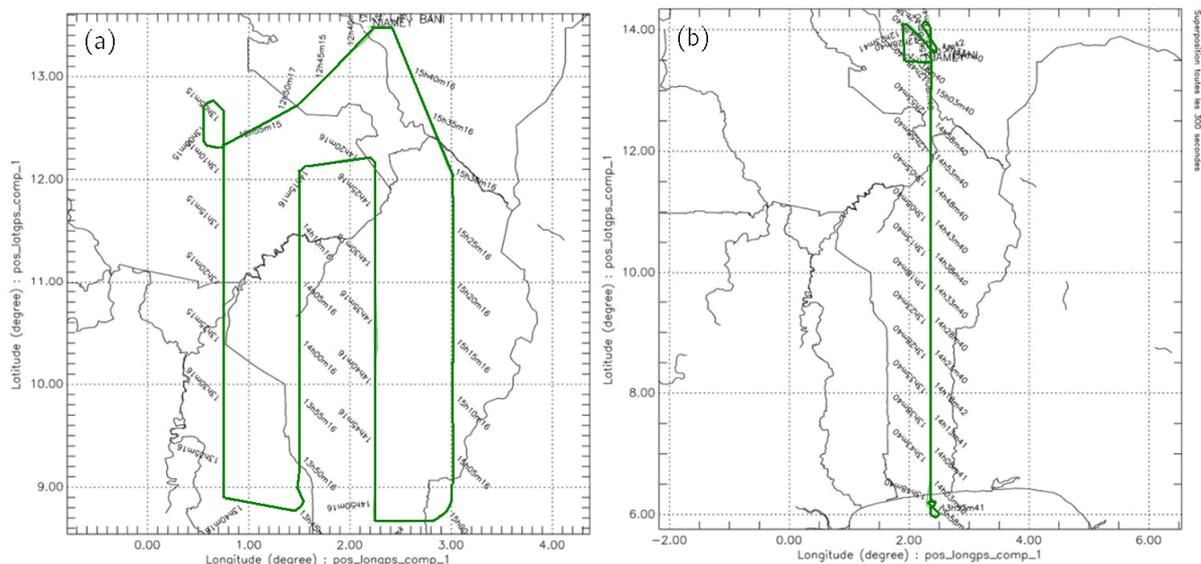


Figure II- 8 : Plans de vol du F-F20 pendant la SOP 2a2

1.5.4. Instrumentation aéroportée pendant la SOP 2a2

Durant les vols, différents paramètres dynamiques et chimiques ont été mesurés. La liste de l'instrumentation et ses performances est résumée dans le Tableau II- 1.

Sur les deux avions, l'unité SAFIRE prend en charge la mesure de l'ozone et du monoxyde de carbone et fournit la mesure des paramètres dynamiques de base qui sont utiles à l'analyse des mesures chimiques (par exemple humidité relative, température et rayonnement).

A cette instrumentation vient s'ajouter la mesure automatisée des espèces azotées prise en charge par le LISA et la mesure du peroxyde d'hydrogène sur le F-F20 prise en charge par le SA (Service d'Aéronomie). De plus, à bord du F-F20, 290 lâchers de dropsondes ont été effectués afin d'accéder aux profils verticaux des paramètres dynamiques.

Au commencement du programme, la mesure des COV était absente des deux plateformes aéroportées françaises. Le LISA a pris en charge le développement d'une nouvelle instrumentation qui a rendu possible ces mesures durant AMMA. Ce développement instrumental coïncidait avec le renouvellement des avions de recherche français par la communauté scientifique. La mise au point de cette instrumentation a été menée au cours de ce travail.

Tableau II- 1 : Liste de l'instrumentation aéroportée

Espèce	Plateforme	Instrument	Technique	LD*	Fréquence	Opérateur/référence
HCNM (C5 – C9)	ATR-42	AMOVOC	Adsorbant solide/GC-MS	1–5 ppt	10 min	LISA
	F-F20					Bechara et al., 2008
HCHO	ATR-42	AMOVOC	Support liquide/HPLC	25 ppt	10 min	LISA
O ₃	ATR-42	Thermoelectron TEI49	Absorption UV	1 ppb	1 s	SAFIRE
	F-F20	MOZART		2 ppb	4 s	
CO	ATR-42	Thermoelectron 48CS	Absorption IR	20 ppb	5 s	SAFIRE
	F-F20	MOZART		5 ppb	30 s	Nedelec et al., 2003
NO _x , NO _y	ATR-42	NO _x TO _y	Chimiluminescence au luminol	200 ppt	30 s	LISA
	F-F20	MONA	Chimiluminescence à l'O ₃	30 ppt	30 s	LISA Marion, 1998
H ₂ O ₂	F-F20	AEROLASER AL2002	Prélèvement sur phase aqueuse	50 ppt		Service d'Aéronomie Ancellet et al., 2009
Humidité		Condensateur Gerber Probe et King Probe			1 s	SAFIRE
Température		Résistance Rosemount PRT			1 s	SAFIRE
Rayonnement J(NO ₂)	ATR-42	Photomètre			1 s	SAFIRE
Pression statique	F-F20	Capteur Rosemount, Thales Avionic			1 s	SAFIRE
Altitude		Radioaltimètre Thales Avionic			1 s	SAFIRE
Latitude, longitude et vitesse		INS, GPS			1 s	SAFIRE

* LD : limite de détection

2. Mesure aéroportée des COV

Dans cette partie, nous relatons dans un premier temps les enjeux et les contraintes de la mesure aéroportée en particulier la mesure des COV sur les avions français et nous exposons les éléments qui ont orientés nos choix. Dans un deuxième temps, nous présentons la nouvelle chaîne de mesure développée au LISA dédiée à la mesure des COV.

2.1. Enjeux de la mesure aéroportée

La métrologie aéroportée des COV se confronte à plusieurs difficultés liées d'une part aux caractéristiques mêmes des composés et d'autre part aux contraintes de la mesure aéroportée. Ces contraintes sont essentiellement d'ordre technique et environnemental (Clemishaw, 2004).

Les contraintes environnementales sont liées à la grande variabilité spatio-temporelle des composés ramenée à la vitesse de l'avion, à leurs faibles concentrations dans l'atmosphère (de l'ordre du ppb au ppt) au très grand nombre de composés présents (plusieurs centaines) et à la grande diversité de familles chimiques que regroupent les COV.

A ces paramètres s'ajoutent des contraintes techniques rencontrées à bord des avions. Elles sont liées aux limitations des avions et aux normes de sécurité aéronautique : il s'agit de la vitesse de déplacement de l'avion, la consommation électrique, le poids du matériel embarqué, l'encombrement causé par les appareillages et les problèmes de sécurité dus à l'utilisation de matériaux spéciaux et de bouteilles de gaz comprimé potentiellement dangereux.

La mesure des COV nécessite alors des techniques sensibles avec une fréquence de mesure rapide (quelques minutes), permettant de couvrir le plus grand nombre des fonctions chimiques et assurant des mesures exemptes de toute contamination surtout dans des environnements pollués (avion, aéroport ...). Toutes ces contraintes obligent d'arbitrer les choix car il n'existe pas de technique universelle. L'association de différentes techniques peut permettre d'y répondre mais se confronte généralement aux problèmes d'encombrement sur les avions surtout en ce qui concerne l'ATR-42 et le F-F20.

2.2. Etat de l'art de la métrologie aéroportée des COV

Depuis que les mesures aéroportées sont devenues un outil indispensable pour de nombreuses études en chimie atmosphérique, divers outils et méthodes ont été développés et adaptés aux mesures aéroportées. Dans cette partie, nous exposons les principales techniques concernant les mesures des COV en mettant l'accent sur leurs spécificités, leurs avantages et leurs limitations. Les deux moyens aéroportés les plus courants employés pour la mesure des COV sont les techniques chromatographiques (ex. GC-MS, GC-FID...) et les techniques spectrométriques (ex. PTR-MS). Le Tableau II- 2 présenté en fin de section (page 64), fait

un résumé comparatif des techniques aéroportées décrites ci-dessous. De manière générale, la mesure des COV par les techniques chromatographiques se déroule en 5 grandes étapes:

- o prélèvement actif de l'air, avec ou sans traitement (déshydratation, dérivatisation),
- o pré-concentration de l'échantillon, généralement à température sub-ambiante sur un support solide (cartouche remplie d'adsorbant, billes de verre...),
- o introduction de l'échantillon dans le système analytique par exemple en injectant à une température au moins supérieure à la température de vaporisation de la fraction la moins volatile,
- o analyse : séparation généralement par chromatographie en phase gazeuse (GC) au vu de la complexité des mélanges,
- o détection et l'acquisition des données.

2.2.1. Techniques de mesure directes ou « on-line »

Les techniques dites « on-line » sont celles pour lesquelles l'échantillonnage, l'analyse et l'acquisition sont réalisés en continu, de manière automatisée. Badjagbo et al. (2007) propose une revue complète de la mesure en continu, au sol, des COV en relatant les différentes intercomparaisons réalisées entre les techniques aujourd'hui disponibles. Si ces techniques permettent de s'affranchir du risque d'une perte de l'échantillon et ont une fréquence de mesure rapide (quelques secondes), elles peuvent présenter certaines limitations quand il s'agit de développer une version aéroportée. En effet, les instruments sont souvent complexes et encombrants. Ils nécessitent par ailleurs une consommation électrique considérable et l'emploi de bouteilles de gaz sous pression, en particulier, pour l'alimentation des détecteurs ce qui peut interférer avec les règles de sécurité à bord. Néanmoins, un certain nombre d'instruments a été développé et déployé avec succès. Ils sont présentés ci-après.

2.2.1.1. Chromatographie gazeuse embarquée

Cette méthode consiste en deux étapes : l'échantillonnage généralement cryogénique sur différents supports puis l'analyse chromatographique en phase gazeuse (GC) et la détection par ionisation de flamme (FID) ou par ionisation à l'hélium (HID).

Le principe du piégeage cryogénique consiste à provoquer la condensation brutale des molécules gazeuses sur un ou plusieurs pièges (colonne capillaire d' Al_2O_3 , silice désactivée...) refroidis à basse température par un fluide cryogénique (ex. l'azote liquide). Dans une première étape, l'air échantillonné passe dans une boucle immergée dans ce fluide et les molécules sont concentrées sur le piège. Dans une deuxième étape, le réchauffement rapide du piège entraîne la volatilisation des composés et permet leur injection dans le système chromatographique. Ce procédé permet le prélèvement de plusieurs familles de COV allant

des C2 aux C10 (alcanes, alcènes, aromatiques, terpènes, aldéhydes, cétones, alcools...) (Goldan 2004). Cette technique se confronte au problème de condensation de l'eau et du CO₂ dans le piège cryogénique. Cela devient surtout un obstacle quand le piégeage est suivi d'une analyse chromatographique puisque une fois condensés, ils peuvent bloquer la colonne chromatographique. Un piège à CO₂ (type Carbosorb) et un système d'assèchement de l'air (ex. desséchants à membrane Nafion, desséchants contenant du chlorure de calcium ou du perchlorate de magnésium...) sont nécessaires en amont du prélèvement tout s'assurant de ne pas perdre les composés visés puisque ces desséchants ont tendance à retenir les composés polaires (alcools, cétones, acides, etc.) (Jacob, 1998). Le choix de la colonne et du détecteur dépend des composés ciblés (Apel et al., 2003).

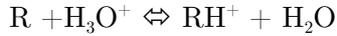
Différents systèmes analytiques associés à l'échantillonnage cryogénique sont disponibles. Les systèmes diffèrent par le choix de paramètres chromatographiques et du détecteur (FID, HID, ECD...). Divers types de colonnes chromatographiques peuvent être employées selon le type de composés ciblés (capillaire ou remplie, polaire ou apolaire...). Les performances et la vitesse de l'analyse peuvent être obtenues en diminuant la longueur ou le diamètre intérieur des colonnes ou en augmentant le débit de gaz vecteur. Les cycles analytiques varient entre 15 et 30 minutes et les limites de détection entre 1 et 20 ppt en fonction du détecteur. D'autres astuces comme le piégeage sur plusieurs supports solides en parallèle par exemple améliorent considérablement la résolution temporelle. Ces techniques GC dites « rapides » présentent un temps d'analyse de 5 à 15 minutes (Goldan et al., 2000 ; Dommen et al., 2001 ; Whalley et al., 2004).

Plusieurs équipes ont déjà décrit et employé la GC embarquée lors de plusieurs campagnes de mesures aéroportées (Singh et al., 2000 ; Goldan et al., 2000 ; Dommen et al., 2001 ; Winkler et al., 2002 ; Singh et al., 2004 ; Whalley et al., 2004). Par exemple, le système développé par Whalley et al. (2004) permet une mesure rapide et en continu des HCNM de 2 à 5 atomes de carbone avec des limites de détection de l'ordre de 5 ppt. Cette technique propose l'association de plusieurs pièges en parallèle, ce qui permet un échantillonnage rapide avec une résolution temporelle de 5 minutes. Les composés sont détectés par un détecteur à ionisation d'hélium (HID) qui pallie au problème d'utilisation de gaz explosif (tel que H₂) que présentent d'autres détecteurs comme le FID puisqu'il n'a besoin que de l'hélium et donc réduit le nombre de bouteilles de gaz nécessaires à bord.

2.2.1.2. PTR-MS

Le PTR-MS (Proton Transfer Reaction–Mass Spectrometer) est un instrument commercialisé et développé par Lindinger dans les années 90 (Lindinger et al., 1998). C'est une méthode

basée sur la spectrométrie de masse par transfert de proton. Le principe de fonctionnement est le suivant : des ions H_3O^+ (produits par décharge plasma sur une cathode) réagissent avec les molécules organiques de l'air ayant une affinité protonique supérieure à celle de l'eau selon l'équation suivante :



Les différents ions RH^+ sont ensuite séparés en masse par un spectromètre de masse quadripolaire et détectés par un multiplicateur d'électrons. Appropriée à l'analyse des COV et des COV oxygénés, cette technique présente un pas de temps inférieur à la minute ce qui permet le suivi très rapide des teneurs avec une sensibilité de l'ordre de quelques dizaines de ppt. Le PTR-MS permet le suivi d'une très large gamme de composés de diverses familles chimiques (alcènes, aromatiques, terpènes, aldéhydes, cétones, alcools, PAN... (De Gouw et Warneke, 2007) et en particulier des composés d'intérêt atmosphérique majeur comme le benzène, le toluène, l'acétonitrile (composé émis par les feux de biomasse), l'isoprène, la méthacroléine et la méthyle vinyle cétone (produits de dégradation de l'isoprène), le sulfure de diméthyle (composé d'origine marine), l'acétone et le méthanol, l'acétaldéhyde (composé principalement secondaire, élément intermédiaire clé des réactions d'oxydation des COV). En revanche, l'identification en PTR-MS peut s'avérer délicate, notamment pour des ions ayant un rapport m/z identique. Il n'identifie pas les isomères et les alcanes par exemple.

Le PTR-MS est utilisé par plusieurs groupes de recherche dans le cadre de mesures aéroportées (ex. Crutzen et al., 2000 ; Karl et al., 2007 ; De Gouw et Warneke, 2007 ; Eerdekens et al., 2009).

2.2.2. Techniques de mesure indirectes ou « off-line »

En mode « off-line », seul le prélèvement s'effectue à bord et l'analyse est réalisée en différée au laboratoire. Cela limite le matériel embarqué et allège le poids de l'instrumentation. Le pas de mesure n'est donc conditionné que par le temps de prélèvement et non par le temps d'analyse qui est généralement l'étape limitante. L'échantillonnage s'effectue généralement dans des réservoirs (canisters) ou sur des cartouches d'adsorbants. Le stockage, le transport et la conservation des échantillons sont un point critique des techniques « off-line » car il faut éviter leur contamination ou leur perte jusqu'à l'analyse.

2.2.2.1. Les techniques d'échantillonnage

On distingue l'échantillonnage sans pré-concentration qui se limite au WAS (Whole Air Sampling) et l'échantillonnage avec pré-concentration qui se fait sur adsorbant liquide ou solide.

i. Système WAS (Whole Air Sampling)

Les canisters sont des conteneurs en acier inoxydable ou en verre qui permettent un prélèvement de la totalité de l'air ambiant. Ils sont disponibles sous différentes formes et volumes d'échantillonnage (de 0,8 à 15 L). L'intérieur doit subir un traitement de manière à minimiser les adsorptions sur les surfaces (Kumar et Viden, 2007 ; Rudolph et Johnen, 1990 ; EPA Compendium method TO-14, 1997). Une automatisation du système est nécessaire pour les prélèvements qui s'effectuent, soit de manière passive (ouverture et fermeture de la vanne d'isolement) à pression sub-ambiante soit de manière active par pompage en pressurant le canister entre 3 et 5 bars. Le temps de prélèvement est modulable et peut être quasi instantané. De plus ce sont des systèmes réutilisables de manière illimitée (EPA Compendium method TO-14, 1997) mais qui demandent un protocole de nettoyage poussé et coûteux. La majorité des composés échantillonnés ne subit pas de dégradation et reste stable durant le stockage (Kelly et Holdren, 1995) à l'exception des COV polaires et semi-volatils par adsorption sur les parois (Wu et al., 2004). Toutefois, les canisters ont le désavantage de peser lourd et d'être encombrants et volumineux (Tolnai et al., 2000). La collecte des COV par canisters dans le cadre de campagnes aéroportées a été employée par plusieurs équipes de recherche (Boissard et al., 1996 ; Blake et al., 1999 ; Colman et al., 2001 ; Winkler et al., 2002 ; Scheeren et al., 2003). Un système de prélèvement des HCNM dans des canisters en verre a été développé dans le système Caribic qui est déployé sur les avions de ligne (Brenninkmeijer et al., 2007). L'analyse est faite ultérieurement en laboratoire, dans un délai de quelques jours. Plusieurs analyses d'un même canister peuvent être conduites.

ii. Systèmes sur supports solides

Le prélèvement sur support solide est la méthode la plus employée au sol en raison de son efficacité et son faible coût de fonctionnement. Les versions aéroportées sont encore peu nombreuses mais plusieurs équipes s'intéressent actuellement à leur développement (Ghauch et Baussand, 2001 ; Kuhn et al., 2005 ; Brenninkmeijer et al., 2007 ; Williams et al., 2007). Le piégeage s'effectue sur des cartouches remplies de la phase d'adsorbant par pompage actif du volume d'air. Il existe trois classes d'adsorbants : adsorbants carbonés (Carbotrap, Carbopack...), tamis moléculaires (Carbosieve SIII, Carboxen...) et polymères poreux (Tenax, Chromosorb...). Leurs principales différences résident dans leur nature et leur granulométrie. Les adsorbants présentent une capacité élevée à concentrer les composés (Wu et al., 2004). L'emploi de plusieurs adsorbants augmente la gamme de composés visés (Kuntasal et al., 2005). D'après Kuntasal et al. (2005), cette méthode s'avère précise et sensible et permet une étude quantitative des COV. Mais elle doit être menée minutieusement pour éviter les risques

de contamination et de perte de l'échantillon. Les cartouches nécessitent un système propre et étanche pour assurer des prélèvements fiables protégés de la contamination extérieure potentiellement importante sur les aéroports. Le débit d'air prélevé doit être contrôlé en continu afin de pouvoir déterminer le volume d'air prélevé dans chaque cartouche.

iii. Systèmes sur supports liquides

Cette méthode a été décrite par Lee et Zhou (1993) et adaptée au prélèvement aéroporté pour une gamme de composés carbonyles incluant le formaldéhyde, le glycolaldéhyde, le glyoxal, le méthylglyoxal, l'acide glyoxylique et l'acide pyruvique (Lee et al., 1996). Les prélèvements sont effectués par circulation d'air dans un serpentin de verre traversé par un film liquide d'une solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH). Les composés carbonyles sont solubilisés puis fonctionnalisés par la DNPH. Il se forme alors des hydrazones stables. Les échantillons liquides sont récupérés dans des petits flacons appelés « vials ». Le temps de prélèvement varie de 5 à 10 minutes. L'efficacité de piégeage dépend du composé (d'après sa constante de Henry) et est étroitement dépendante de la température de prélèvement.

2.2.2.2. Systèmes analytiques couplés

Les concentrations des COV étant faibles, la pré-concentration de l'échantillon est indispensable, en particulier pour le WAS où l'air prélevé est conduit sur un piège solide et/ou cryogénique afin de concentrer les composés. Après cette pré-concentration, la récupération de l'échantillon doit se faire sans modification de concentration ni dégradation. La technique de récupération doit être compatible avec la méthode d'échantillonnage. Des perturbations comme l'irréversibilité de la fixation, la réactivité avec l'adsorbant ou la dégradation thermique doivent être considérées dans le choix de la méthode. La désorption thermique, méthode simple, efficace et très largement utilisée (Hallama et al., 1998 ; Odabasi et al., 2005), a remplacé les techniques d'extraction par solvant (Clement et al., 2000). Elle augmente la sensibilité de la mesure et diminue les risques de perte de l'échantillon sauf pour les composés thermodégradables. Comme nous l'avons signalé précédemment les méthodes de séparation les plus communément employées sont les techniques chromatographiques : GC pour les cartouches d'absorbants et chromatographie liquide (HPLC) pour les échantillons liquides. Les détecteurs les plus couramment employés en GC sont le détecteur à ionisation de flamme (FID), le détecteur à capture d'électrons (ECD) et la spectroscopie de masse (MS). Le détecteur généralement couplé à la HPLC est la spectrométrie UV-visible. La détection des composés aromatiques polycyclique (HAP) se fait par fluorescence UV.

Tableau II- 2 : Résumé comparatif des techniques de la mesure aéroportée des COV

	« On-line »		« Off-line »	
	PTR-MS	GC en ligne	Canisters	Support solide/liquide
Fréquence de mesure	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Réponse rapide (< 100 ms) ▪ Réponse immédiate 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Long (> 30 min) ▪ Réponse immédiate 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ajustable (quelques secondes à plusieurs minutes) ▪ Manque de réponse immédiate 	
Composés mesurés	<ul style="list-style-type: none"> ▪ COV primaires majoritaires ▪ Quelques secondaires 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Selon la méthode adoptée 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Toute la fraction prélevée ▪ Plusieurs analyses possibles 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Versatile ▪ Dépend du support ▪ Une seule analyse possible
Identification	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ambiguë (identifie seulement la masse molaire) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fiable, dépend du détecteur (identification possible jusqu'à l'échelle moléculaire) 		
Limites de détection	<ul style="list-style-type: none"> ▪ quelques dizaines de ppt 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ quelques ppt, dépend de la technique analytique employée 		
Compatibilité aéronautique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Coûteux 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Encombrant ▪ Conditions de sécurité (bouteilles de gaz) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Encombrant ▪ Limitée par le nombre de canisters ▪ Coûteux 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Léger et compact ▪ Duplicable ▪ nécessite un protocole « assurance qualité » strict ▪ Faible coût

2.3. Nouvelle instrumentation aéroportée pour la mesure des COV

2.3.1. Critères de choix

Notre objectif pour AMMA était d'équiper les deux avions français par des mesures de COV. Nos critères de choix étaient de développer une chaîne de mesure :

- o assurant des mesures de COV sur les deux avions, compatibles et comparables entre elles
- o assurant la mesure de la gamme de composés la plus complète possible
- o en gérant le coût des instruments et leur mise en œuvre.

Les deux avions français sont de type petit porteur, l'espace à bord est donc restreint et le poids du matériel embarqué limité.

Le déploiement d'instrumentation « on-line » embarquée s'avérait coûteux et encombrant. Le choix d'une technique « off-line » limite le matériel embarqué puisqu'il y a juste le préleveur qui est à bord de l'avion. Cela réduit considérablement la place et la consommation électrique nécessaires. Au vu des méthodes expérimentales disponibles, des objectifs et des contraintes, nous avons fait le choix de développer une instrumentation qui :

- o consiste en une technique « off-line »
- o comprend un système de prélèvement automatisé, AMOVOC (Airborne Measurements Of Volatile Organic Compounds) qui comprend deux voies de prélèvements et qui permet la collecte d'une large gamme de composés sur support solide pour les HCNM et sur support liquide pour les COV oxygénés (Figure II- 9)
- o comprend un ensemble analytique réunissant un passeur automatique CombiPal et un GC-MS pour la mesure des HCNM et une chaîne HPLC pour la mesure des COV oxygénés.

L'essentiel du travail a été consacré à la mise au point du prélèvement des HCNM sur cartouches d'adsorbant et à leur analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).

La mesure des composés oxygénés a été, pour AMMA, optimisée pour le formaldéhyde. La technique de mesure est adaptée de Lee et Zhou (1993) et Lee et al. (1996) et n'est pas détaillée dans ce manuscrit car elle n'a pas fait l'objet de mise au point dans le cadre de ce travail. Elle consiste en un prélèvement sur support liquide dans une solution de dérivatisation acidifiée de 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH). Le HCHO est fonctionnalisé (formation d'une hydrazone) et par la suite analysé par chromatographie liquide à haute performance

(HPLC) couplée à la détection par spectrométrie UV-visible. Elle présente un pas de temps de 10 minutes et une limite de détection de 25 ppt.

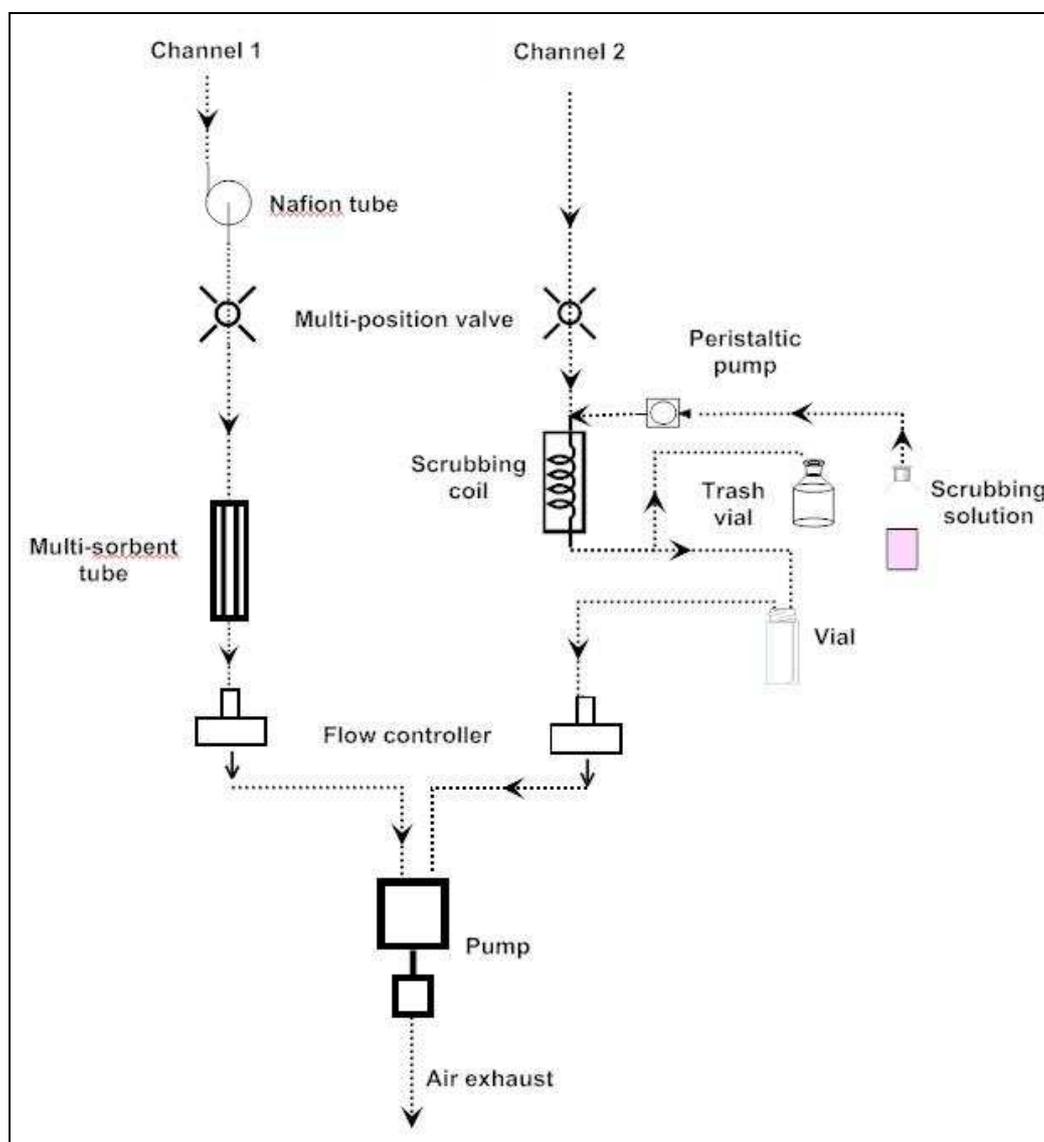


Figure II- 9 : Schéma du circuit fluide d'AMOVOC couplant les 2 voies de prélèvement

Notre principal souci était d'assurer une mesure de qualité sans contamination des échantillons durant tout le protocole de mesure, depuis l'avion jusqu'au laboratoire. Dans ce but, nous avons fait le choix d'utiliser le passeur automatique d'échantillon CombiPAL qui ne nécessite pas de ligne de transfert et qui assure le passage de l'échantillon directement de la cartouche de prélèvement au système analytique GC-MS (Figure II- 10). Le CombiPAL est compatible avec des cartouches en verre de configuration spécifique. Pour cela, nous avons développé AMOVOC, un préleveur d'échantillon adapté aux cartouches du CombiPAL.



Figure II- 10 : Le système analytique CombiPAL-TDAS-GC/MS

2.3.2. Description de l'instrumentation

AMOVOC est un instrument compact, modulable et automatisé. Dupliqué, il peut être embarqué simultanément sur plusieurs porteurs. Il permet la mesure d'une large gamme de COV à une fréquence temporelle réglable et adaptable aux conditions de prélèvements. AMOVOC comprend deux voies et deux modules de prélèvements qui permettent la mesure des HCNM et des COV carbonylés. Chaque voie de prélèvements comporte une vanne multivoies à 16 entrées et donc offre la possibilité de prélever 16 échantillons. Cette vanne (Valco model EMT2ST16MWE, Valco-Vici, Suisse) isole les échantillons à tout moment. Les HCNM sont collectés sur des cartouches d'adsorbants carbonés (Figure II- 11).



Figure II- 11 : Photographie des cartouches d'adsorbant

Le conditionnement et la régénération des cartouches se fait avec un conditionneur développé au laboratoire (Afonso et Fétéké, 2006). Après prélèvement, les vannes sont transférées dans une boîte à gants balayée par un air inerte (Figure II- 12). Les échantillons sont alors retirés de la vanne. Les cartouches sont encapsulées par un bouchon et un septum pour les isoler de l'air extérieur. Elles sont par la suite transférées au système analytique par le CombiPAL et analysées par thermodésorption et chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (TDAS/GC-MS). Le transfert de l'échantillon depuis la cartouche jusqu'au système d'analyse se fait de façon directe puisque le CombiPAL est équipé de seringues qui transperce les septums de la cartouche et balaie ainsi la cartouche chauffée par un gaz vecteur (ex. He) pour transférer les composés piégés dans le système analytique. Ainsi, des échantillons collectés sont exempts de toute contamination.



Figure II- 12 : La boîte à gants

2.3.3. Les composés ciblés

Pour sa première utilisation, la méthode analytique a été développée et optimisée pour la mesure des COV primaires. Le choix des composés a aussi été adapté à l'environnement qui allait être exploré durant le premier déploiement de l'instrumentation. Il s'agissait donc de l'Afrique de l'Ouest qui comprenait à la fois des espaces urbains et une végétation dense. Donc il fallait donc adapter une méthode pour la mesure d'espèces anthropiques et naturelles. La méthode analytique permet la mesure simultanée de 18 HCNM ayant 5 à 9 atomes de carbone et appartenant à différentes familles chimiques (alcanes, alcènes, aromatiques). La liste des composés ciblés regroupe des alcanes, des alcènes et composés aromatiques (Tableau II- 3). Elle comprend des composés aussi bien anthropiques que biogéniques, ayant temps de vie variables allant de quelques heures à plusieurs jours. Les composés mesurés sont

les principaux précurseurs d'ozone classés sur la base de leur réactivité, de leur abondance et de leur toxicité par l'Ozone Directive 2002/3/EC (2002).

Tableau II- 3 : Familles de composés et espèces visées

Alcanes	Alcènes	Aromatiques
Isopentane	Isoprène	Benzène
Pentane	Pent-1-ène	Toluène
2-Méthylpentane	Trans-2-pentène	Ethylbenzène
Hexane		m,p-Xylène
Heptane		o-Xylène
2,2,4-Triméthylpentane		1,3,5-Triméthylbenzène
Octane		1,2,4-Triméthylbenzène
		1,2,3-Triméthylbenzène

2.3.4. Optimisation de la mesure des HCNM (Bechara et al., 2008)

Les paramètres essentiels pour assurer des mesures de qualité sont :

- o les conditions de prélèvements (temps, température, débit...)
- o l'assèchement de l'échantillon avant le prélèvement
- o une méthode analytique adaptée (température de thermodésorption, de cryofocalisation, débit de gaz vecteur, débit de split...)
- o le stockage et la conservation des cartouches jusqu'à l'analyse

Tous ces paramètres ont été testés et optimisés et figurent dans l'article. Un procédé de contrôle qualité a aussi été mis en place pour éviter les pertes et les contaminations surtout dans des environnements pollués comme les aéroports. L'étude complète du développement et de l'optimisation de la mesure des HCNM est décrite dans la publication intitulée « New off-line aircraft instrumentation for non-methane hydrocarbon measurements » dans le journal *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (Bechara et al., 2008) jointe ci-après. L'article décrit dans le détail les différents éléments du préleveur ainsi que l'optimisation du prélèvement et de l'analyse des HCNM. Les renseignements complémentaires non figurants dans l'article sont joints en annexe (annexe A).



Figure II- 13 : Photographie de la veine de prélèvement de l'ATR-42 (gauche) et de AMOVOC embarqué sur la baie chimie de l'ATR-42 (droite) durant la campagne AMMA

New off-line aircraft instrumentation for non-methane hydrocarbon measurements

Joelle Bechara · Agnès Borbon · Corinne Jambert · Pascal E. Perros

Received: 18 June 2008 / Revised: 18 July 2008 / Accepted: 31 July 2008
© Springer-Verlag 2008

Abstract New off-line instrumentation was developed to implement measurements of non-methane hydrocarbons (NMHC) on (French) research aircraft. NMHC are collected on multisorbent tubes by AMOVOC (Airborne Measurements Of Volatile Organic Compounds), a new automatic sampler. AMOVOC is a versatile and portable sampler targeting a wide range of NMHC at high frequency (sampling time of 10 min). Multisorbent tubes are analyzed on the ground by short-path thermal desorption coupled with gas chromatography and mass spectrometry. The development and optimization of both NMHC sampling and analysis are reported here. On the one hand, the paper points out technical choices that were made according to aircraft constraints and avoiding sample loss or contamination. On the other hand, it describes analytical optimization, tube storage stability, and moisture removal. The method shows high selectivity, sensitivity (limit of detection less than 10 ppt) and precision (less than 24%). Finally, NMHC data collected on French aircraft during the African Monsoon Multidisciplinary Analysis campaign are reported for the first time. The results highlight instrumentation validity and protocol efficiency for NMHC measurements in the lower and upper troposphere.

Keywords Airborne measurements · Non-methane hydrocarbons · Multisorbent tubes · Thermal desorption · Gas chromatography–mass spectrometry · African Monsoon Multidisciplinary Analysis

J. Bechara (✉) · A. Borbon · C. Jambert · P. E. Perros
Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques
(LISA), Universités Paris 12 et Paris 7, CNRS,
94000 Créteil, France
e-mail: bechara@lisa.univ-paris12.fr

Present address:

C. Jambert
Laboratoire d'Aérodynamique (LA),
Université Paul Sabatier OMP, CNRS,
31400 Toulouse, France

Introduction

Volatile organic compounds (VOC) are of great interest in atmospheric photochemistry. VOC contribute greatly to the pollution burden of the atmosphere. Some of them are highly toxic and are involved in air quality degradation at a local scale. Once emitted, VOC are oxidized when exposed to sufficient concentrations of hydroxyl radicals (OH) and nitrogen oxides (NO_x). Their oxidation leads to ozone and other photooxidant formation at a regional scale, affecting the oxidizing capacity of the atmosphere [1–3]. Implications of biogenic and anthropogenic VOC and their oxidation products in the formation of secondary organic aerosols (SOA) have been investigated recently. SOA contribute potentially to radiative forcing amplification and influence the earth's energy balance [4]. Some VOC such as isoprene, benzene, toluene, xylene, and trimethylbenzenes have been clearly identified as SOA precursors in the atmosphere close to the emission sources as well as in pollution plumes [5–7]. Moreover, VOC can be transported far away from source regions either by long-range or by vertical transport, affecting the photochemistry of remote regions. This is particularly true for VOC with long atmospheric lifetimes [8–10]. However, vertical transport, notably through deep convection events, can even rapidly uplift highly reactive VOC to the free troposphere at shorter time scales [11–15]. Consequently, the evaluation of the impact of VOC on atmospheric processes requires information on their horizontal and vertical distribution as well as their evolution from a local to a global scale. To do so, observational platforms have been deployed in the last decade, including in situ measurements on the ground, in balloons, or in research aircraft and remote sensing from space by satellites. In France, the project of implementation of VOC measurements on-board the two new French research aircraft ATR-42 and Falcon-20 started in 2004. While various techniques had been developed and successfully applied, measuring VOC on-board aircraft remains a

challenging task owing to environmental and technical constraints. Environmental constraints are related to the high temporal and spatial variability of VOC, their low concentrations [parts per trillion (ppt) to parts per billion (ppb)], and their large number with various chemical and physical properties. For those reasons, instruments have to be sensitive and specific, providing a reasonably fast response time. Moreover, they have to be designed according to aeronautical restrictions such as safety, electrical consumption, and payload [16]. The first phase of the French project focused on measurements of primary non-methane hydrocarbons (NMHC).

Both on-line and off-line techniques exist nowadays on airborne platforms and provide high-quality and complementary NMHC measurements [16–24]. Considering on-line techniques, the proton transfer reaction mass spectrometer (PTR-MS) is one of the most popular commercial instruments today. It was developed by Lindinger et al. [25]. Because the PTR-MS permits real-time monitoring of major primary NMHC as well as some secondary VOC at high sensitivity [low limits of detection (LOD) on the order of ppt] and a fast response time of a few seconds, it has been notably used on aircraft platforms [18–22]. However, given that the compounds detected are determined by their mass number, there could be interference between compounds having the same mass fragments [18, 19]. This makes the identification of numerous compounds difficult and delicate with PTR-MS as it is not a separation technique. On-line gas chromatography (GC) avoids such difficulty. This technique provides satisfactory results but may be cumbersome on-board and interferes with aircraft safety constraints notably owing to the use of gas cylinders required for separation and detection (e.g., H₂ for Flame Ionization Detection (FID)) [24, 26–28]. Moreover, it is complex and expensive to duplicate such instruments. Indeed, they require a lot of space, payload, and electrical power, which are critical on the French aircraft. Off-line techniques are interesting alternatives to overcome the limitations of on-line techniques because only the sampling device goes on-board. The advantages lie in easy handling and low cost [29, 30]. Even lacking a real-time response, in situ sampling still permits high-frequency sampling in accordance with the technical constraints of aircraft. However, meticulous conditions must be respected to protect samples from contamination risks, especially in airport areas. Laboratory analysis by chromatographic techniques (e.g. GC, High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)) coupled with various detection systems (e.g. FID, UV, MS) allows unambiguous and reliable identification and quantification of the compounds. Whole Air Sampling (WAS) using stainless steel canisters is one efficient off-line technique

to collect a complete air fraction [23, 24, 31, 32] but it is limited by the number of samples on-board [33]. Trapping onto a solid sorbent is another well-established and commonly used off-line technique [16, 34, 35]. On the one hand, the method is precise, sensitive, and allows a quantitative study of NMHC [29, 35]; on the other hand, it offers other advantages: light weight, easy handling, versatility, low cost, and easy storage [29, 30]. While respecting aircraft requirements, the use of adsorption tubes on-board aircraft has only been reported for measurements of selected oxygenated VOC [36, 37] and biogenic NMHC [38].

In this context, we designed new off-line instrumentation for a broad range of biogenic and anthropogenic NMHC that has the great advantage of being simultaneously deployed on both French aircraft. Sampling is based on collection of NMHC on multisorbent tubes by an original automatic sampler—AMOVOC (Airborne Measurements Of Volatile Organic Compounds)—coupled with analysis by short-path thermal desorption (SPTD)/GC-MS in the laboratory. The paper describes the development of NMHC sampling, analysis, and method performances. The instrumentation for NMHC measurements has been designed to prevent samples from losses or contamination while sampling or during sample preparation and transfer to the analyzer at the laboratory. Finally, results from an aircraft field campaign above a tropical area within the African Monsoon Multidisciplinary Analysis (AMMA) project demonstrate the validity and appropriateness of the system.

NMHC sampling and analysis systems

Sampling device

AMOVOC device

NMHC sampling is carried out on sorbent tubes thanks to the new automatic sampler AMOVOC which is devoted to VOC collection.

AMOVOC consists of a compact metallic rack (19-in./4U) respecting aeronautical standards. The rack is divided into two parts: the sampling compartment and the automation compartment (Fig. 1). The sampling compartment encloses the tube sampling unit. A cooling system using the Peltier effect to achieve cooling is built in for temperature regulation during sampling. The rack's interior is fitted with isolation plates to guarantee temperature stability. The automation compartment incorporates electronic connections and automation devices. Air circulates in Teflon tubing of 0.25-in. outer diameter (OD). A mass flow controller (model 1179A, range 200 sccm; MKS Instruments, USA)

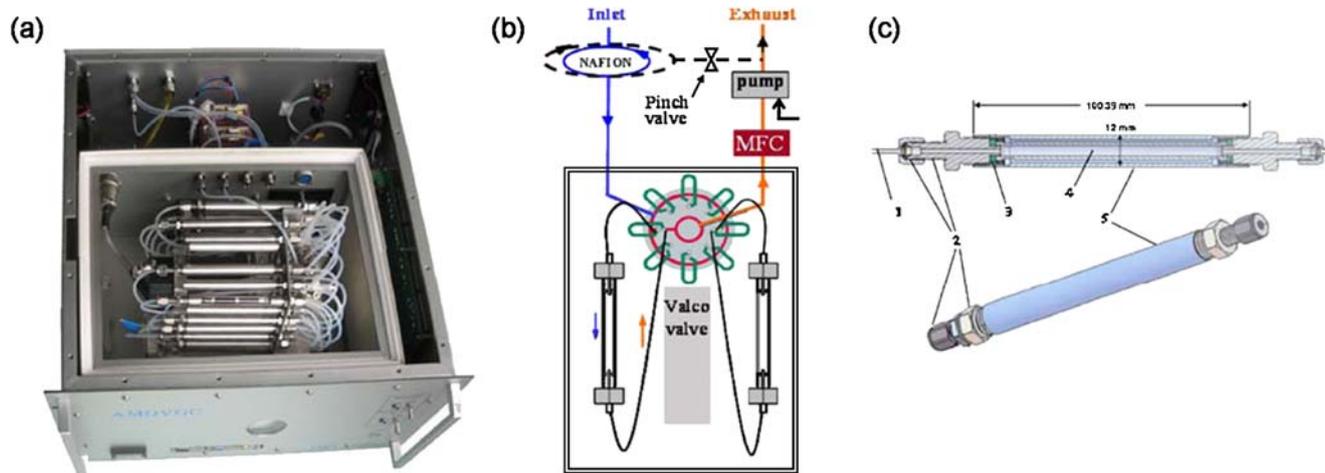


Fig. 1 **a** Overview of AMOVOC. **b** Air flow scheme. **c** design of sampling tube. *MFC* mass flow controller, *1* Teflon tubing, *2* Swagelok fittings, *3* Viton O-ring, *4* glass tube, *5* inox holder

placed in the automation compartment maintains a constant sampling flow through sampling channel whatever the aircraft's altitude. A pump (N89 KNDC, 9 L min⁻¹ at 1 bar, KNF, France) is placed downstream to provide the required air flow. A computer device (3.5-in. motherboard, 300 MHz CPU frequency, 256 MB RAM, 1 GB compact flash, two USB ports, Ethernet, RS 232, RS 485) is integrated into the rack and provides sampling automation and recording of parameters (temperature, sampling flow, position of the valve). Electrical power is provided by a 28 V direct current.

AMOVOC was designed to prevent samples from losses and contamination (e.g., ingress of contaminant by diffusion), which is crucial when considering sampling of trace gases and experimental operations in airport areas. Hence, the heart of NMHC sampling consists of a Valco multiposition valve (model EMT2ST16MWE, Valco-Vici, Switzerland) enclosing 16 sampling positions, each position being connected to one tube. The valve provides the automatic distribution of air towards the 16 positions. Position 1 is used as a purge. In this way, 15 samples can be collected. After sampling, the multiposition valve is automatically switched to position 1 (purge tube) to isolate the nonsampled tubes from ambient air. This prevents the tubes from being contaminated and sample losses. The sorbent tubes are introduced into a custom-made inox holder (12-mm OD×100.39 mm long) linked by 0.125 in. OD Swagelok fittings and Teflon tubing to the multiposition valve (Fig. 1c). Viton O-rings are positioned between the sorbent tube and the Swagelok fitting to seal the system. The sampling unit, comprising the multiposition valve and the samples, can be removed to facilitate sample transportation and assembly/disassembly under clean conditions (see "Optimization of sampling and analytical parameters").

Multisorbent tubes

The choice of the sampling support (monosorbent or multisorbent tubes, nature of the sorbent) depends on the target compounds. Here, a multisorbent combination was selected to allow the sampling of C5–C9 NMHC of various volatilities. The tube was designed by combining three solid adsorbents on the basis of the US-EPA TO-17 reference method [34] and other studies [30, 40]. These are Carbosieve SIII 60/80 mesh, Carbopack B 60/80 mesh, and Carbotrap C 20/40 mesh provided by Supelco (Bellefonte, PA, USA). All three adsorbents have a low background noise by thermodesorption and high thermal stability [30]. Tubes were prepared in the laboratory. Glass tubes (85 mm long×7-mm OD, capacity 1.8 mL) were purchased from Chromtech, Switzerland. Adsorbents were filled into the glass tubes, separated by unsilanized glass wool, and ordered from weak to strong sorption strength, i.e., Carbosieve SIII (160 mg)/Carbopack B (200 mg)/Carbotrap C (350 mg).

Analytical system

The transfer unit has to guarantee a quantitative and nonpolluting transfer of the analytes from the tubes to the analytical system. SPTD, which is convenient for the analysis of canisters and multisorbent tubes, avoids the use of transfer lines that may cause analyte loss, the SPTD unit being placed directly on top of the injection port [29, 39]. To guarantee sample integrity, tube analysis is then carried out by a new instrument comprising an SPTD transfer unit coupled to a GC-MS system (Fig. 2).

The SPTD unit combines a CombiPal automatic sampler and a TDAS 2000 (thermal desorption automatic sampler)

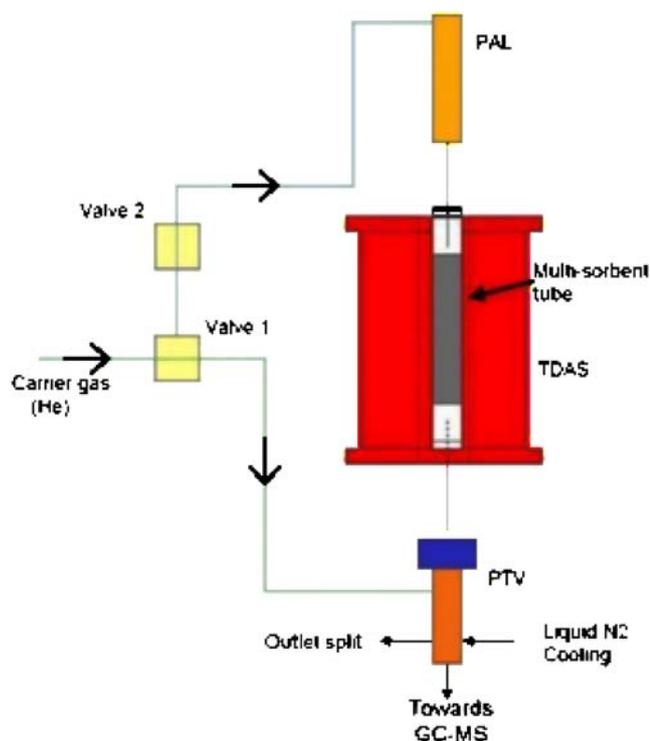


Fig. 2 The CombiPal automatic sampler (PAL)/thermal desorption automatic sampler (TDAS) transfer unit. PTV programmable-temperature vaporizing injector, GC-MS gas chromatograph-mass spectrometer

(Chromtech, Switzerland). This is the first time such a system has been applied to atmospheric samples. This system provides the direct transfer of the samples to the analytical GC-MS system through a Programmable Temperature Vaporizing injector (PTV 1079) (Varian, France). The CombiPal consists of a robot with an injection syringe. First, tubes are transported from the sample tray to the TDAS by the injection unit of the CombiPal. The syringe penetrates into the top of the tube. While the tube is introduced into the heater, the CombiPal pushes it downwards, piercing both tube ends. At this time, the bottom of the TDAS, also fitted with a syringe needle, spikes into the PTV injector. The carrier gas flow switches direction, passing through the tube and injecting the sample into the PTV injector. All analytes are thereby refocused onto a glass liner filled with a Chromosorb phase (inner diameter 3.4 mm, split mode, gooseneck, 10% OV-101 on Chromosorb W-HP 80/100, part no. 392611954, Varian, France) in the cooled PTV injector (primary desorption). After a few minutes of desorption at elevated temperature, the CombiPal moves the thermal desorption unit out of the inlet. At that point, the flow switches to the inlet, so that it no longer passes through the sample. After a short stabilization time, the PTV injector inlet heats rapidly to its maximum

temperature (secondary desorption). Then, compounds are directly injected into the chromatography column by a fast thermal transfer. GC-MS analysis is performed using model CP-3800GC and MS Saturn 2200 instruments (Varian, France).

Optimization of sampling and analytical parameters

The method was developed for the analysis of primary NMHC ranging from C₅ to C₉ according to the European priority list of the ozone precursor monitoring based on their reactivity, abundance, and toxicity (ozone Directive 2002/3/EC). These compounds are the principal tracers of anthropogenic and biogenic emissions. For NMHC identification, standard solutions of each hydrocarbon were analyzed individually. One microliter of standard solution was vaporized into a dilution balloon under vacuum and diluted by clean air. The vaporized NMHC was sampled on the multisorbent tube and then analyzed. Once the individual compounds had been identified on the chromatogram, analytical optimization was followed up using a standard gas-phase mixture.

This standard mixture was supplied by National Physical Laboratory (NPL; Teddington, UK) and used for calibration and optimization tests. The blend contains 30 NMHC at low concentrations (less than 4 ppb±0.8%). The list of the target NMHC analyzed is reported in Table 1.

Sampling conditions

Breakthrough volume

To verify the adsorption efficiency on multisorbent tubes, we checked that no breakthrough was detected under AMOVOC operating conditions (sampling duration 10 min, air flow 200 mL min⁻¹). The influence of temperature on breakthrough volume being substantial, we tested temperatures between 19 and 29 °C. When the breakthrough volume is exceeded, compounds are not retained anymore on the sorbent and pass through the tube without being trapped. To check the breakthrough volume, two tubes were connected in series to the Valco valve in AMOVOC. Tubes were used to sample the standard gas mixture at 19 and 29 °C. The analysis of each tube showed that no breakthrough (measured as the percent amount of NMHC in the back tube versus the amount of NMHC in the front tube) is observed for all compounds. The smallest percentages were detected for toluene (1%) and octane (3%), and are lower than the US EPA recommendations (less than 5%) [34]. We conclude that no significant breakthrough is observed under AMOVOC operating conditions.

Table 1 Method target NMHC

ID	Compound	NPL standard mixture concentration \pm 0.08 (ppb) ^a	RT (min)	QI	LOD (ppt) ^d	LOQ (ppt)	RSD ^b (%)	$A_{75\text{ }^\circ\text{C}}/A_{100\text{ }^\circ\text{C}} \times 100$ (%) ^c	$A_{50\text{ }^\circ\text{C}}/A_{100\text{ }^\circ\text{C}} \times 100$ (%) ^c
1	Isopentane	3.98	22.64	41	4	12	15	64	11
2	Pent-1-ene	3.91	22.65	39	4	11	24	93	23
3	Isoprene	3.98	22.79	67	4	12	15	92	21
4	Trans-2-pentene	3.84	23.06	55	4	12	15	95	24
5	Pentane	4.03	23.46	41	5	14	17	56	15
6	2-Methylpentane	3.98	27.35	41	5	16	15	96	20
7	Benzene	4.02	27.68	78	1	4	14	86	74
8	Hexane	3.98	27.90	41	4	14	14	95	42
9	Heptane	3.93	30.47	41	3	10	11	99	69
10	Toluene	3.97	30.50	91	1	3	9	96	84
11	2,2,4-Trimethylpentane	4.01	31.31	57	4	13	15	91	85
12	Octane	3.97	32.67	43	4	14	10	99	90
13	Ethylbenzene	4.10	32.71	91	2	4	9	97	77
14	<i>m</i> -Xylene + <i>p</i> -xylene	8.01	32.77	91	2	4	9	92	74
15	<i>o</i> -Xylene	4.03	33.10	91	2	4	8	91	90
16	1,3,5-Trimethylbenzene	3.94	34.97	105	2	6	13	96	90
17	1,2,4-Trimethylbenzene	4.13	35.50	105	2	6	18	91	89
18	1,2,3-Trimethylbenzene	3.76	36.06	105	2	6	16	95	72

NPL National Physical Laboratory, RT retention time, QI quantifying ion used in GC-MS analysis, LOD limit of detection, LOQ limit of quantification, RSD relative standard deviation

^aNPL gas mixture concentrations of the target non-methane hydrocarbon

^bPrecision ($N=7$)

^cInfluence of cryotrap temperature on analyte recovery. The peak areas (A) at -50 and -75 °C are normalized according to the peak area at -100 °C considered as the maximal analyte recovery.

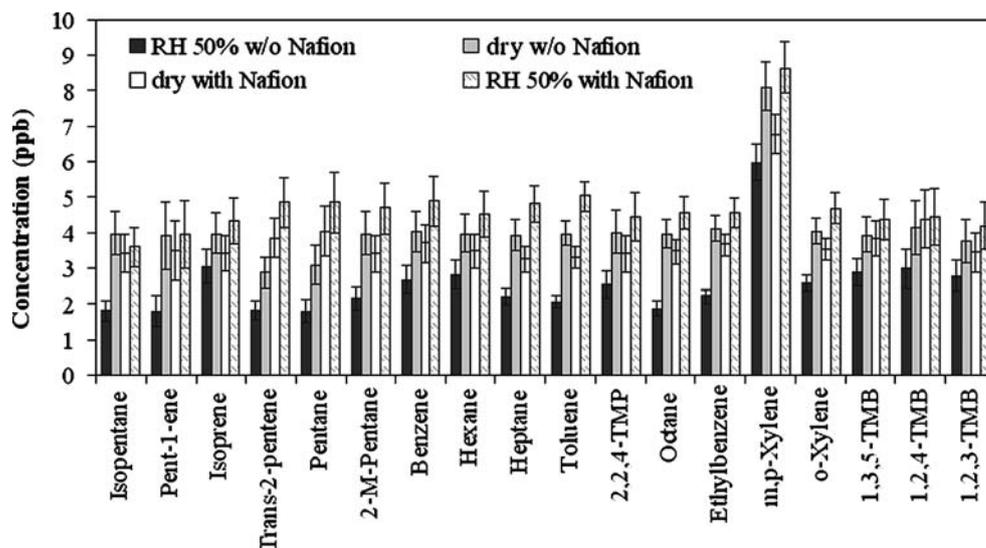
Moisture removal

Difficulty using graphitized black carbon and molecular sieve adsorbents arises when sampling humid air. Ambient water vapor could be adsorbed on solid sorbents, especially on the most hydrophilic ones such as Carbosieve SIII, reducing their adsorption capacity. Moreover, water perturbs analysis during the cryogenic preconcentration step as ice accumulates and blocks the carrier gas. Moisture can also shift retention times and affects detection [41]. Quantification will then provide inaccurate results. Consequently, it is essential to overcome and minimize the impact of water on solid-sorbent sampling. Moisture removal can be achieved either by the use of drying tubes or by temperature regulation while sampling or by preflushing the tube before analysis [42, 43]. While preflushing or heating the adsorbent [41], there is a risk of losing lighter compounds. To prevent such loss, we chose to append a Nafion tube from Permapur (France) to the gas inlet to drain sampled air. The use of a Nafion tube has to take into account aircraft constraints, raising the question of the dry purge flow generation. Indeed, drying onto the Nafion tube is achieved by moisture exchange between two countercurrent gas flows: the humid inlet air and the dry purge gas. To generate a dry purge flow, especially on airborne platforms

with limited space and weight allowances, the outlet flow of AMOVOC is collected and passed onto Drierite cartridges (W.A. Hammond Drierite, Xenia, OH, USA) to be dried (relative humidity approximately 0%) at 2.2 L min^{-1} flow. Tests showed that 35 cm^3 of Drierite provides dry air in a period of 45 min (from 65% humid air). This appears as a practical and efficient way to get dry air on the aircraft without carrying an air generator that may be a burden owing to its size and weight. The efficiency of this configuration had to be tested. The results are reported in Fig. 3.

First, the results show an important decrease in adsorption efficiency (up to 50%) while sampling humid air (Fig. 3—relative humidity 50% without Nafion versus dry without Nafion), pointing out that the Nafion tube is absolutely essential. Second, the Nafion tube was checked to ensure it did not generate any loss in sampled NMHC. To do so, tubes were spiked with the NPL standard mixture by passing or not through the Nafion tube. No significant variations (less than the precision limits) were noticed (Fig. 3—dry without Nafion versus dry with Nafion). Finally, the efficiency of the Nafion tube while sampling humid air was tested. Comparison with dry air analysis shows no artifact in NMHC identification. Concentration variations were lower than precision limits (Fig. 3—dry without Nafion versus 50% relative humidity with Nafion). Quantification of

Fig. 3 Humidity and Nafion tube influence on non-methane hydrocarbon (NMHC) concentrations. The error bars correspond to measurement precision, *RH* relative humidity, *w/o* without, *2-M-pentane* 2-methylpentane, *TMP* trimethylpentane, *TMB* trimethylbenzene



compounds was not affected. The Nafion tube was therefore considered efficient, adapted to the sampling system, and appropriate for aircraft field operations.

Analytical conditions

Analytical parameters were optimized to guarantee a quantitative transfer of the analytes from multisorbent tubes to the analytical system and the NMHC separation, identification, and quantification.

Analytical conditions after optimization are reported in Table 2.

Primary desorption

During the analysis, multisorbent tubes are thermally desorbed under helium flow. To ensure the complete desorption of the compounds collected, both duration and desorption temperature have to be considered. The desorption time should be long enough to guarantee complete

Table 2 Optimized thermal desorption automatic sampling (TDAS) and gas chromatography(GC)–mass spectrometry (MS) analysis conditions

TDAS parameters	
TDAS temperature	250 °C
Thermodesorption time	5 min
Desorption temperature	250 °C
Cryotrap temperature	−100 °C
Cryoliquid	Liquid N ₂
Injector heating rate	200 °C min ^{−1}
Injector heating time	2 min
GC-MS parameters	
Capillary column	CP-Sil Porabond Q (25 m×0.25 mm ; 3 μm)
Temperature program	50 °C hold 5 min, 5 °C s ^{−1} to 150 °C , 15 °C s ^{−1} to 200 °C, 10 °C s ^{−1} to 250 °C hold to 50 min
Injection time	2 min
Split ratio	50:1 hold 5 min, 1:1 hold 2 min, 10:1 hold 33 min
Desorption flow rate	51 mL min ^{−1}
Cycle duration	50 min
Carrier gas	Helium (purity>99.9999%)
Carrier gas flow	Constant at 1 mL min ^{−1}
Ionization type	Electron impact
Mass range	25–135 <i>m/z</i>
GC transfer line temperature	250 °C
MS trap temperature	150 °C
Manifold temperature	80 °C
Electron impact	70 eV
Emission current	10 μA

desorption of the compounds without affecting the most sensitive ones such as isoprene [29]. Five-to 6-min durations are generally appropriate [29, 30, 44]. After several tests, a desorption time of 5 min was found to be enough to ensure total desorption since no peaks appeared while reanalyzing the same tube. The desorption temperature should prevent degradation of sensitive compounds (isoprene). A temperature of 250 °C is generally high enough to ensure the full desorption of the heaviest compounds (C6–C10) [29, 45]. First, three tubes were analyzed twice at 250 °C to test the full desorption of the compounds during primary desorption. The absence of compounds on the second chromatogram (below the LOD) indicates that the desorption rates were 100% for all the compounds at 250 °C. Then we checked if a temperature of 250 °C affected isoprene by testing the influence of lower temperatures. Three temperature levels were tested: 200, 225, and 250 °C. No significant deviations were observed between 200 and 250 °C (less than 4%). A gain of 10% was observed for 1,3,5-trimethylbenzene. Consequently, the desorption temperature was fixed at 250 °C for 5 min.

Cryotrap temperature

During primary desorption, analyte recovery on the PTV injector depends on cryotrap temperature. Percentages of recovery were evaluated at –50, –75, and –100 °C. The influence of cryofocusing temperature on analyte recovery is stated in Table 1. As expected, lower temperatures provide higher recovery. A peak area gain up to 75% was noticed between –50 and –100 °C for all compounds. Between –75 and –100 °C, a gain up to 50% was observed for C5 compounds. For heavier compounds (above C6), no significant improvement was noticeable between –75 and –100 °C (variations less than 5%); therefore, a cryotrap temperature of –100 °C was set to be the optimal value.

Secondary desorption (thermal injection)

Once the compounds have been cryofocused in the PTV injector, it is heated up to 250 °C in 2 min, and compounds are injected into the chromatography column. The injection into a capillary column often requires splitting the injected volume to prevent column overload. A part of the volume is rejected into the atmosphere at a given flow (outlet split flow). Splitting also provides faster injection and, hence, improves peak resolution. Consequently, the optimal outlet split flow has to be small enough to provide acceptable LOD and high enough to meet capillary column and peak resolution specifications. The influence of several outlet split flow values on peak resolution was evaluated: Three outlet split flows were tested: 5, 2, and 1 mL min⁻¹. The resolution between the peaks (R) was calculated for each

outlet split flow by considering retention time and baseline width of the peak [46]. A value of $R \geq 1$ is generally recommended for a qualitative and quantitative analysis. Finally, an outlet split flow of 1 mL min⁻¹ was used since the peak resolution ($R > 1$) is not affected and the injected quantity is at its maximal value.

Performances

Selectivity

GC-MS is known to be a very selective technique owing to chromatographic separation and molecular identification through mass spectra. Separation was accomplished on a capillary column (Varian, CP-Sil Porabond Q, 25 m × 0.25-mm inner diameter; 3- μ m film thickness). The column oven temperature program was optimized to obtain optimal peak resolution. The optimized analytical conditions are reported in Table 2. Coeluted NMHC were identified and quantified using the principal characteristic ion of each compound by MS. Chromatographic separation is adequate for reliable peak area integration for most NMHC (Fig. 4, Table 1). Only *m*-xylene and *p*-xylene exhibited identical mass spectra and are quantified together.

Linearity

Information on the system linearity in the working range of concentrations is essential for a proper quantification procedure. The evaluation of linearity was carried out with a NMHC standard mixture from 0.1 to 40 ng per tube. The method showed good linear behavior, with R^2 values being higher than 0.99 for all compounds.

Sensitivity

The LOD and the limit of quantification (LOQ) were calculated from analysis of seven conditioned tubes. LOD and LOQ values were established as being equal to, respectively, 3 and 10 times the mean noise signal before and after the retention time of the compound giving rise to the peak. Considering characteristic ions, the LOD varies from 1 to 5 ppt and the LOQ varies from 4 to 16 ppt for all the compounds (Table 1). The LOD are in accordance with concentrations encountered in the remote troposphere and at high altitudes [23]. The instrumentation is sensitive enough to obtain measurements in nonpolluted atmospheric environments.

Precision

The evaluation of measurement precision was conducted by performing seven replicate samplings on multisorbent tubes

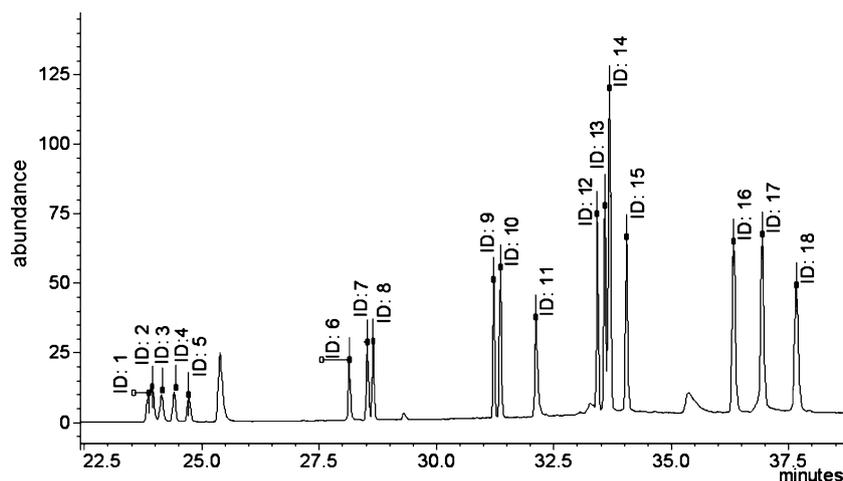


Fig. 4 Total ion gas chromatography chromatogram for a calibration standard. Corresponding NMHC reference numbers are listed in Table 1

spiked with the NPL standard mixture. The calculated relative standard deviation ranges from 9 to 24%, with a mean value of 14% (Table 1). The precision for most NMHC is lower than 18%, except for 1-pentene (24%). These values meet the EPA performance criteria (the recommended values are 25% or less), showing the good precision of the system.

Field implementation

Quality assurance during aircraft field operations

To guarantee measurements of quality and sample recovery, an original quality assurance procedure was implemented. It concerns on-board sampling, preparation of multisorbent tubes, and analysis.

Quality assurance on-board

The aircraft sampling line mainly consists of an air compressor (KNF, France, N834.3 FTE, 33 L min⁻¹ at 1 bar) that pushes external air flow towards a pressurized manifold. The air inlet is located on a window of the right fuselage section of the aircraft. AMOVOC as well as trace gas instruments collect the air from the manifold at a constant pressure. The manifold is swept continuously, the outlet flow being rejected outside the cabin. On the ground, the sampling line including the manifold is backflushed by purified air from the cabin passing through a charcoal cartridge.

Before sampling starts, it is essential to reach a stationary temperature in the AMOVOC sampling device and to sweep the Nafion tube; therefore, AMOVOC is launched 30–60 min before takeoff by connecting AMOVOC to the manifold.

Sampling conditions are set at 10 min with a 200 mL min⁻¹ constant flow. The timing of the valve position, air flow, and

temperature are controlled and automatically recorded by an internal computer.

Quality assurance for tubes

Tube blanks Conditioning and regeneration of tubes consist of flushing the tubes at high temperature with clean air exempt of water vapor, VOC, and other impurities. Clean air is generated by an air purifier from Claind, Italy. Air purification is based on a platinum/palladium catalytic reactor with a temperature-control system. A conditioning device was built in the laboratory. It consists of an oven equipped with inox needles (1/16-in. OD) swept by clean air. It has a 15-tube conditioning capacity. Temperature, air flow, and flushing duration are regulated. Several temperatures (240, 280, and 320 °C) and durations (2, 6, and 12 h) were tested to optimize the tube conditioning procedure. The optimal conditions for tubes cleaning were fixed at a 100 mL min⁻¹ flow rate for 12 h at 240 °C. Under these conditions, tube blanks were evaluated on the basis of 20 analyses. Desorption percentages account for 100% for all NMHC, except for 2-methylpentane (96%), octane (97%), and toluene (99%). These results provide a satisfactory background level for multisorbent tubes prior to field use. It is worth noting that before their first use, the tubes were also conditioned. In the field, tube blanks are checked daily to make sure blank quality and clean storage conditions are met.

Tube handling Tube assembly/disassembly on the Valco valve is systematically operated under clean conditions to prevent contamination from the laboratory indoor air or the airport area. A Plexiglas box was built to guarantee these conditions. The box (25 cm×45 cm×60 cm) is sealed with a Viton O-ring and equipped with rubber gloves. The box is swept continuously by NMHC-free

clean air. After each flight, the Valco sampling valve connected to the tubes is removed from AMOVOC and placed into the glove box in the laboratory. Then, the tubes are removed from the valve and crimped with poly (tetrafluoroethylene) plugs, septa, and metallic caps. Sealed tubes are removed from the glove box and stored at 4 °C for upcoming analysis.

Tube storage The stability of samples during storage was investigated by analyzing tubes spiked the same day with the NPL standard gas mixture. Tubes were stored for analysis at different time intervals during a 3-month storage period. Storage losses were evaluated by comparing peak areas at t_0 , t_0+2 months, and t_0+3 months (Fig. 5). Variations in peak area values after a 3-month period were not found to be significant for all the compounds. They are less than the precision values. Such results point out the high stability of the samples. The results are promising since time laps are longer than those reported in other similar studies [30, 47, 48]. It is a relevant result for an intensive field campaign when a large number of samples are collected.

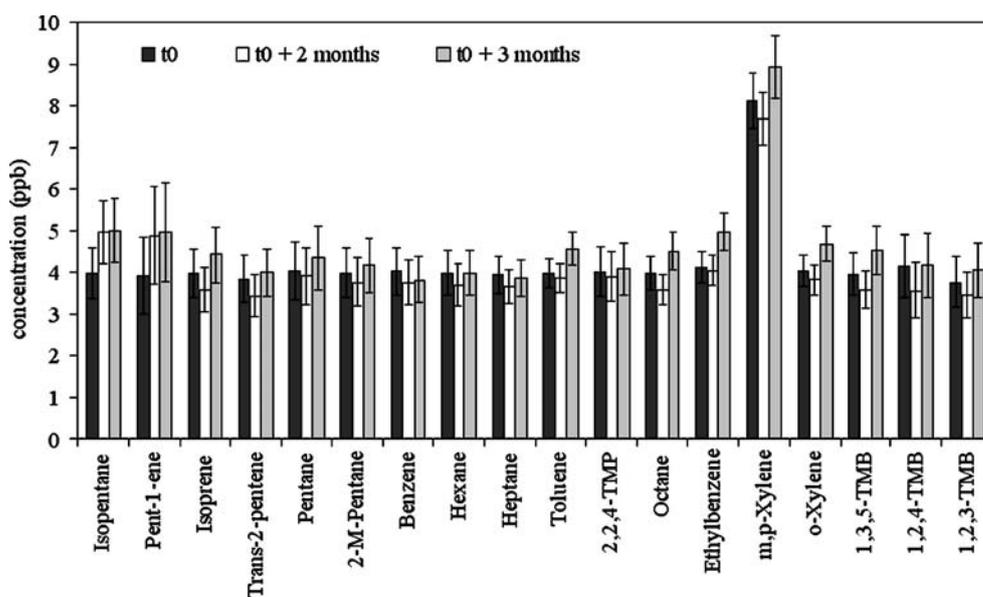
Analytical quality assurance

Column blanks are checked daily. When impurities are detected in the blank, they are removed by column bleeding and an MS ion trap bake out (250 °C for 12 h). The analysis protocol includes a reference standard sample analysis every five sample analyses to ensure reproducible conditions and precise quantification. The reference standard sample consists of a tube sampled by the NPL gas mixture for 10 min at 200 mL min⁻¹, which are the fixed sampling conditions.

Results from an aircraft field campaign

To illustrate the operation ability of the newly developed instrumentation, NMHC measurement results obtained during an aircraft field campaign in western Africa within the AMMA project [49] are presented. One objective of AMMA was to improve understanding of the influence of the West African monsoon on the tropical tropospheric chemistry at a regional and a global scale. Indeed, during the West African monsoon period, the development of mesoscale convective systems implies the rapid uplift of reactive gases, even short-lived species, and NMHC in particular, from the surface to the upper troposphere. The impact of deep convection on the upper troposphere chemistry appears critical and was especially studied during AMMA. The experimental strategy consisted of characterizing the chemical composition of the lower and upper troposphere before and after a convective event. To do so, AMOVOC was simultaneously implemented on the two French aircraft platforms: the ATR-42 (flight altitude up to 5 km) and the Falcon-20 (flight altitude up to 12 km). This was the first time the NMHC instrumentation was deployed. During AMMA, various meteorological conditions were encountered regarding physical and chemical parameters (temperature, relative humidity, concentrations, etc.). This provided a first opportunity to test the instrument performances. The data presented here were collected during special observational period SOP2a2 in August 2006. Thirty flights were performed with both aircraft and two hundred NMHC sample tubes were collected. Eighty-four percent of the data have been validated, showing the suitability of the quality assurance procedure deployed for the field aircraft operation. Target C5–C9 NMHC were identified and quantified.

Fig. 5 Three months sample storage evaluation. The error bars illustrate the precision on each NMHC



Concentrations

Observed C5–C9 NMHC concentrations ranged from 1.26 ppb (for isoprene) near the surface to values below the LOD in the upper troposphere. The most abundant NMHC are isoprene (0.165 ppb), toluene (0.164 ppb), and benzene (0.099 ppb) in the low troposphere and ethylbenzene (0.178 ppb), benzene (0.069 ppb), and toluene (0.131 ppb) in the high troposphere. The instrumentation permitted us to observe low-level concentrations, with only 5% of the data below the LOD, except for trans-2-pentene, 2,2,4-trimethylpentane, and 1,2,3-trimethylbenzene, which had detected concentrations frequently below the LOD.

The upper troposphere concentrations are in agreement with other studies in comparable remote environments (i.e., European continental outflow, and oceanic region). Colomb et al. [13] found benzene and toluene maxima at, respectively, around 0.100 and 0.085 ppb at about 10 km altitude. Fisher et al. [50] also measured benzene at 0.150 ppb at 11 km during a convective event. Blake et al. [51] measured in the free troposphere a benzene maximum at 0.147 ppb and a toluene maximum at 0.086 ppb.

Temporal and spatial variability

Figure 6a illustrates the concentration distribution of some key NMHC according to time and altitude during an ATR-42 flight going from Niamey in Niger towards Banizoumbou in Benin. The region explored is characterized by the Sahel above 13°N and a strong vegetation gradient towards the south. The variations of isoprene, benzene, toluene, ethylbenzene, heptane, and 1,3,5-trimethylbenzene concen-

trations are reported. During the flight, a horizontal north-to-south exploration (from 13°30'N to 12°N) and a vertical exploration at different altitudes (0.5–5 km) were carried out (Fig. 6b).

The concentrations vary from 6 ppt (1,3,5-trimethylbenzene) to 350 ppt (isoprene). During horizontal exploration at constant altitude, the increase of the biogenic tracer isoprene concentrations is in accordance with the north-to-south vegetation gradient indicating increasing biogenic emissions. When the anthropogenic tracers (other NMHC) are considered, a homogeneous distribution is noticed, highlighting the absence of intense anthropogenic sources over the explored area. During vertical exploration, the profiles exhibit the classic logarithmic shape as concentrations decrease with altitude, illustrating the increasing distance from surface emissions [32, 38, 52]. This trend is attributed to chemical loss and dilution fraction that become significant far from source emissions. This first analysis of NMHC temporal and spatial variability points out measurement consistency with factors controlling NMHC distribution: surface characteristics (vegetation emissions) and photochemistry.

Vertical profiles

The combination of ATR-42 and Falcon-20 flights on the same day can provide an overall description of the vertical column up to 12 km. Results from flights on August 19, 2006 (postconvective exploration) are reported. The concentrations of key NMHC obtained on both aircraft are reported as a function of altitude in Fig. 7. All NMHC show a C-shaped profile. Important mixing ratios are encountered in the boundary layer, close to the sources. The concen-

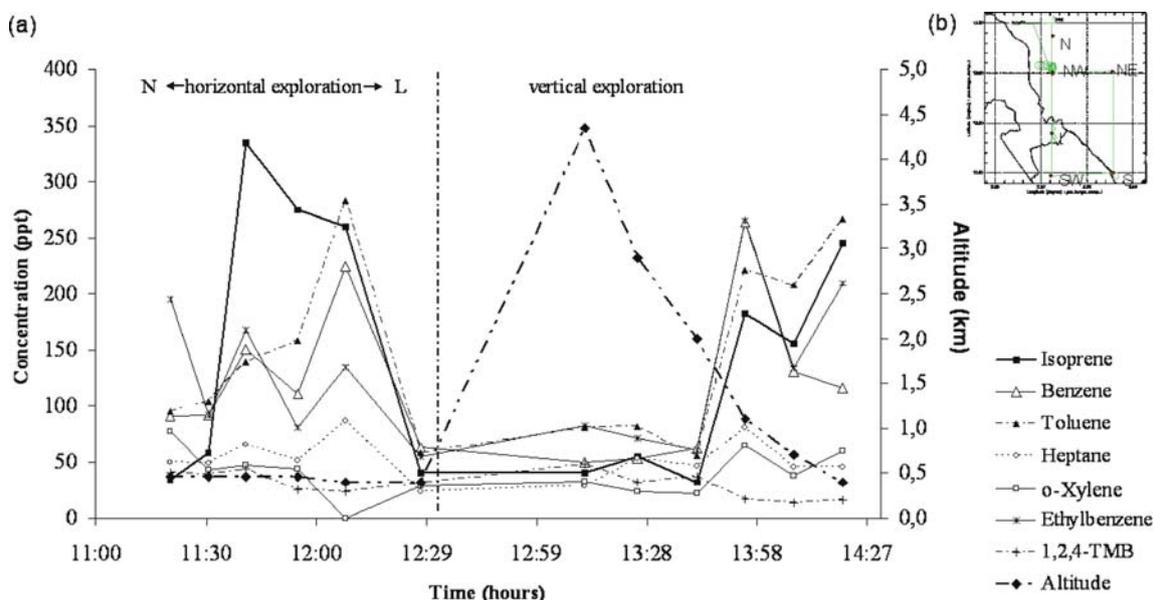


Fig. 6 a Time series of some NMHC concentrations according to altitude during an African Monsoon Multidisciplinary Analysis flight going from Niamey (N) towards Banizoumbou (S) on August 19, 2006. Flight track for the flight investigated

trations decrease with altitude up to 4–6 km depending on the compound (see previous section). Enhanced concentrations are observed at higher altitude (above 6 km) and up to 11 km even for short-lived compounds. For instance, the reactive isoprene (lifetime of 3–4 h) is detected at 140 ppt by the Falcon-20 at 10-km height. Such significant levels reveal that mesoscale convective systems might have influenced the free troposphere by uplifting NMHC from the lower troposphere. Such a profile has already been observed in the free troposphere influenced by convective events [13, 32, 53, 54].

Mixing ratios of major NMHC showing their spatial and temporal distributions were obtained during the AMMA aircraft field campaign. These data will provide crucial information to investigate further chemical processing occurring during convective events.

Conclusion

We have reported the development and first successful field deployment of new aircraft instrumentation for NMHC collection within the framework VOC measurement implementation on-board French research aircraft by the CNRS and Meteo-France. It consists of an on-board AMOVOC automatic sampler combined with an original analytical system, coupling SPTD and chromatographic analysis by CombiPal–TDAS–PTV injector–GC–MS.

AMOVOC is compact (19 in./4U), portable, temperature- and air-flow-controlled, and available in triplicate. NMHC sampling is based on gas–solid trapping on multisorbent tubes connected to a multiposition Valco valve. The time resolution is 10 min. The sampling unit (i.e., tubes connected to the Valco valve) is removable and can be handled under

clean conditions. We focused on multisorbent tube composition, breakthrough volume, moisture removal, primary and secondary desorption, and cryotrap temperature to optimize sampling and analytical conditions. Finally, the method shows good selectivity, high sensitivity (LOD < 10 ppt), and high precision (less than 24%). To guarantee measurements of quality and sample recovery, an original quality assurance procedure was set up. It concerns on-board sampling, multisorbent tube handling in a clean atmosphere, tube storage, blank checking, and analysis. The new instrumentation was deployed for the first time during the AMMA aircraft field campaign in western Africa. Two AMOVOC were simultaneously deployed on both French aircraft. The use of AMOVOC was found to be simple and trouble-free and the quality assurance procedure was efficient. During AMMA, 200 tubes were collected and 84% of the data have been validated. The simultaneous deployment of AMOVOC on-board both aircraft allowed us to fully document the vertical distribution of NMHC in the whole tropospheric column. This has provided a unique data set for the region since tropical regions are still poorly explored.

The capability and competence of AMOVOC are defined by its space and power savings on aircraft, and the possibility for it to be deployed on several platforms at a time with limited manpower. Since only the sampler is installed on the aircraft, the size and power requirements are nominal, making this technique feasible for research aircraft. This is essential when considering the standardization effort for aircraft instruments within the European EUFAR framework (<http://www.eufar.net/>). While AMOVOC is designed for aircraft measurements, it could also be deployed on the ground. The use of a chromatographic technique coupled with MS offers a higher specificity compared with other sophisticated techniques that are commonly used, such as PTR-MS. Definitely, these types of instrumentation are complementary. Finally, the AMMA campaign showed that the sampling and analytical methods described here are promising for future aircraft campaigns for a wide variety of VOC and tropospheric environments.

Acknowledgements AMOVOC development was supported by the national funds of AMMA-API. The Centre National de Recherche Scientifique (CNRS) and the Conseil Général du Val-de-Marne contributed to the purchase of CombiPal–GC–MS. We also thank M. Afonso, F. Fékété, and M. Bracmort for their contributions to the preparation of the experiments and the INSU-DT for technical support.

References

1. Thompson AM (1992) *Science* 256:1157–1165
2. Finlayson-Pitts BJ, Pitts JN (1999) *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*. Academic, New York

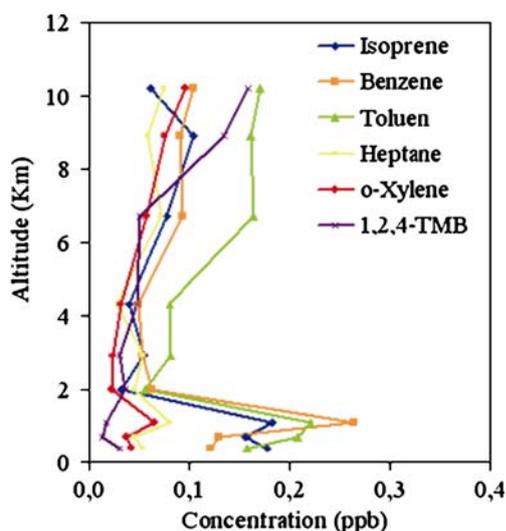


Fig. 7 Vertical profiles of selected NMHC concentrations on the ATR-42 and Falcon-20 flights on August 19, 2006

3. Poisson N, Kanakidou M, Crutzen PJ (2000) *J Atmos Chem* 36:157–230
4. Kanakidou M, Seinfeld JH, Pandis SN, Barnes I, Dentener FJ, Facchini MC, Van Dingenen R, Ervens B, Nenes A, Nielsen CJ, Swietlicki E, Putaud JP, Balkanski Y, Fuzzi S, Horth J, Moortgat GK, Winterhalter R, Myhre CEL, Tsigaridis K, Vignati E, Stephanou EG, Wilson J (2004) *Atmos Chem Phys* 5:1053–1123
5. Jacobson MC, Hansson H, Noone KJ, Charlson RJ (2000) *Rev Geophys* 38:8755–1209
6. Ng NL, Kroll JH, Chan AWH, Chhabra PS, Flagan RC, Seinfeld JH (2007) *Atmos Chem Phys* 7:3909–3922
7. Pun BK, Seigneur C (2007) *Atmos Chem Phys* 7:2199–2216
8. Prados AI, Dickerson RR, Doddridge BG, Milne PA, Moody JL, Merrill JT (1999) *J Geophys Res* 104:219–233
9. Lewis AC, Evans MJ, Methven J, Watson N, Lee D, Hopkins JR, Purvis RM, Arnold SR, McQuaid JB, Whalley LK, Pilling MJ, Heard DE, Monks PS, Parker AE, Reeves CE, Oram DE, Mills G, Bandy BJ, Stewart D, Coe H, Williams P, Crosier J (2007) *J Geophys Res* 112:D10S39
10. Yang X-Y, Okada Y, Tang N, Matsunaga S, Tamura K, Lin J-M, Kameda T, Toriba A, Hayakawa K (2007) *Atmos Environ* 41:2710–2718
11. Thompson AM, Pickering KE, Dickerson RR, Ellis WG Jr, Jacob DJ, Scala JR, Tao W-K, McNamara DP, Simpson J (1994) *J Geophys Res* 99:18703–18711
12. Blake DR, Chen T-Y, Smith TW Jr, Wang CJ-L, Wingenter OW, Blake NJ, Rowland FS, Mayer W (1996) *J Geophys Res* 101:1763–1778
13. Colomb A, Williams J, Crowley J, Gros V, Hofmann R, Salisbury G, Klüpfel T, Kormann R, Stickler A, Forster C, Lelieveld J (2006) *Environ Chem* 3:244–259
14. Barth MC, Kim SW, Wang C, Pickering KE, Ott LE, Stenchikov G, Leriche M, Cautenet S, Pinty JP, Barthe C, Mari C, Helsdon JH, Farley RD, Fridlind AM, Ackerman AS, Spiridonov V, Telenta B (2007) *Atmos Chem Phys* 7:4709–4731
15. Stickler A, Fischer H, Bozem H, Gurk C, Schiller C, Martinez-Harder M, Kubistin D, Harder H, Williams J, Eerdeken G, Yassaa N, Ganzeveld L, Sander R, Lelieveld J (2007) *Atmos Chem Phys* 7:3933–3956
16. Clemitshaw KC (2004) *Crit Rev Environ Sci Technol* 34:1–108
17. Rudolph J, Müller KP, Koppmann R (1990) *Anal Chim Acta* 236:197–211
18. De Gouw J, Warneke C, Karl T, Eerdeken G, van der Veen C, Fall R (2002) *Int J Mass Spectrom* 223–224:365–382
19. Williams J, Fischer H, Hoor P, Poschl U, Crutzen PJ, Andreae MO, Lelieveld J (2001) *Chemosphere* 3:157–170
20. Warneke C, de Gouw JA, Lovejoy ER, Murphy PC, Kuster WC, Fall R (2005) *J Am Soc Mass Spectrom* 16:1316–1324
21. Poeschl U, Williams J, Hoor P, Fischer H, Crutzen PJ, Warneke C, Holzinger R, Hansel A, Jordan A, Lindinger W, Scheeren HA, Peters W, Lelieveld J (2001) *J Atmos Chem* 38:115–132
22. Crutzen PJ, Williams J, Poschl U, Hoor P, Fischer H, Warneke C, Holzinger R, Hansel A, Lindinger W, Scheeren B, Lelieveld J (2000) *Atmos Environ* 34:1161–1165
23. Blake NJ, Blake DR, Chen T-Y, Collins JE Jr, Sachse GW, Anderson BE, Rowland FS (1997) *J Geophys Res* 102:28315–28332
24. Winkler J, Blank P, Glaser K, Gomes JAG, Habram M, Jambert C, Jaeschke W, Konrad S, Kurtenbach R, Lenschow P, Lörzer JC, Perros PE, Pesch M, Prümke HJ, Rappenglück B, Schmitz T, Slemr F, Volz-Thomas A, Wickert B (2002) *J Atmos Chem* 42:465–492
25. Lindinger W, Hansel A, Jordan A (1998) *Int J Mass Spectrom Ion Processes* 173:191–241
26. Singh HB, Salas LJ, Chatfield RB, Czech E, Fried A, Walega J, Evans MJ, Field BD, Jacob DJ, Blake D, Heikes B, Talbot R, Sachse G, Crawford JH, Avery MA, Sandholm S, Fuelberg H (2004) *J Geophys Res* 109:15S07
27. Goldan PD, Kuster WC, Williams E, Murphy PC, Fehsenfeld FC, Meagher J (2004) *J Geophys Res* 109:D21309
28. Whalley LK, Lewis AC, McQuaid JB, Purvis RM, Lee JD, Stemmler K, Zellweger C, Ridgeon P (2004) *J Environ Monit* 6:234–241
29. Kuntasal OO, Karman D, Wang D, Tuncel SG, Tuncel G (2005) *J Chromatogr A* 1099:43–54
30. Wu C-H, Feng C-T, Lo Y-S, Lin T-Y, Lo J-G (2004) *Chemosphere* 56:71–80
31. Colman JJ, Swanson AL, Meinardi S, Sive BC, Blake DR, Rowland FS (2001) *Anal Chem* 73:3723–3731
32. Purvis RM, McQuaid JB, Lewis AC, Hopkins JR, Simmonds P (2005) *Atmos Chem Phys Discuss* 5:12505–12530
33. Tolnai B, Hlavay J, Moller D, Prumke H-J, Becker H, Dostler M (2000) *Microchem Jour* 67:163–169
34. US EPA (1999) US-EPA TO-17 reference method. US EPA, Center for Environmental Research Information, Office of Research and Development
35. Harper M (2000) *J Chromatogr A* 885:129–151
36. Arlander DW, Brining D, Schmidt U, Ehhalt DH (1995) *J Atmos Chem* 22:251–268
37. Brenninkmeijer CAM (2007) *Atmos Chem Phys* 7:4953–4976
38. Kuhn U, Dindorf T, Ammann C, Rottenberger S, Guyon P, Holzinger R, Ausma S, Kenntner T, Helleis F, Kesselmeier J (2005) *J Environ Monit* 7:568–576
39. Peng C-Y, Batterman S (2000) *J Environ Monit* 2:313–324
40. Hallama RA, Rosenberg E, Grasserbauer M (1998) *J Chromatogr A* 809:47–63
41. Helmig D, Vierling L (1995) *Anal Chem* 67:4380–4386
42. Gawrys M, Fastyn P, Gawlowski J, Gierczak T, Niedzielski J (2001) *J Chromatogr A* 933:107–116
43. Karbiwnyk CM, Mills CS, Helmig D, Birks JW (2002) *J Chromatogr A* 958:219–229
44. Badol C, Borbon A, Locoge N, Léonardis T, Galloo J (2004) *Anal Bioanal Chem* 378:1815–1827
45. Uchiyama S, Asai M, Hasegawa S (1999) *Atmos Environ* 33:1913–1920
46. Tranchant J (1995) *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*. Masson, Paris
47. Bortoli M, Knöppel H, Pecchio E, Schauenburg H, Vissers H (1992) *Indoor Air* 2:216–224
48. Ribes A, Carrera G, Gallego E, Roca X, Berenguer MJ, Guardino X (2007) *J Chromatogr A* 1140:44–55
49. Redelsperger JL, Thorncroft C, Diedhiou A, Lebel T, Parker D, Polcher J (2006) *Bull Am Met Soc* 87:1739–1746
50. Fischer H, de Reus M, Traub M, Williams J, Lelieveld J, de Gouw J, Warneke C, Schlager H, Minikin A, Scheele R, Siegmund P (2003) *Atmos Chem Phys* 3:739–745
51. Blake DR, Blake NJ, Tyrrel W, Smith J, Oliver W, Wingenter W, Rowland F (1996) *J Geophys Res* 101:4501–4514
52. Blake NJ, Blake DR, Sive B, Chen C-YF, Rowland S, Collins J, Sachse GW, Anderson BE (1996) *J Geophys Res* 101:151–164
53. Blake NJ, Blake DR, Sive BC, Katzenstein AS, Meinardi S, Wingenter OW, Atlas EL, Flocke F, Ridley BA, Rowland FS (2003) *J Geophys Res* 108:8359
54. Haapanala S, Rinne J, Hakola H, Hellen H, Laakso L, Lihavainen H, Janson R, O'Dowd C, Kulmala M (2007) *Atmos Chem Phys* 7:1869–1878

2.4. Conclusions

Une nouvelle chaîne de mesure a été développée par le LISA et permet la mesure des COV. La chaîne de mesure consiste en un préleveur AMOVOC couplé à divers systèmes analytiques (GC-MS et HPLC). Elle est aujourd'hui opérationnelle et a montré sa grande fiabilité.

AMOVOC comprend deux modules de prélèvements qui permettent la mesure simultanée des HCNM et des COV carbonylés. Disponible en plusieurs exemplaires, AMOVOC peut être déployé simultanément sur plusieurs plateformes aéroportées. Il permet d'obtenir des mesures sur toute la colonne troposphère allant jusqu'à 12 km d'altitude.

La mesure des HCNM s'effectue par prélèvement sur cartouches d'adsorbants solides suivi d'analyse par TDAS/GC-MS. La mesure des COV carbonylées s'effectue sur support liquide couplé à une analyse par HPLC. Actuellement, la technique a été optimisée pour la mesure du formaldéhyde.

Les performances de AMOVOC apparaissent dans sa compacité et sa consommation électrique modérée, critères très importants pour les instruments avionisables. AMOVOC a été développé pour les mesures aéroportées mais il est tout à fait envisageable de pouvoir le déployer au sol.

La méthode analytique a été développée et appliquée pour la mesure d'une quinzaine de HCNM. Les conditions de prélèvements en ce qui concerne le temps, la température, le débit ont été optimisés. Elle présente une grande linéarité et une sensibilité élevée. Elle permet la mesure de composés avec une limite de détection inférieure à 10 ppt et une précision de 14 %. Le système analytique GC-MS adopté présente l'avantage d'une plus grande spécificité par rapport à d'autres méthodes couramment utilisés comme le PTR-MS. Aujourd'hui, ces différentes techniques sont complémentaires pour balayer la plus large gamme de composés mesurés avec une fréquence de mesure et une spécificité satisfaisantes.

L'effet de l'humidité et l'efficacité de l'assèchement de l'échantillon avant le prélèvement par une membrane Nafion ont été testés. Les tests de stockage des cartouches à 4 °C ont montré une bonne conservation des échantillons jusqu'à trois mois après les prélèvements. Aussi, un protocole « assurance – qualité » a été mis en place pour assurer des mesures de qualité exemptes de toute contamination. Il vise les étapes depuis la préparation des cartouches, puis le prélèvement à bord, le transfert de l'échantillon et enfin l'analyse au laboratoire.

Les résultats associés au premier déploiement de la chaîne de mesure sur l'ATR-42 et le F-F20 durant AMMA attestent de la performance de cette instrumentation à la mesure des COV sur toute la colonne troposphérique.

-
- Partie III Résultats
- 1 Constitution d'une base de données
 - 2 Caractérisation physico-chimique du domaine
 - 3 Caractérisation et évaluation de l'impact du transport convectif pour les COV
 - 4 Evaluation de l'impact du transport convectif sur la production d'ozone

Cette troisième et dernière partie a comme objectif de caractériser et d'évaluer l'impact de la convection nuageuse profonde sur la redistribution des composés gazeux dans la haute troposphère tropicale avec un éclairage particulier sur le rôle des COV. Sur la base des observations recueillies pendant la période d'observations spéciale (SOP 2a2) de la campagne AMMA de l'été 2006, et notamment les données de concentrations en COV collectées par l'instrumentation embarquée AMOVOC, notre démarche a consisté en la mise en œuvre d'outils diagnostiques de traitement des données et de la modélisation photochimique 0D.

La section 1 présente la base de données nouvellement constituée à l'issue de la SOP 2a2.

Dans la section 2, l'analyse descriptive de la distribution de traceurs chimiques (ozone et CO) et physiques (humidité relative, RH) a été menée afin de rendre compte des facteurs contrôlant leur distribution.

La section 3 présente la caractérisation de l'impact du transport convectif pour les COV par la mise en œuvre de divers outils diagnostiques qui ont été adaptés au jeu de données. Ce travail a fait l'objet d'un article publié dans *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* et intitulé «Evidence of the impact of deep convection on reactive Volatile Organic Compounds in the upper tropical troposphere during the AMMA experiment in West Africa».

La section 4 propose une évaluation de l'impact de la convection nuageuse profonde sur la production d'ozone dans la haute troposphère tropicale. Pour ce faire, un modèle de boîte 0D a été utilisé pour simuler l'évolution de la composition chimique des masses d'air de l'enclume des systèmes convectifs les jours suivants son passage dans la haute troposphère. Des études de sensibilité de la production d'ozone aux NOx et aux COV ont été également effectuées.

1. Constitution d'une base de données « chimie » pour l'Afrique de l'Ouest

Deux cents cartouches d'adsorbants solides carbonés dédiées à la collecte des HCNM ont été analysées au laboratoire après la campagne. A l'issue de ces analyses, 84 % des données obtenues se sont révélées utilisables. Quinze HCNM des composés ciblés ont été quantifiés et pris en compte dans le reste de l'étude. Seules 5 % des données recueillies présentaient des concentrations inférieures aux limites de détection de l'instrument.

La recherche d'autres espèces, révélées par la présence de pics additionnels sur les chromatogrammes a été menée de manière qualitative, à l'aide des ions spécifiques, pour essayer d'identifier des composés d'intérêt susceptibles d'être présents dans l'environnement

exploré tels le DMS (sulfure de diméthyle), traceur des émissions marines ou des composés halogénés. Cette recherche n'a pas montré la présence de pics additionnels significatifs et systématiques. Elle n'a donc pas été approfondie dans le cadre de cette étude.

Deux chromatogrammes types issus des analyses d'échantillon d'air ambiant prélevés durant AMMA à bord du F-F20 et de l'ATR-42 sont illustrés sur les figures III- 1 et III- 2.

A cette base de données, nous avons associé les mesures de deux espèces photooxydantes clés : le CO et l'ozone, effectuées à bord des deux avions ainsi que les principaux paramètres mesurés tels que l'humidité relative (RH), la température et la position de l'avion (latitude, longitude, altitude).

Les observations collectées durant cette campagne constituent une base de données conséquente et unique pour l'Afrique de l'Ouest.

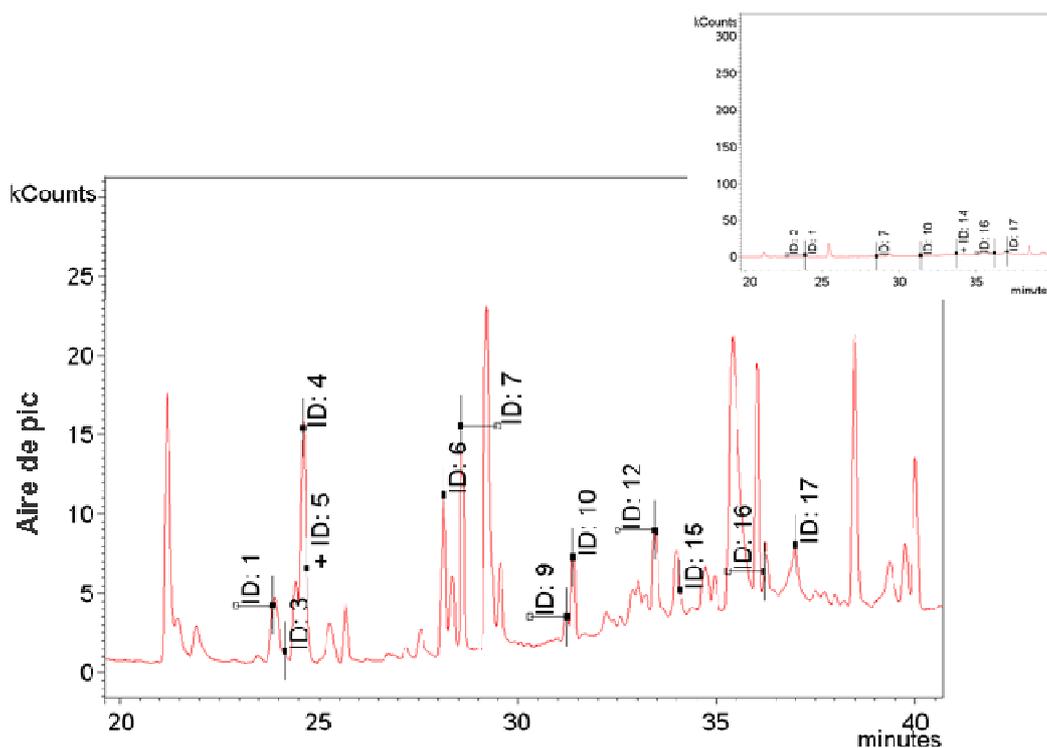


Figure III- 1 : Exemple d'un chromatogramme issu de l'analyse d'un échantillon prélevé sur le F-F20 le 15 août 2006 au cours du vol FV51. Les numéros correspondants figurent dans le tableau II- 4.

Tableau II- 4 : Liste des composés ciblés

ID	Composé
1	Isopentane
2	Pent-1-ène (non quantifié)
3	Isoprène
4	Trans-2-pentène
5	Pentane
6	2-Méthylpentane (non quantifié)
7	Benzène
8	Hexane
9	Heptane
10	Toluène
11	2,2,4-Triméthylpentane (2,2,4-TMP) (non quantifié)
12	Octane
13	Ethylbenzène
14	m,p-Xylène
15	o-Xylène
16	1,3,5-Triméthylbenzène (1,3,5-TMB)
17	1,2,4-Triméthylbenzène (1,2,4-TMB)
18	1,2,3-Triméthylbenzène (1,2,3-TMB)

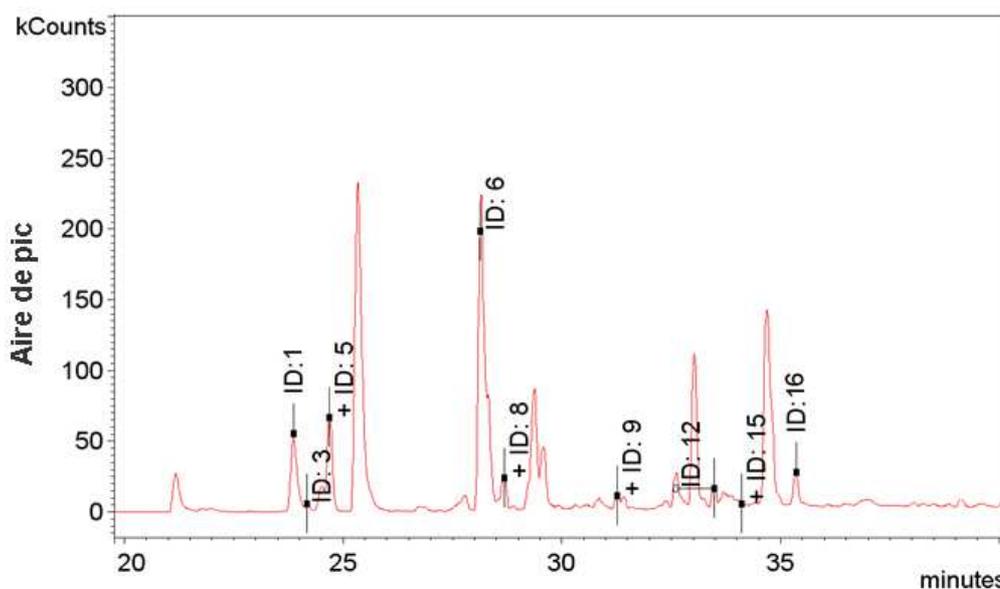


Figure III- 2 : Exemple d'un chromatogramme issu de l'analyse d'un échantillon prélevé sur l'ATR-42 le 13 août 2006 au cours du vol AV51. Les numéros correspondants figurent dans le tableau II- 4.

2. Caractérisation physico-chimique du domaine

Avant de caractériser l'impact de la convection nuageuse profonde sur les COV, il est important de rendre compte des facteurs gouvernant la variabilité des concentrations (sources, transport à longue distance, convection). Pour cela, la distribution de trois traceurs physico-chimiques collectés à haute fréquence a été examinée : l'humidité, le monoxyde de carbone et l'ozone.

L'humidité est un bon indicateur de la nature des masses d'air (marine ou sahéenne) et de la localisation des nuages (type convectif). Produit des combustions incomplètes, le CO est d'une part un traceur efficace de l'influence des émissions anthropiques et des feux de biomasse comme déjà mentionné dans la section I-1. Grâce à sa stabilité et à son temps de vie relativement long (de l'ordre du mois), le CO est d'autre part un bon traceur du transport longue distance de masses d'air influencé par ces mêmes émissions. L'ozone est photochimiquement produit dans la troposphère à partir des NO_x et des COV. Il a un temps de vie de quelques heures à quelques jours. Il est un indicateur de l'intensité des processus secondaires.

Les distributions de ces trois traceurs ont été suivies sur tous les vols à bord des deux avions. Elles permettent de décrire la stratification verticale des différentes couches et les zones caractéristiques de la région puisque la circulation de la mousson africaine est associée à plusieurs champs de vents que sont le flux de mousson et le flux d'Harmattan dans les basses couches, le Jet d'Est Africain (JEA) dans la troposphère moyenne, le Jet d'Est Tropical (TEJ) dans la haute troposphère.

2.1. Humidité

La distribution de l'humidité relative (RH) (Figure III- 3) rend compte d'une zone sèche au nord de Niamey (13,51°N – 2,11°E) qui correspond à la zone sahéenne (> 13°N) avec des valeurs de RH d'environ 40 %.

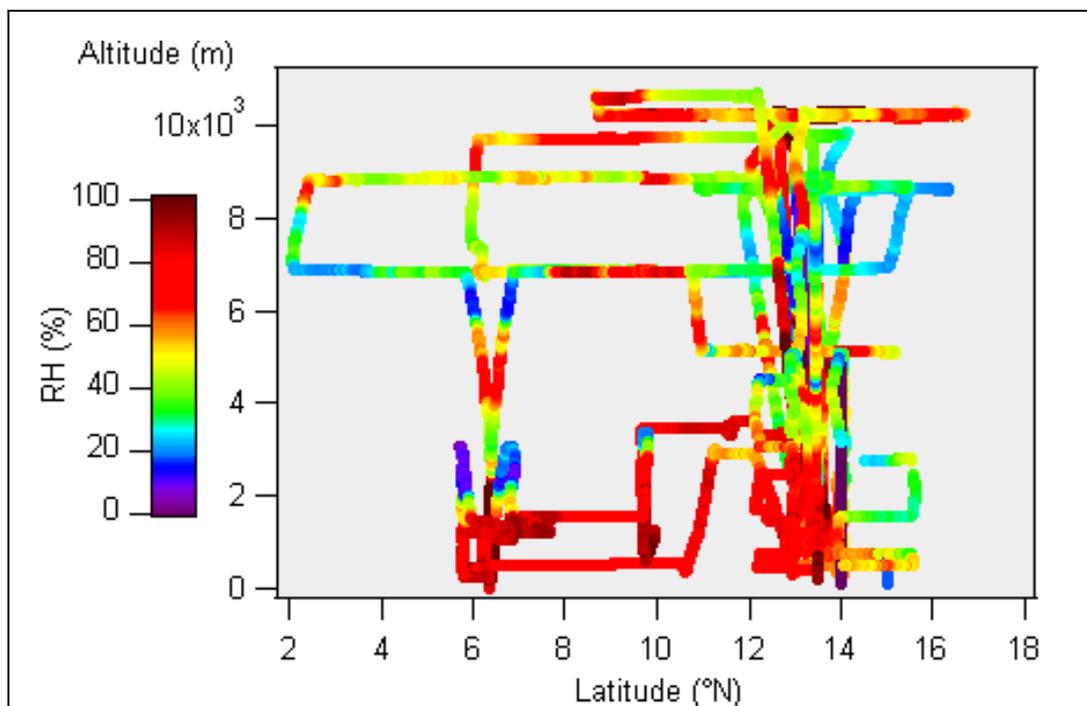


Figure III- 3 : Distribution 2D verticale (latitude-altitude) de l'humidité relative (RH) tous vols considérés

Dans les basses couches (0 – 2 km), les valeurs de RH proches de la saturation (100 %) rendent compte d'une zone très humide, au-dessus des régions couvertes de végétation (12 – 6°N). Cette région est très influencée par le flux de mousson très chargé en humidité.

Avec l'altitude, RH diminue pour atteindre des valeurs de 20 % à 9 km d'altitude. En revanche, on peut rencontrer des couches très humides avec des valeurs de RH proches de 100 % à 12 km d'altitude. Ceci peut être une signature probable du transport convectif depuis les basses couches de masses d'air chargées en humidité et de la présence de nuages.

2.2. Le monoxyde de carbone

Le CO présente un niveau de fond troposphérique moyen de 120 ppb sur le domaine exploré. Ses concentrations présentent une variabilité nord-sud marquée dans les basses couches (Figure III- 4).

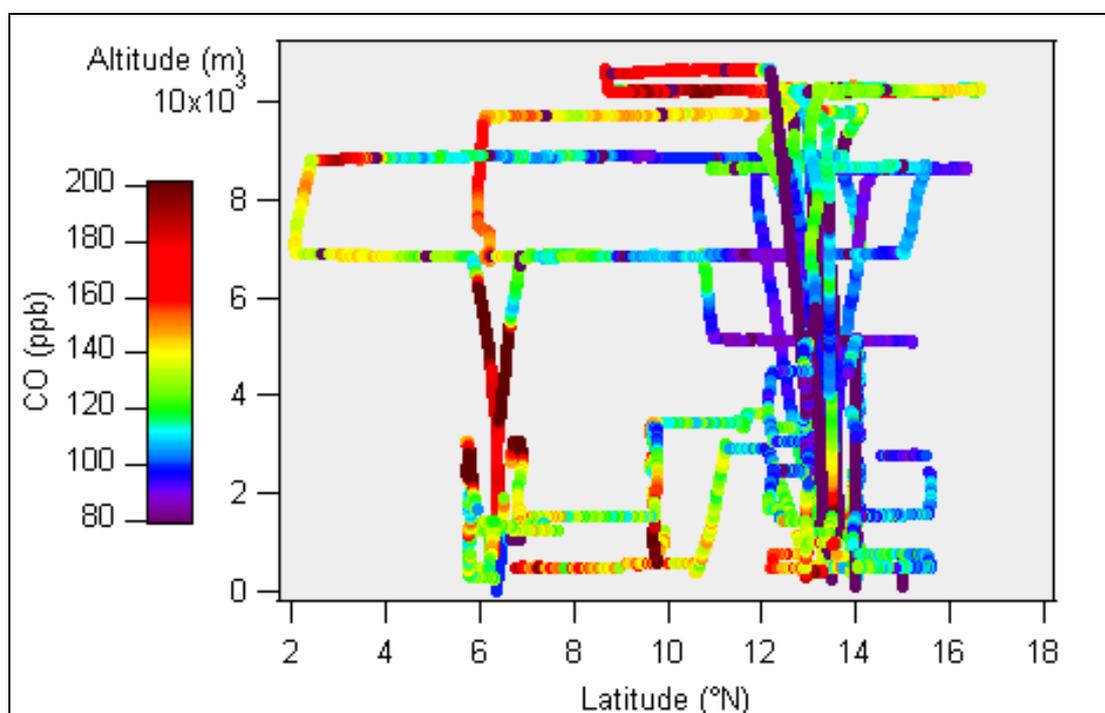


Figure III- 4 : Distribution 2D verticale (latitude-altitude) de CO tous vols considérés

Au-dessus de la région sahélienne ($> 13^{\circ}\text{N}$), les concentrations en CO sont faibles autour de 100 ppb en moyenne. Ses concentrations sont plus importantes au-dessus des régions couvertes de végétation (12 – 6°N) et augmentent jusqu'à 140 ppb. Les concentrations maximales, jusqu'à 200 ppb, ont été relevées à proximité des deux sites urbains du domaine, Niamey et Cotonou (6,3°N – 2,4°E).

Le CO présente, comme l'humidité relative, un gradient négatif avec l'altitude. Ses concentrations diminuent pour atteindre 80 ppb dans la moyenne troposphère, jusqu'à 9 km d'altitude. Dans la haute troposphère, des masses d'air chargées en CO ont été explorées

avec des concentrations en CO pouvant atteindre 200 ppb. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les concentrations rencontrées dans les basses couches, à proximité des sites urbains. Ceci constitue une signature du transport à longue distance des masses d'air advectées par le TEJ et influencées par les feux de biomasses depuis l'hémisphère Sud comme c'est le cas de masses d'air croisées au cours du vol FV54 le 19 août 2006 au dessus de Cotonou (Mari et al., 2008) mais aussi du transport convectif vertical de masses d'air chargées en CO depuis la surface.

2.3. L'ozone

L'ozone présente un niveau de fond troposphérique moyen sur tout le domaine de 40 ppb (Figure III- 5).

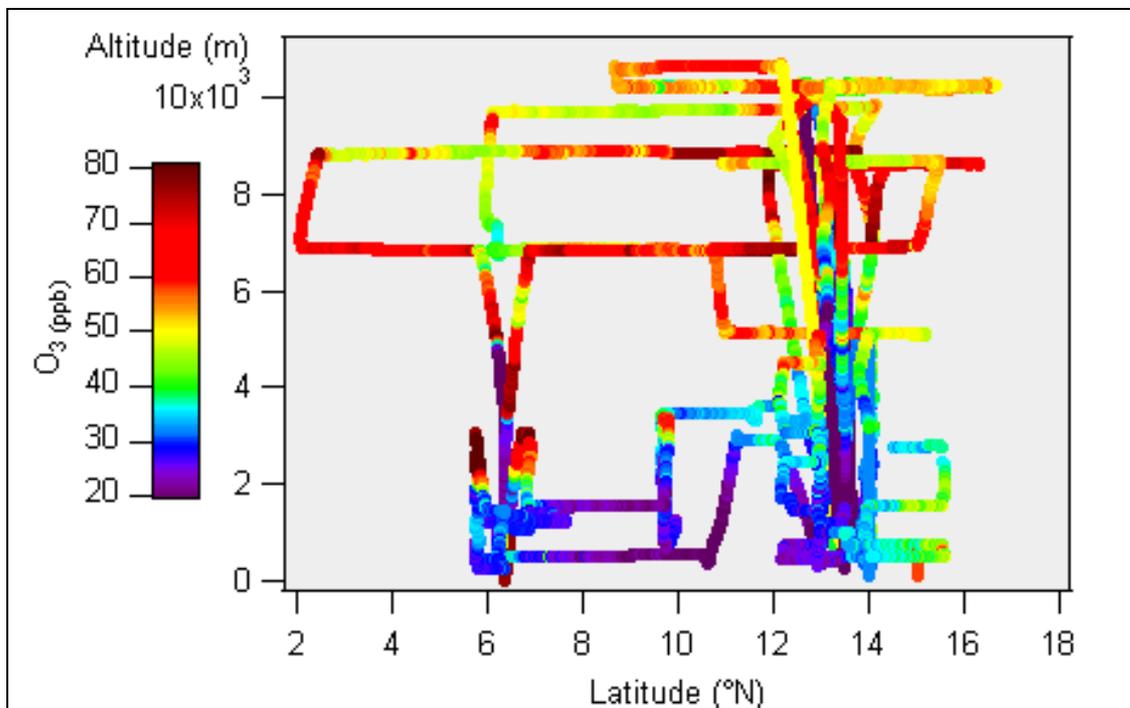


Figure III- 5 : Distribution 2D verticale (latitude-altitude) de l'ozone tous vols considérés

Ses concentrations présentent une grande variabilité dans les basses couches (0 - 2 km). Les concentrations minimales d'ozone sont relevées au-dessus de la savane et la forêt (12 - 6°N) avec des valeurs moyennes faibles de 20 ppb. Nous avons attribué cette diminution à ses puits majoritaires : dépôt sur la végétation et dépôt. Ses concentrations sont supérieures mais restent modérées aux environs des deux grandes zones urbaines de Niamey et Cotonou, autour de 35 ppb, signe d'une production d'ozone à proximité des zones d'émission de précurseurs gazeux. Au-dessus de la région sahélienne (> 13°N), ses concentrations sont autour de 40 à 50 ppb.

Avec l'altitude, l'ozone, contrairement à l'humidité relative et au CO, présente un gradient positif de concentrations. Dans la moyenne troposphère, des concentrations élevées sont mesurées dans des masses d'air au-dessus de Cotonou. Ces masses d'air sont attribuées à des panaches de feux de biomasses comme le montrent Mari et al. (2008) et Thouret et al. (2009). Dans la haute troposphère, les concentrations en ozone augmentent pour atteindre 80 ppb. A 12 km d'altitude, des masses d'air pauvres en ozone avec des valeurs d'environ 50 ppb sont rencontrées. Ces observations constitueraient la signature du transport convectif de masses d'air pauvres en ozone et leur injection dans la haute troposphère.

2.4. Conclusions

L'analyse descriptive de la distribution de l'humidité relative, du CO et de l'ozone sur le domaine d'étude (section III- 2) a permis de mettre en évidence les nombreux facteurs qui gouvernent potentiellement leur variabilité et notamment :

- o l'état de surface (zone sahélienne, forêt tropicale, zones urbaines de Niamey et Cotonou)
- o le transport à longue distance de masses d'air influencées par les feux de biomasse
- o le transport convectif.

Afin de caractériser l'impact de la convection nuageuse profonde sur les COV, l'objectif étant d'investiguer le rôle du transport convectif sur la capacité oxydante de l'atmosphère, il était indispensable de sélectionner les événements pertinents et donc d'établir une classification des masses d'air pour distinguer les situations perturbées par la convection de celles qui ne le sont pas.

3. Caractérisation et évaluation de l'impact du transport convectif pour les COV

3.1. Objectifs

Les objectifs de ce travail sont :

- (i) de caractériser la distribution des concentrations en COV sur le domaine d'étude
- (ii) de déterminer l'impact de la convection nuageuse profonde sur les COV dans la haute troposphère tropicale
- (iii) d'en caractériser l'extension spatio-temporelle

3.2. Résultats (Bechara et al., 2009)

Cette étude a fait l'objet d'une publication dans *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion* intitulée « Evidence of the impact of deep convection on reactive Volatile Organic Compounds in the upper tropical troposphere during the AMMA experiment in West Africa ». Elle est reportée dans l'article joint ci-après. Il présente les résultats pour une sélection de composés, le reste des graphiques figure en annexe (B).

Atmos. Chem. Phys. Discuss., 9, 20309–20346, 2009
www.atmos-chem-phys-discuss.net/9/20309/2009/
© Author(s) 2009. This work is distributed under
the Creative Commons Attribution 3.0 License.



This discussion paper is/has been under review for the journal *Atmospheric Chemistry and Physics (ACP)*. Please refer to the corresponding final paper in *ACP* if available.

Evidence of the impact of deep convection on reactive Volatile Organic Compounds in the upper tropical troposphere during the AMMA experiment in West Africa

J. Bechara¹, A. Borbon¹, C. Jambert^{1*}, A. Colomb^{1}, P. E. Perros¹**

[1] Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), Universités Paris 12 et Paris 7, CNRS, 61, avenue du Général de Gaulle, Créteil, France

* Now at: Laboratoire d'Aérodynamique (LA), Université Paul Sabatier, CNRS, Toulouse, France

** Now at: Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP), Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, Aubière, France

Correspondence to: joelle.bechara@lisa.univ-paris12.fr

Abstract

A large dataset of reactive trace gases was collected for the first time over West Africa during the African Monsoon Multidisciplinary Analysis (AMMA) field experiment in August 2006. Volatile Organic Compounds (VOC from C₅-C₉) were measured onboard the two French aircrafts the ATR-42 and the Falcon-20 by a new instrument AMOVOC. The goal of this study is (i) to characterize VOC distribution in the tropical region of West Africa (ii) to determine the impact of deep convection on VOC distribution and chemistry in the tropical upper troposphere (UT) and (iii) to characterize its spatial and temporal extensions. Experimental strategy consisted in sampling at altitudes between 0 and 12 km downwind of Mesoscale Convective Systems (MCS) and at cloud base. Biogenic and anthropogenic VOC distribution in West Africa is clearly affected by North to South emission gradient. Isoprene, the most abundant VOC, is at maximum level over the forest (1.26 ppb) while benzene reaches its maximum over the urban areas (0.11 ppb). First, a multiple physical and chemical tracers approach using CO, O₃ and relative humidity was implemented to distinguish between convective and non-convective air masses. Then, additional tools based on VOC observations (tracer ratios, proxy of emissions and photochemical clocks) were adapted to

characterize deep convection on a chemical, spatial and temporal basis. VOC vertical profiles show a “C-shaped” trend indicating that VOC-rich air masses are transported from the surface to the UT by deep convective systems. VOC mixing ratios in convective outflow are up to two times higher than background levels even for reactive and short-lived VOC (*e.g.* isoprene up to 0.19 ppb at 12 km-altitude) and are dependent on surface emission type. As a consequence, UT air mass reactivity increases from 0.52 s^{-1} in non-convective conditions to 0.95 s^{-1} in convective conditions. Fractions of boundary layer air contained in convective outflow are estimated to be $40 \pm 15 \%$. Vertical transport timescale is calculated to be 25 ± 10 minutes. These results characterize deep convection occurring over West Africa and provide relevant information for tropical convection parameterization in regional/global models.

1 Introduction

Tropospheric ozone (O_3) plays an essential role in determining the oxidizing capacity of the atmosphere and contributes largely to the global greenhouse effect. It is a major tropospheric oxidant and controls global atmospheric chemistry. Tropospheric ozone production is considered to be mainly driven by carbon monoxide (CO) and volatile organic compounds (VOC) oxidation in presence of nitrogen oxides (NO_x) and sunlight. Trace gases originate from both biogenic and anthropogenic emissions. Tropical regions are major sources of these ozone precursors and undergo intensive solar radiation. This induces highly active photochemistry leading to high ozone formation (Kesselmeier et al., 2000; Guenther et al., 2006; Saxton et al., 2007). Nevertheless, the ozone budget is not well established yet over these regions due to complex coupling between chemical processes and dynamics. Indeed, significant deviations exist between observed and modeled global distribution of ozone in tropical regions (Martin et al., 2002; Stevenson et al., 2006). Moreover, modeling studies show discrepancies in ozone budgets when air masses are subject to deep convective events. Some studies show an increase of up to 12% in the global ozone burden due to convective transport of gaseous precursors (Lawrence et al., 2003) while others show a decrease of 13 to 20% (Doherty et al., 2005; Lelieveld and Crutzen, 1994). In fact, all these studies highlight that convective transport of gaseous precursors exhibit a critical impact on tropospheric ozone budget. In the last two decades, some observational campaigns have been conducted worldwide to better understand the role of deep convection and its efficiency to transport gaseous species from the boundary layer to the upper troposphere (UT). Many studies over mid-latitudes (Dickerson et al., 1987; Hauf et al., 1995; Pickering et al., 1988) showed that deep convection could pump low tropospheric air to the tropopause region and proved effective transport of trace gases (*e.g.* CO, O_3 ; Ström et al., 1999; Fischer et al., 2003) even

highly reactive and short-lived (*e.g.* VOC, Colomb et al., 2006; Stickler et al., 2006). More recently, a few campaigns above the tropical Amazonian forest (Warneke et al., 2001; Ganzeveld et al., 2008; Stickler et al., 2007) showed important influence of deep convection on VOC such as isoprene and formaldehyde. All these field observations reported that UT trace gas levels related to convective events were significantly higher than background levels. Generally, updrafts in deep convective systems have vertical speeds of 5 to 15 m s⁻¹ transporting air masses from low troposphere (LT) to the UT in about 30 minutes (Thompson et al., 1997; Houze, 2004). Mixing, chemical loss and deposition appear negligible during vertical transport for major species like CO, NO_x and VOC (methane, alkanes, alkenes, aromatics ...). Finally, deep convection acts as an additional source of reactive trace gases in the middle and upper troposphere by fast injections at various levels including cloud top, *e.g.* 10-15 km or more. Indeed, when rapidly transported to the UT, atmospheric lifetimes of reactive trace gases are longer (Dickerson et al., 1987; Poisson et al., 2000) due to temperature decrease and lower OH concentrations. As a consequence, trace gases will persist longer, leading to delayed O₃ formation (Dickerson et al., 1987). Gases with longer lifetimes (*e.g.* CO) can also travel far from source region due to higher wind speeds expanding the spatial scale of their influence on O₃ and HO_x radicals production. But, models to observations deviations have highlighted the lack of understanding of chemical and dynamical processes in tropical regions and the paucity of observations in these areas (Lelieveld and Crutzen, 1994; Lawrence et al., 2003; Doherty et al., 2005). Therefore, it is essential to collect new in-situ observation on atmospheric composition in tropical regions in order to better characterize on-going chemical and dynamical processes.

West Africa has never been exhaustively explored up to now. It is a particularly sensitive region because of its location in the tropical belt and its contrasted land-surface characteristics (from bare soils in the Sahel to dense vegetation in the tropical forest) as well as dynamical, chemical and human interactions that modulate significantly trace gases distribution and fate. West Africa is particularly sensitive during the monsoon season, when occurrence of mesoscale convective systems (MCS) is most recurrent (Houze, 2004; Zipser et al., 2006). The West African monsoon is due to several winds converging toward the Inter Tropical Convergence Zone (ITCZ) caused by the intense solar heating of the equatorial zone. In the low layers (up to 3 km), a continental north- easterly wind (Harmattan), warm and dry, converges with a south-westerly wet and colder wind (monsoon flow). In the middle troposphere, a distinct layer is established between 3 and 4 km by the African Easterly Jet (AEJ) around 15°N which is an intense current reaching its utmost during the wet season. The AEJ allows westward air mass transport. In the UT, another westward current, the

Tropical Easterly Jet (TEJ), flows above the Sahel at about 16 km altitude during the wet season (Lafore and Moncrieff, 1989; Nicholson, 2009).

The African Monsoon Multidisciplinary Analysis (AMMA) is an international program that aims to improve our knowledge and understanding of the West African monsoon and its variability. One of AMMA objectives is to determine the chemical composition of the middle and upper troposphere connected to deep convection events and to assess the ozone budget over West Africa (Mari and Prospero, 2005; Redelsperger et al., 2006). A Special Observation Period (SOP 2a2) took place in July and August 2006 during the monsoon season to fulfill these objectives. An overall review of the SOP is related in Reeves et al., 2009). Within this framework, the purpose of our study is (i) to characterize VOC vertical and latitudinal distribution in the tropical troposphere over West Africa (ii) to determine the impact of deep convection on VOC distribution and chemistry in the tropical UT and (iii) to characterize its spatial and temporal extensions. This work is based on airborne observations of trace gases and reactive VOC, collected on board the two French aircrafts, the ATR-42 and the Falcon-20 in August 2006. Various diagnostic tools (dynamical and chemical tracers, VOC tracer ratios, emission proxy, photochemical clocks) are set up and used together to investigate the impact of deep convection and its spatial and temporal characteristics. Section 2 illustrates briefly the campaign. Section 3 describes the instrumental set up. Section 4 reports VOC observations and their spatial distribution over the domain. Section 5 establishes a set of conditions by using CO, O₃ and relative humidity (RH) as convection indicators to distinguish non-perturbed conditions from those perturbed by convection. Section 6 assesses the impact of deep convection on trace gases and evaluates its characteristics on the basis of VOC observations.

2 Field campaign and experimental strategy

SOP 2a2 took place in August 2006 during the monsoon season in West Africa. Measurements were performed by both French research aircraft ATR-42 and F-F20 based in Niamey (Niger) and operated by the French Service of Instrumented Aircraft for Environmental Research (SAFIRE). Flights were carried out between the 2nd and the 21st of August. The ATR-42 and F-F20 conducted 18 and 10 research flights respectively, of 3 to 4 hours each, from surface to 12 km. Flight details are reported in Table 1 and F-F20 flight tracks are shown in Fig. 1. Observations cover the region from 2 °N to 21 °N and from 10°W to 7°E. The domain displays different surface types with a strong North-to-South vegetation gradient around 12°N. Above these latitudes, the surface presents almost bare soils to a sahelian type. Below 12°N, the surface presents an important tree coverage and vegetated

surface. Main urban sites are Niamey (13.5°N, 2.1°E) in Niger and Cotonou (6.3°N, 2.4°E) in south Benin.

Flights fulfilled two objectives: (1) determination of the horizontal and vertical distribution of trace gases and (2) characterization of the air composition affected by MCS. Deploying two aircraft aimed at maximizing the horizontal and vertical geographical coverage of the region. The ATR-42 platform was set up to sample the LT up to 6 km and to perform flights before and after the passage of MCS. The F-F20 platform was used to sample the middle and upper troposphere up to 12 km and to explore MCS outflow undertaking several flight tracks at increasing distances from the cloud anvil. Flights were planned according to meteorological forecast reports carried out by ACMAD (African Centre of Meteorological Application for Development) as well as MCS tracking using Meteosat-IR images. On the 11th, 14th, 15th and 17th August, four MCS passed over Niamey and were explored by the F-F20. On the 18th August, an MCS passed over Niamey. The convective region was explored by the ATR-42 and the F-F20 the day after (19th August). On the 13th and 16th August, F-F20 flights were performed in clear conditions as reference cases. Other flights by both aircrafts performed horizontal tracks down to Cotonou and over Gulf of Guinea.

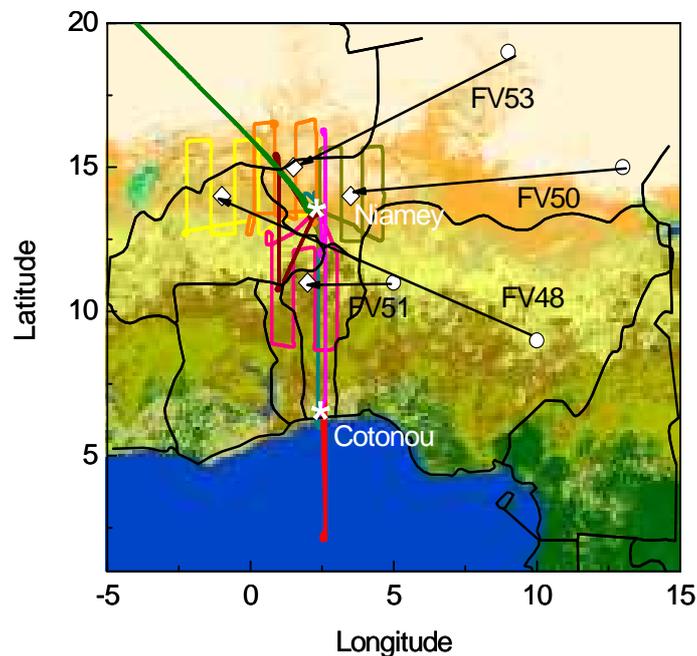


Fig. 1: Explored area during AMMA SOP 2a2. The map reflects the land-surface coverage. Light yellow indicate sahelian type surface. Orange denotes semi-desert region. Light green indicates savanna. Dark green stands for tropical forest. Flights tracks performed by the F-F20 are displayed. The round markers are the locations where each explored MCS started to develop (called latitude zero). The diamond markers are the position where the MCS was explored. The arrows indicate the trajectory of the MCS.

3 Aircraft instrumentation

The French aircraft were both equipped with instrumentation to measure major trace gases: CO, O₃, NO_x, and VOC (formaldehyde and non-methane hydrocarbons (NMHC) from C5-C9 including alkanes, alkenes and aromatic compounds). Table 2 describes the instrumentation characteristics. NMHC were collected on cartridges using a new offline automatic sampler AMOVOC (Airborne Measurement Of Volatile Organic Compounds) developed at LISA (Bechara et al., 2008). AMOVOC was deployed simultaneously on both aircrafts. About 200 cartridges were collected using AMOVOC during SOP 2a2. AMOVOC performs 10 minutes integrated in-situ sampling on solid adsorbents (Carbosieve SIII, Carbopack B, Carbotrap C) at pre-selected times intervals. Sampling is performed during horizontal flight tracks at 200 mL.min⁻¹ flow rate. Samples were shipped to the laboratory in Creteil, France and analyzed by TDAS/GC-MS (Chromtech/Varian). Details of analytical procedures are also given by Bechara et al., 2008). In addition, state parameters of temperature, pressure and aircraft position (altitude, latitude and longitude), irradiance and relative humidity were measured using the standard Safire aircraft instrument package. For most of the instruments, signals were recorded at 1 Hz frequency.

Table 1: Details on ATR-42 and F-F20

Date	ATR			F-F20		
	Flight no.	Objective	no. of VOC samples collected	Flight no.	Objective	no. of VOC samples collected
2 August 2006	AV38	Test flight				
	AV39	Test flight				
4 August 2006	AV40	Test flight				
5 August 2006	AV41	Pre-MCS	11			
6 August 2006	AV42	Post-MCS	6			
7 August 2006	AV43	Post-MCS				
8 August 2006	AV44	North-to-south exploration	6			
	AV45	North-to-south exploration	6			
9 August 2006	AV46	North-to-south exploration	3			
	AV47	North-to-south exploration	3			
11 August 2006	AV48	North-to-south exploration		FV48	MCS outflow exploration	4
	AV49	North-to-south exploration				
12 August 2006	AV50	Pre-MCS	4			
13 August 2006	AV51	North-to-south exploration	8	FV49	North-to-south exploration	12
14 August 2006	AV52	Pre-MCS	3	FV50	MCS outflow exploration	7
15 August 2006	AV53	Post-MCS	7	FV51	MCS outflow exploration	4
16 August 2006	AV54	North-to-south exploration	10			
17 August 2006	AV56	North-to-south exploration	10	FV53	MCS outflow exploration	7
17 August 2006	AV57	Post-MCS				
19 August 2006	AV58	Post-MCS	12	FV54	North-to-south exploration	4
					Post day +1 exploration	
				FV55	North-to-south exploration	7
20 August 2006				FV56	North-to-south exploration	9
21 August 2006				FV57	Heat Low exploration	10

Table 2: Aircraft instrumentation

Compound	Platform	Instrument	Measurement technique	Time response	Detection limit	Precision	Accuracy	Reference
O ₃	ATR-42	Thermo-Electron TEI 49	UV absorption	3 s	1 ppb	1 ppb		SAFIRE www.safire.fr
	F-F20	MOZART Instrument		4 s	2 ppb	2 ppb	2%	
CO	ATR-42	Thermo-Electron 48CS	IR absorption	5 s	20 ppb	20 ppb		SAFIRE www.safire.fr
	F-F20	MOZART Instrument		30 s	10 ppb	5 ppb	5%	Nedelec et al., 2003
NMHC	ATR-42 / F-F20	AMOVOC / TDAS / GC-MS	Solid sorbent cartridges	10 min	1 – 5 ppt	8 - 18 %	1-5 %	Bechara et al., 2008

4 NMHC distribution

Air samples were collected throughout the tropospheric column from surface level up to 12 km. 18 NMHC (C5 to C9) comprising alkanes, alkenes and aromatics have been identified and quantified during AMMA. Collected NMHC cover three classes of reactivity (Carter, 1994). The most reactive compounds (due to OH radical) with a short lifetime < 1 day are isoprene, pentenes, xylenes and trimethylbenzenes. Lifetime of these compounds is especially governed by photochemistry. Compounds with intermediate lifetimes of 1 to 3 days are C5-C8 alkanes, toluene and ethylbenzene. These compounds can undergo photochemistry and transport concurrently. The least reactive compound with relatively long lifetime > 3 days is benzene (lifetime ~ 9 days). Its concentration is primarily controlled by mixing and transport. Observed C5-C9 hydrocarbon concentrations ranged from 1.26 ppb (for isoprene) near the surface to values below detection limits (DL) (1 – 5 ppt). The most abundant NMHC and their mean values are: isoprene (0.17 ppb), toluene (0.16 ppb) and hexane (0.13 ppb) in the LT and ethylbenzene (0.18 ppb), hexane (0.13 ppb) and toluene (0.13 ppb) in the UT. Only 5% of the collected samples have values below DL.

4.1 NMHC latitudinal patterns

Figure 2 illustrates the north to south variability of some representative biogenic (isoprene) and anthropogenic NMHC (trans-2-pentene being the most reactive NMHC and benzene being the least reactive one (Carter, 1994)). Land surface impact on NMHC mixing ratio variability is determined by considering data at altitudes below 2 km-altitude. Average mixing ratios and corresponding standard deviations over 1° latitudinal bins are reported in Fig. 2 using the log-normal distribution for statistical treatment. The number of samples in each latitude bin varies between 1 (at 7°N) and 32 (at 12°N). Standard deviation will then reflect the variability as well as the number of samples collected. Biogenic and anthropogenic compounds show an opposite pattern due to surface characteristics.

Isoprene concentrations are at constant level (about 0.20 ppb) between 14 and 11°N . Then, they show a clear increase between 11 and 7°N to about 0.40 ppb over the forest areas. At lower latitude, around Cotonou (6.3°N) and over the ocean, isoprene levels decrease to less than 0.10 ppb between 7 and 5°N . This trend clearly shows that biogenic isoprene is modulated by the vegetation gradient observed in West Africa.

Anthropogenic NMHC variability shows the highest concentrations values (around 0.11 ppb for benzene and 0.05 ppb for trans-2-pentene) near urban sites (Cotonou at 6.3°N and Niamey at 13.5°N). Mean levels decrease above the forest between 11 and 7°N reaching about

0.06 ppb for benzene and 0.02 ppb for trans-2-pentene. The trans-2-pentene decrease is more pronounced than benzene due to its higher reactivity.

Finally, LT content is tightly related to surface coverage. The contrasted surface coverage is a key factor influencing NMHC concentration gradients in West Africa.

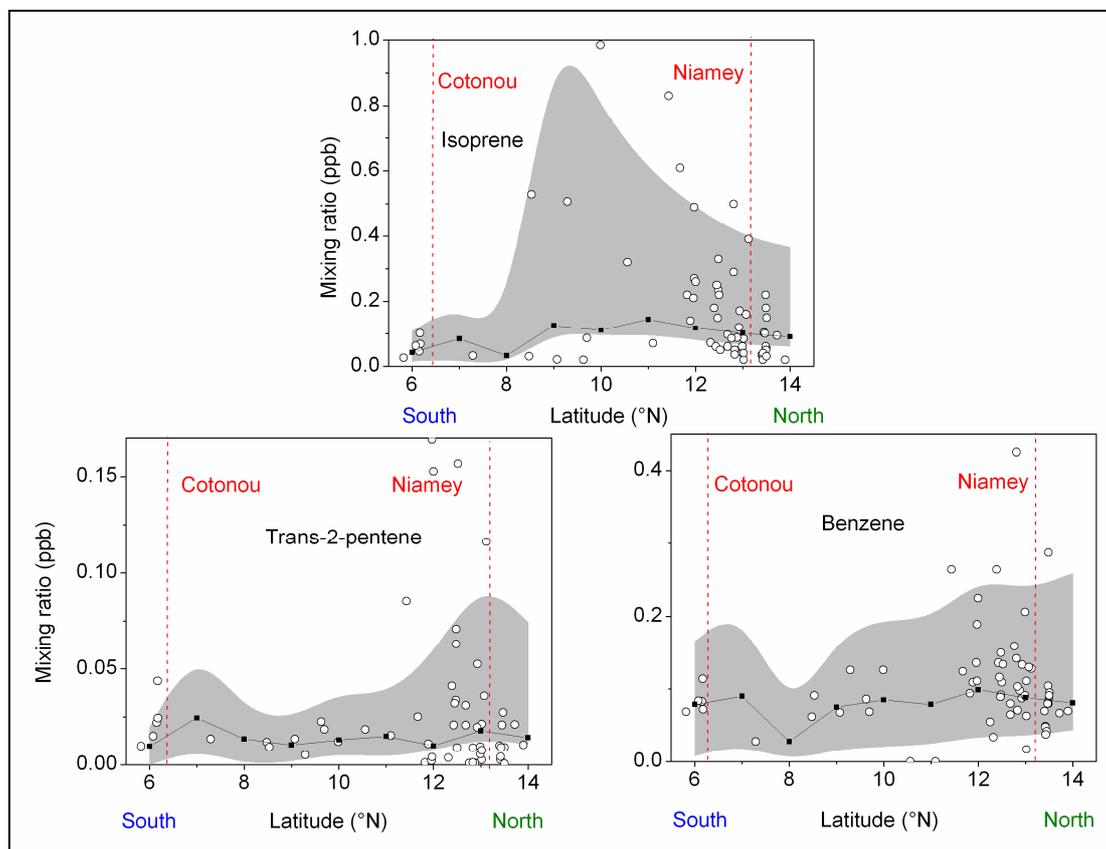


Fig. 2: North-to-South variability profiles of biogenic and anthropogenic NMHC in the low troposphere (< 2 km). Samples are collected on-board the ATR-42. top panel shows isoprene, bottom left panel shows trans-2-pentene and down right shows benzene. Open markers denote all observations. Solid markers represent the average value in each latitudinal bins of 1° latitude. Grey area represents standard deviations for all observations.

4.2 NMHC vertical patterns

Vertical profiles for a selection of representative NMHC are plotted in Fig. 3. All observations as well as mean values in 1 km altitudinal bins are reported. The number of samples in each altitude bin varies between 4 and 51. Average mixing ratios and corresponding standard deviation in each altitude bin are calculated using log-normal distribution. The magnitude of standard deviation reflects the variability and the number of samples collected in each bin. Mixing ratios in air masses below 2 km-altitude show a large variability depicting the influence of surface emissions (section 4.1). In the mid troposphere, mixing ratios tend to

decrease with altitude. But, the vertical gradient is not of similar magnitude and shape for the different species.

Short-lived compounds exhibit a decrease with altitude (*e.g.* isoprene, trans-2-pentene). Relatively long-lived compounds (few days) show a homogeneous vertical profile (*e.g.* pentane, benzene, toluene, hexane in Fig. 3) attesting of the well-mixed column and the redistribution of surface emission in the higher layers.

A distinct layer is detected between 3 and 4 km. In this layer significant concentrations are measured. At this level, air masses are attributed to AEJ transporting air masses from the East (*e.g.* from Chad, Soudan). Another marked layer is met at about 9 km with high concentrations of pentane, benzene, toluene, hexane, octane, xylenes, ethylbenzene and trimethylbenzenes. These compounds that could originate from biomass burning (Hao et al., 1996; Karl, 2007) indicate biomass burning plumes that were crossed around Cotonou on August 19th. It is also consistent with CO enhancements (Mari et al., 2008; Ancellet et al., 2008). These plumes come from the Southern hemisphere where biomass burning is intense during this period.

In the UT (10-12 km), samples with high mixing ratios even for short-lived NMHC are encountered conferring a “C”-shaped profile to the NMHC vertical distribution. For instance, the reactive isoprene is detected at a maximum of 0.20 ppb on-board the F-F20 at 12 km-height even though it was thought to be present only near the surface where biogenic sources are important (section 4.1). Moreover, short-lived aromatic compounds (1,2,3-trimethylbenzene (Fig. 3), show high concentrations in the UT compared to LT levels. Additional enrichment by long range transport from eastern countries is suspected as seen from back trajectories calculations by Ancellet et al., (2008). Such significant levels reveal that MCS might have influenced the free troposphere by uplifting NMHC from the lower troposphere. Although concentration levels generally decrease with altitude, significant levels were observed during this campaign, in the middle and upper troposphere. In fact, the tropical troposphere is thought to be frequently influenced by recent convective activity, transporting important levels of these species to the upper layers.

Finally, NMHC profile analysis highlights factors that concurrently influence NMHC distribution over West Africa: chemical loss, long range transport of polluted air masses, deep convection and biomass burning intrusion in the region.

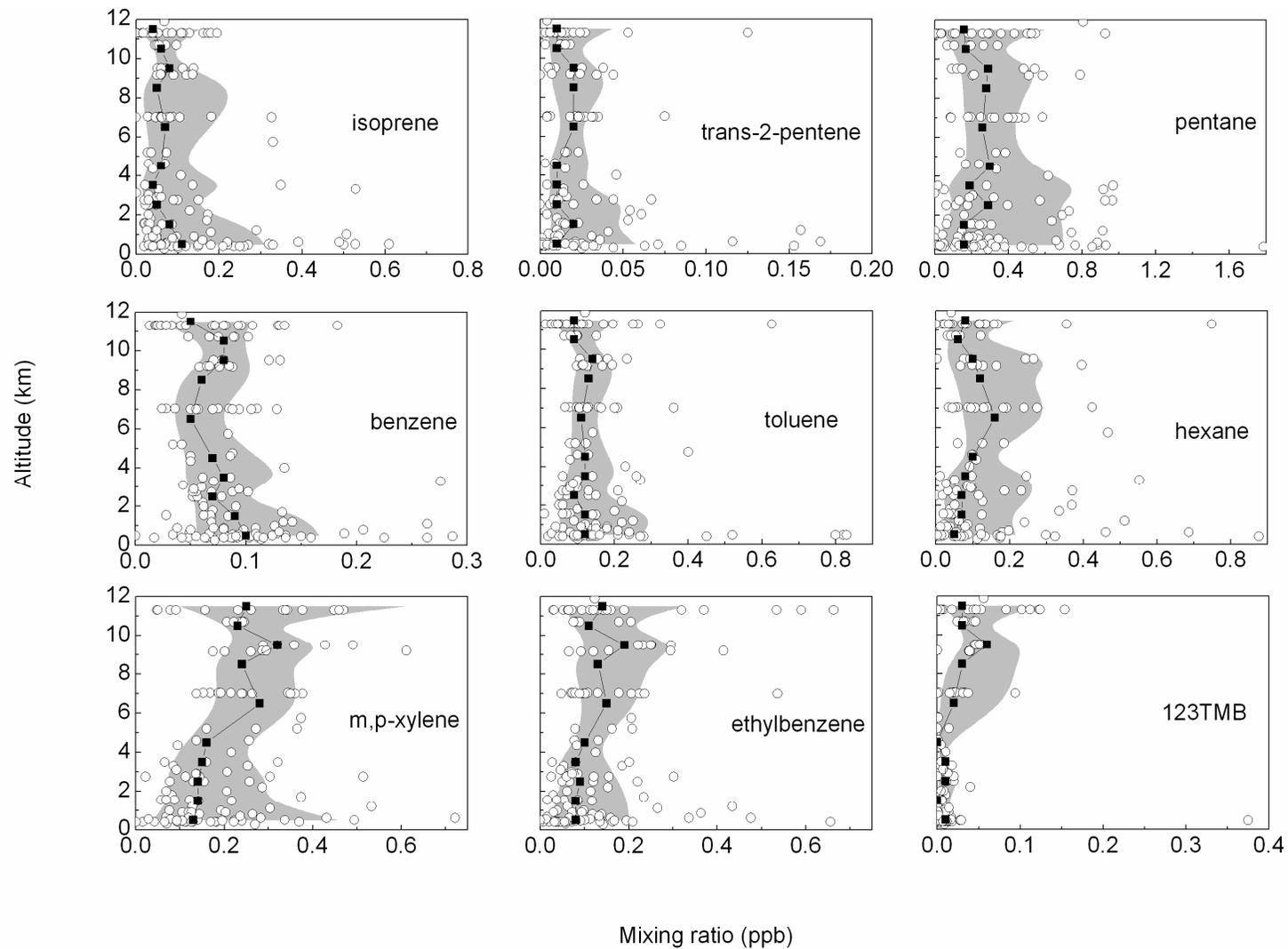


Fig. 3: Vertical profiles of a selection of NMHC collected on both aircrafts during SOP 2a2. Open markers are all observations. Black markers are average values in altitude bins of 1 km. Grey area represents standard deviations for all observations.

5 Indicators used for classification of MCS impacted air masses

Sampled air masses in the UT have different origins (convective transport, biomass burning or long range transport) that could impact trace gases variability as revealed by NMHC observations in section 4. Air masses classification is essential in order to distinguish between conditions perturbed by convection from those non-perturbed by convection. For that purpose, a multiple chemical and physical tracers approach has been taken using CO, O₃ and RH as indicators. Apart from their properties that will be discussed further, tracer selection criteria are: (i) high sampling time resolution (1 - 30 s) and (ii) atmospheric lifetime longer than MCS duration (2 months for CO and several days for O₃) (Dickerson et al., 1987; Dessler, 2002; Folkins et al., 2002; Lawrence and Salzmann, 2008).

Convective conditions are characterized by concurrent high CO, low O₃ and high RH in the air masses (Fig. 4, red lines). CO concentrations might reach 200 ppb, almost as large as those observed in LT, giving a “C”-shaped profile to CO vertical distribution. O₃ values are lower in MCS outflow (30 ppb) than outside it (50 ppb) because of the input of low-O₃ air masses from near the surface. O₃ follows an “S-shaped” profile in convective situations. RH is enhanced in the UT reaching values up to 80 % as a signature of cloud presence as well as uplift of humid air masses from surface layers. These concomitant alterations in tracer levels point out important uplift of LT air by the MCS up to the UT and characterize convective air masses.

Average CO, O₃ and RH vertical patterns collected during all deployments of the ATR-42 and the F-F20 are discussed in details in Reeves et al., (2009) and Ancellet et al., (2008). Here, only average features are described. CO is produced primarily by incomplete combustion through urban areas and biomass burning emissions. Its major sink is the reaction with OH, followed by surface deposition (Hauglustaine et al., 1998; Granier et al., 2000). Because CO is destroyed through the troposphere, its concentrations are expected to decrease with altitude. In typical average background conditions during SOP 2a2, CO shows values of about 120 ± 18 ppb in LT increasing to 200 ppb over the two main cities (Niamey, Cotonou) (Fig. 4). In upper layers (4-12 km), CO gradually decreases to 100 ± 10 ppb. Tropospheric O₃ is in situ produced in situ through NO_x, VOC and CO photochemistry and, to a lesser extent, due to stratospheric intrusions. The major O₃ sink is surface deposition. As a consequence, O₃ is expected to increase with altitude. During SOP 2a2, average LT O₃ concentrations show relatively little variation with values of 30 ± 10 ppb. The lowest values (20 ppb) were detected above the forest region (7-11°N) where O₃ deposition is enhanced by vegetation. Highest values (70 ppb) were detected near the urban sites of Niamey and

Cotonou. In upper layers (2-12 km), O_3 increases with altitude up to 60 ppb showing strong variability. Water vapor as indicated by RH gives valuable information on cloud location. In average conditions, RH shows high values (70 %) in LT particularly above the tropical forest influenced by the wet monsoon flow at latitudes south of $13^\circ N$. North of these latitudes, air masses are dryer (30 %) due to the arid surface and the influence of the warm and dry Harmattan flow. With altitude, air mass layers get dryer up to 20 % RH. Non-convective conditions showing profiles as described above were encountered on the 13th and 20th of August of 2006 (Fig. 4, black lines). Any shape deviation from average profiles can be considered as conditions perturbed by convection or other causes but concomitant variations of tracer vertical shapes are considered as a situation perturbed by convection (Fig. 4, red lines). A summary of the variation of convection indicators for each F-F20 flight is given in Table 3. Four cases were identified on 11th, 14th, 15th and 17th August 2006 corresponding to outflow explorations where the F-F20 flew in the active MCS. Air masses influenced by biomass burning intrusions have been also detected on the vertical profiles with high CO levels up to 180 ppb at 9 km on the 19th of August near Cotonou (Ancellet et al., 2008). These enhancements are associated with increased O_3 levels and lower RH showing that the use of a single tracer (e.g. CO) is not sufficient for convective case distinction. Finally, the successful use of multiple chemical and physical indicators made possible a fine distinction between air masses in the cloud outflow perturbed by convection from those outside the outflow and not perturbed by convection (Table 3).

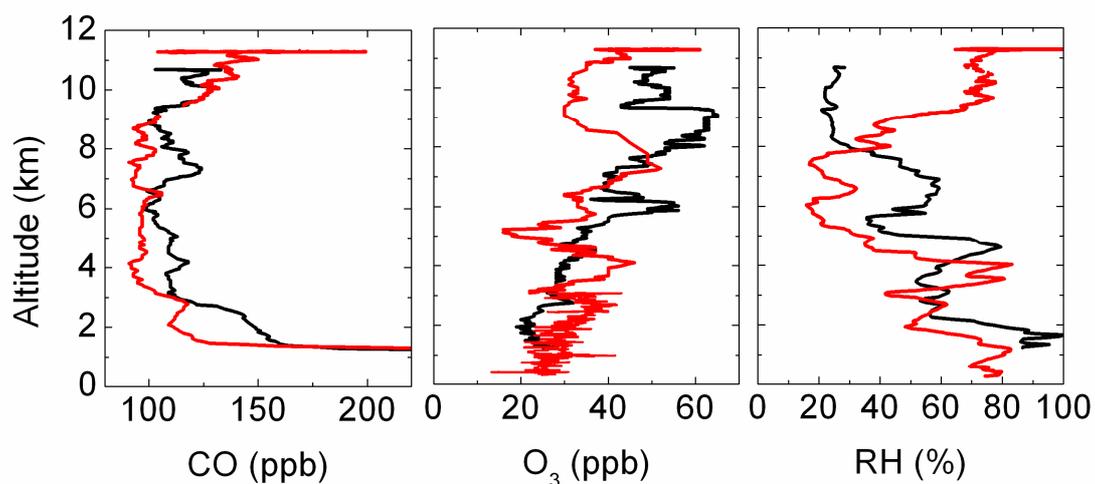


Fig. 4: Vertical profiles of CO, O_3 and RH used as convection indicators. Black lines (August 13th flight) are typical variation in non-convective conditions. Red lines (August 14th flight) are the vertical variations in convective conditions.

Table 3: Convection indicators variations for F-F20 flights.

↓: decreasing mixing ratios, ↑: increasing mixing ratios.

Date	Flight no.	Convection indicators		
		O ₃	CO	RH
11 August 2006	FV48	~↓	↑	↑
13 August 2006	FV49	↑	↓	↓
14 August 2006	FV50	↓	↑	↑
15 August 2006	FV51	~↓	↑	↑
17 August 2006	FV53	↓	~↑	↑
19 August 2006	FV54	↑	↑	↓
19 August 2006	FV55	↑	↓	↓
20 August 2006	FV56	↑	↓	↓
21 August 2006	FV57	↑	↓	↓

6 NMHC in the upper troposphere under convective and non-convective conditions

6.1 Evidence of deep convection impact on NMHC in the UT

To address impact of convective injections on NMHC distribution in the UT, we examined: (i) horizontal NMHC distribution, (ii) total NMHC content and (iii) surface NMHC emissions signature in the UT in convective vs. non convective conditions.

(i) Horizontal NMHC distribution was examined in the UT along F-F20 MCS flight tracks (e.g. MCS of the 15th of August 2006 in Fig. 5 for benzene, toluene and isoprene). NMHC observations are sparse and 10-min-integrated. We overlaid NMHC sampling points on CO, O₃ and RH data because of their higher measurement frequency (1s). First, CO shows an important longitudinal positive gradient through the outflow with an increasing trend going up by 30%. Mean CO longitudinal gradient for the four MCS is 13 ± 3 ppb.°E⁻¹ (e.g. 20 ppb.°E⁻¹ on the 15th of August flight described in Fig. 5). Gradient calculations are based on observations on the 4 parallel legs made when exploring the MCS. Secondly, no O₃ gradient is observed in the outflow but O₃ concentrations are sensitive to cloud position. They are smaller inside the outflow (about 45 ppb) than outside it (about 60 ppb) because of the injection of low-O₃ and humid air masses from LT. The absence of trend in O₃ observations points out the dual nature of tropical convection. Convection impact on O₃ distribution almost shows a negative trend locally but fills the UT with O₃ precursors that will potentially lead to delayed O₃ production downwind the MCS (Folkins et al., 2002). Finally, RH values are also sensitive to MCS inflow and outflow position with higher values

close to saturation inside the MCS ($> 80\%$). Compared to convection tracers, NMHC observations do not exhibit any meaningful trend. Values show great variability without any horizontal gradient.

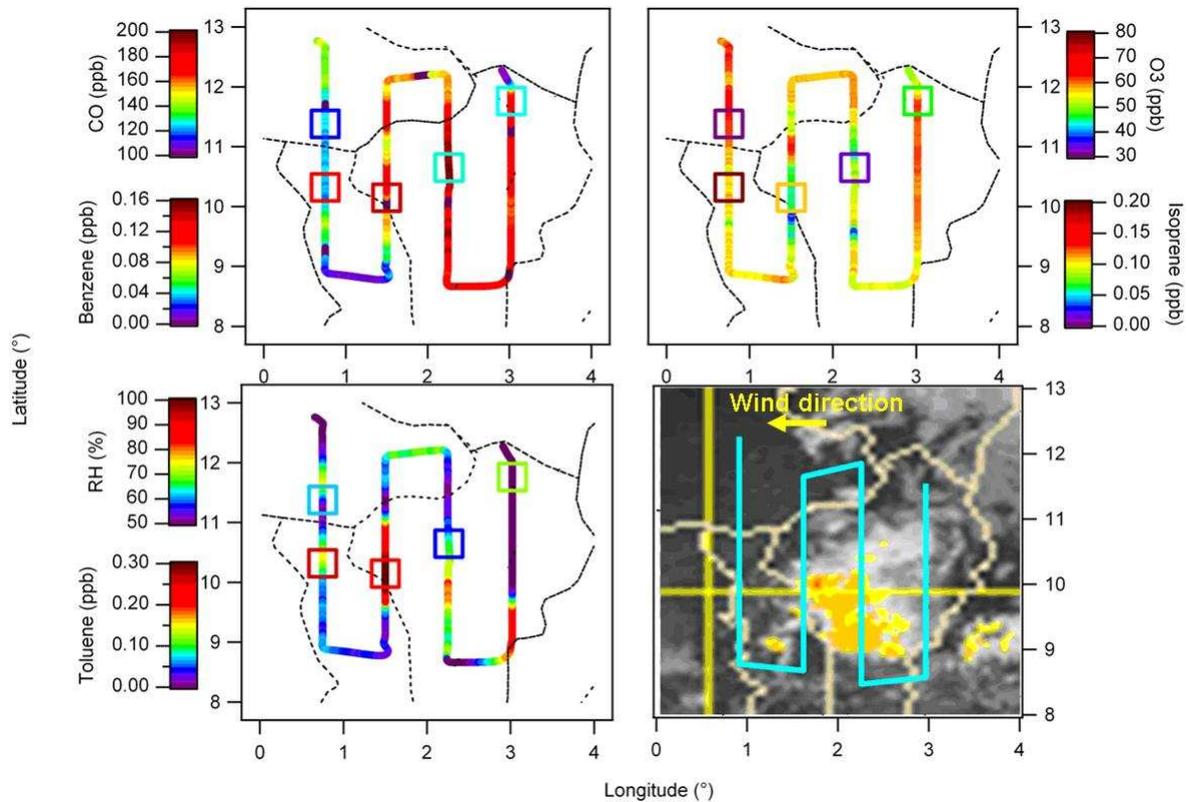


Fig. 5: Latitude vs. longitude distribution at UT level for CO (top left panel), O_3 (top right panel), RH (bottom left panel) in full line, and benzene (top left panel), isoprene (top right panel) and toluene (bottom left panel) in squares. Flight track is superimposed on the Meteosat satellite picture at 1400 UTC in bottom right panel. The flight took place on August 15th between 1235 UTC and 1657 UTC.

(ii) While NMHC longitudinal distribution do not show a clear trend, total NMHC content is clearly affected by convection compared to non perturbed conditions. Box plots are reported for selected NMHC in Fig. 6 and sorted by non-convective, convective UT and LT observations. For all NMHC, mixing ratio distributions are more scattered in convective cases and similar to LT distribution. In non-convective cases, distribution is tighter. Average UT mixing ratios can double in convective outflow compared to non-perturbed air masses. Mixing ratios variability is different from one NMHC to another as well as from an MCS to another illustrating the heterogeneity of these systems. Nevertheless, NMHC concentrations are significantly enhanced by convective injection in the UT. Moreover these injections are dissimilar all over the convective cloud anvil.

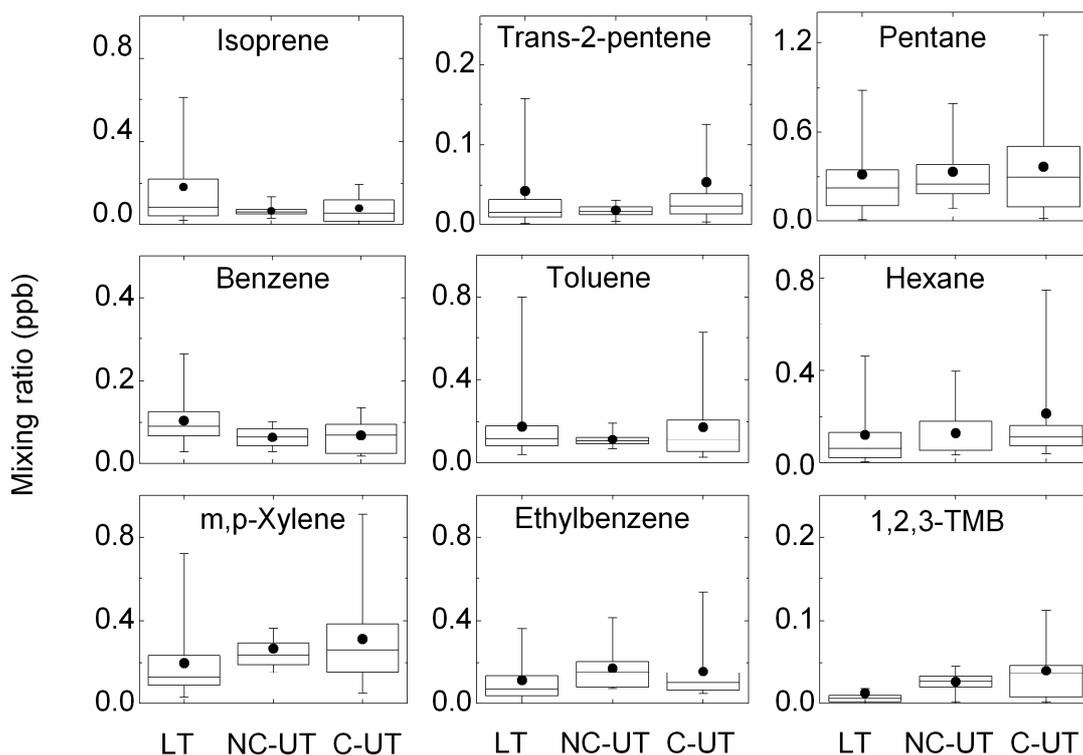


Fig. 6: Selected NMHC variability in the low troposphere (LT), in non-convective UT (NC-UT) and in convective UT (C-UT). Lower and upper limits of the box correspond to 25 % and 75 % percentiles, bottom and top whiskers the 10 % and 90 %. Middle bars indicate the median and black dots the mean.

(iii) Significant NMHC levels in convective UT are expected to come from surface emissions. Since vegetation gradient and surface coverage are critical factors governing NMHC latitudinal composition (see section 5.2), we investigated surface emissions influence on NMHC outflow composition. Satellite MCS tracking images provide information on the region where the MCS started to develop as well as its trajectory before being sampled. As MCS have westward motion, the latitude where they started to develop (called latitude zero here after) indicates the nature of the surface it passed through and is used as a proxy of emissions (Fig. 1). On August 11, the MCS started to develop above Nigeria over a forested region and passed over Benin before being sampled around Niamey (FV48). On August 14, the MCS started to develop east of Niamey above Sahel and moved westward to Niamey where it was explored (FV50). On August 15, the MCS developed over a forested region in Benin and was explored south of Niamey (FV51). On August 17, the MCS started to develop in the Air region north of Niamey above Sahel (FV53). Mean NMHC levels for isoprene and benzene in the MCS outflow are reported according to latitude zero in Fig. 7. Isoprene levels show exponential dependence on surface characteristics. Both MCS that developed over forested regions (FV48 and FV51) have isoprene content up to three times higher than the

MCS that developed over the Sahel (FV50 and FV53). A different trend is observed for anthropogenic compounds such as benzene. Average benzene contents are rather homogeneous regarding the 4 MCS. Indeed, urban areas, which are benzene main sources in the domain, are limited and located at specific spots (Niamey $13^{\circ}51'N - 2.11^{\circ}E$, Cotonou $6.3^{\circ}N - 2.4^{\circ}E$, Lagos $6.4^{\circ}N - 3.4^{\circ}E$) while vegetation coverage follows a smooth north to south gradient. These observations highlight the influence of surface sources on the UT NMHC content mediated by convection. The investigation of NMHC content in non-convective vs. convective conditions and its dependence on surface coverage reveals that deep convection increases NMHC content in the UT over West Africa.

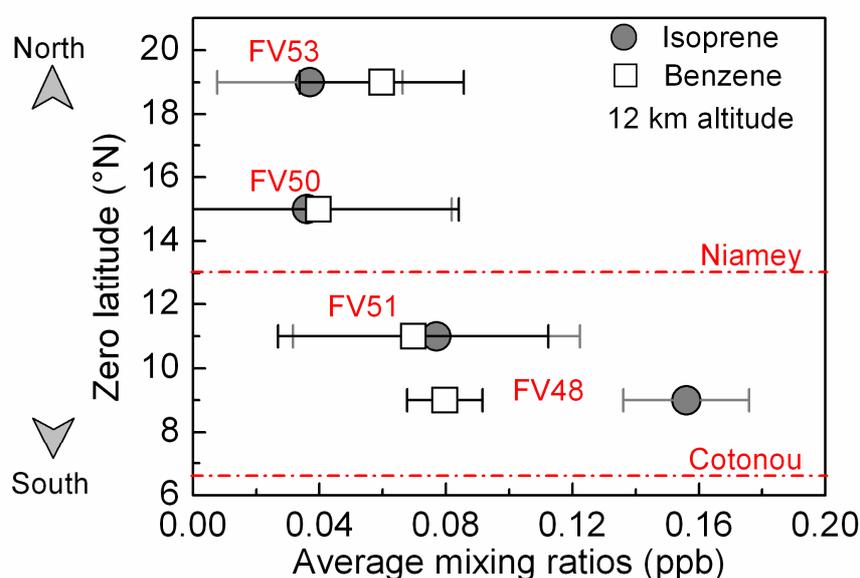


Fig. 7: Average UT content of isoprene (round marker) and benzene (squared marker) according to latitude zero. Bars indicate standard deviations.

6.2 Photochemistry vs. transport regimes in West Africa UT for NMHC

Being reactive species, NMHC can be used as tracers of photochemical and transport processes governing trace gases variability. In particular, NMHC ratios with common sources and different atmospheric lifetimes provide further information on the degree of atmospheric processing in sampled air masses. NMHC ratios are then useful photochemical clocks to follow transport and ageing of air masses (Borbon et al., 2004). We examined trans-2-pentene to benzene and toluene vs. benzene ratios from UT observations to differentiate regimes controlling NMHC distribution. Natural logarithms of trans-2-pentene/benzene vs. toluene/benzene ratios are plotted in Fig. 8. Trans-2-pentene is one of the most reactive measured NMHC (lifetime of few hours), toluene is of medium reactivity (lifetime of 2 days) and benzene is the least reactive NMHC (lifetime of 9 days). The least reactive NMHC

(benzene) being at the denominator, the fresher air masses are, the greater the ratios are. Clearly, two sets of points are distinguished depending on non-convective situations (black) and convective situations (red). Each data set shows a linear relationship with correlation factor of 0.60 and 0.77 respectively. Data in non-convective situations are scattered along toluene/benzene axis and have a slope of 1.16. This agrees well with aged air masses composition with low trans-2-pentene mixing ratios close to DL after several days of photochemical processing. The scatter plot in the convective situation is more diffuse with greater data variability along toluene/benzene axis as well as along trans-2-pentene/benzene axis. Ratios display the highest ratios values and the slope exhibits a greater value (2.87) illustrating the freshness of sampled convective outflow enriched with reactive species such as trans-2-pentene. UT NMHC concentrations are thus governed by two distinct regimes that are affected by convective injections. Even with the complexity of the different processes in the upper tropospheric region, NMHC ratio enables a qualitative evaluation of the underlying photochemical processing and provides useful information on the air masses chemical and dynamical regimes.

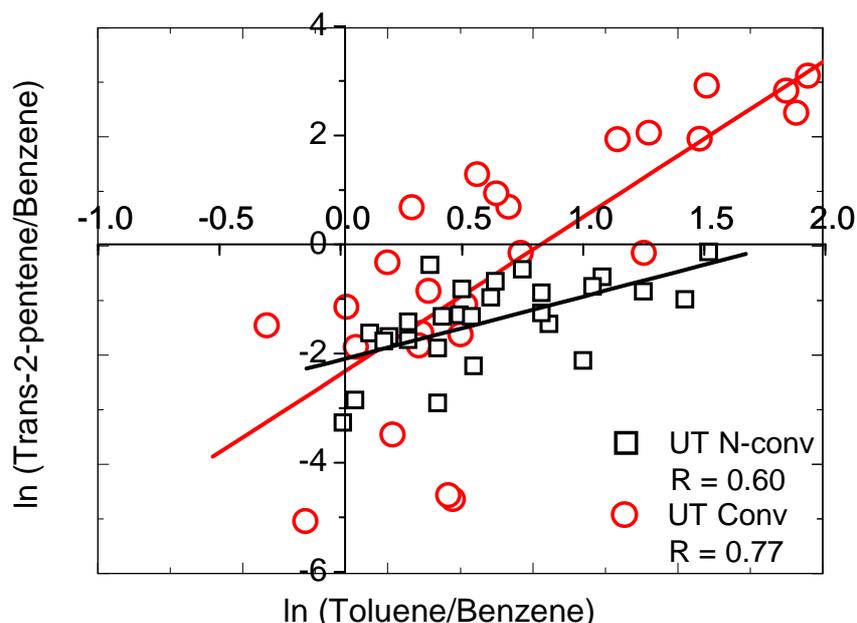


Fig. 8: Natural logarithms of trans-2-pentene to benzene vs. toluene to benzene ratios for F-F20 observations in the UT. Concentrations ratios are shown in black markers in non-convective conditions and in red markers during convective conditions. Lines show linear fits for each data set.

6.3 Impact of deep convection on air mass reactivity

OH reactivity is used to evaluate the contribution of measured NMHC to photochemical activity. OH reactivity is also an indicator of the O_3 chemical production contribution. Here,

estimated reactivity is based on NMHC measurements on board the ATR-42 and the F-F20. Individual NMHC reactivity ($R_{OH,i}$) is calculated using Eq. (1):

$$R_{OH,i} = k_{OH,i} [NMHC_i] \quad (1)$$

where $k_{i,OH}$ is the OH reaction rate coefficients for every NMHC taken from Atkinson, 2003; Atkinson et al., 2006) and calculated for LT and UT temperatures; $[NMHC_i]$ is the mixing ratio of the target observed NMHC.

Total NMHC reactivity ($R_{OH,total}$) is derived from the sum of individual $R_{OH,i}$ using Eq. (2).

$$R_{OH,total} = \sum R_{OH,i} \quad (2)$$

While this approach gives a practical estimate of the contribution of measured NMHC to the atmospheric photochemistry; it does not explain the full atmospheric chemistry of the considered compounds.

UT air mass reactivity calculated for convective cases is compared to air masses reactivity for non-convective cases and for the LT (Fig. 10). In non-convective conditions, UT $R_{OH,total}$ is $0.52 \pm 0.21 \text{ s}^{-1}$ while it raises in convective conditions up to $0.95 \pm 0.66 \text{ s}^{-1}$. Thus, air masses reactivity is enhanced by 40 % in the UT due to injection of reactive NMHC. During convective events, UT $R_{OH,total}$ is a similar value to the LT one which equals $0.82 \pm 0.53 \text{ s}^{-1}$.

The relative contribution of each NMHC, CO and O_3 to $R_{OH,total}$ is evaluated according to altitude. The vertical profile of relative contributions to $R_{OH,total}$ is reported in Fig. 9. Isoprene is the main reactant with OH at all altitudes, contributing up to half of the total reactivity (0.90 s^{-1} in LT (44%) and 1.00 s^{-1} in the UT (27 %)). The sum of other NMHC contributions is 30% in LT and 50% in the UT. As expected, O_3 and CO exhibit a negligible contribution of a few percent (<5%).

These results show that NMHC play an important role in air masses reactivity and UT photochemical potential which is expected to induce changes in ozone chemistry.

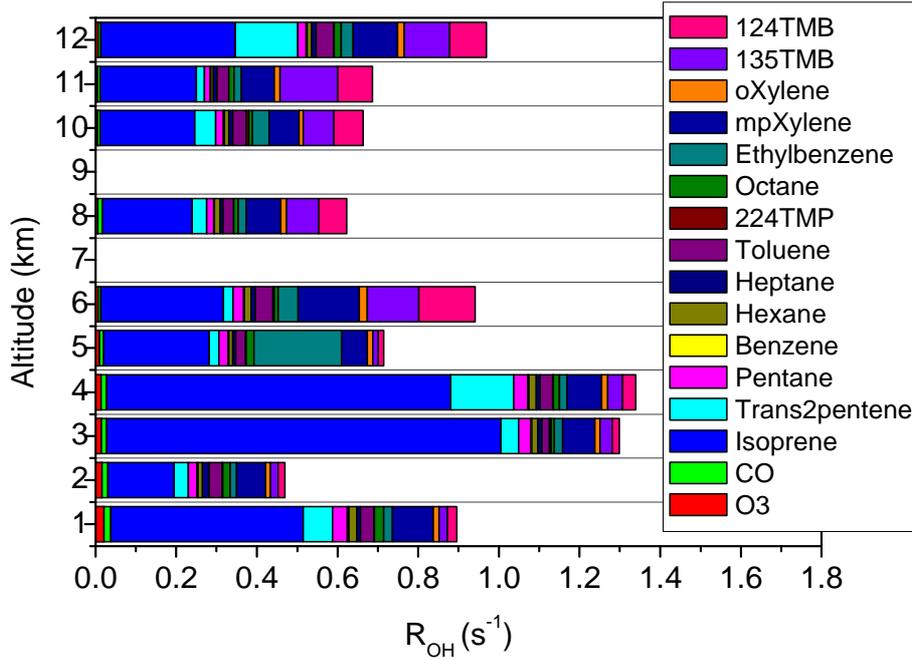


Fig. 9: Vertical profiles of O_3 , CO and NMHC contribution to total reactivity R_{OH}

6.4 Fraction of low tropospheric air in fresh convective outflow

To obtain a quantitative evaluation on vertical transport impact and to assess to the extent to which the LT air affects the UT; we calculated the fraction f of LT air in the fresh convective outflow. To calculate f , we applied NMHC observations to Eq. (3) adapted from Bertram et al., 2007).

$$f = \frac{[UT]_{outflow} - [UT]_{bckgrd}}{[LT] - [UT]_{bckgrd}} \quad (3)$$

where $[UT]_{outflow}$ is the mean mixing ratio of a selected specie in fresh convective outflow, $[UT]_{bckgrd}$ is the mean mixing ratio in non-convective UT and $[LT]$ is near-surface mean mixing ratio (below 2 km) according to the latitudinal gradient and MCS trajectory using “latitude zero”(cf. section 6.1). The method presumes that photochemical loss is negligible during vertical transport, chemical lifetimes of species being longer or equivalent to vertical transport timescales (~ 30 minutes). First, we calculated f for each individual NMHC. Then we averaged f combining all the individual results for each of the 4 MCS (Fig. 11, left). The overall mean of f is about 40 ± 15 % (Fig. 11). Results are consistent regarding the 4 MCS explored during SOP 2a2 as well as with other studies at mid-latitude (10 to 40 % by Ray et al., 2004; 17 % by Bertram et al., 2007) and in marine tropical regions (32 to 64 % by Cohan et al., 1999). As expected, tropical deep convection above continent is more vigorous than at

mid-latitude regions and weaker than marine tropical convection where larger humidity amounts are available.

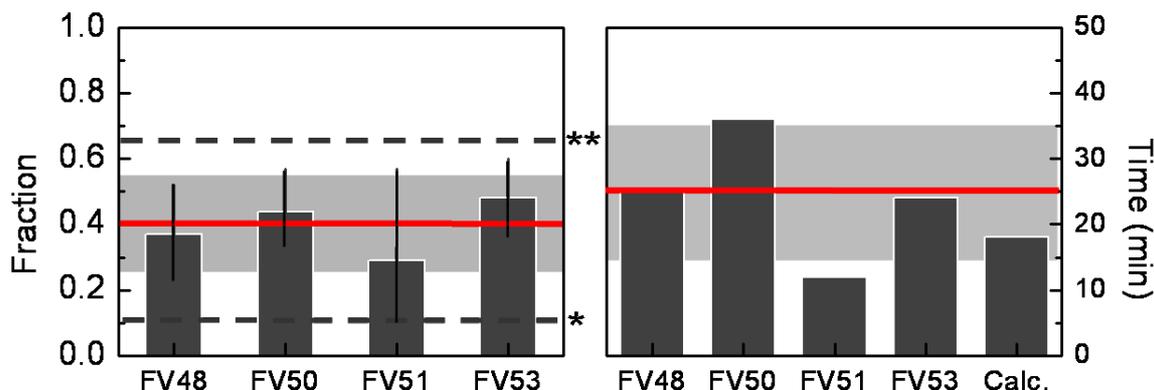


Fig. 11: Deep convection characteristics in West Africa. Left plot: Fraction of low tropospheric air in fresh convective outflow for each MCS. Vertical lines are error bars, mean fraction is in red, transparent grey area is standard deviation and dashed lines are minimum and maximum literature data comparison. * : Ray et al., 2004 in mid-latitude convection, ** : Cohan et al., 1999 in marine tropical convection. Right plot: Vertical transport timescale for each MCS and theoretical time “Calc.” calculated considering a vertical speed of $15\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ to reach 12 km-altitude. Red line indicates mean time, transparent grey area is the standard deviation.

6.5 Vertical transport timescale during convective events

Vertical transport timescale estimation is based on an original approach using the photochemical processing equation with isoprene and benzene observations. Here, we assume that photochemical loss of isoprene is of similar timescale to that of a convective event. Therefore, isoprene (lifetime of few hours) is considered to be an efficient tracer of vertical transport. Consequently, a calculated time based on the photochemical processing equation can be attributed to the vertical pumping timescale. Depending on the reactivity of the species relative to OH, the photochemical age Δt can be determined by Eq. (4),

$$\Delta t = \frac{\ln \left[\frac{(\text{Isoprene/Benzene})_{PBL}}{(\text{Isoprene/Benzene})_{UT}} \right]}{(k_i - k_b)[OH]} \quad (4)$$

where [isoprene] and [benzene] are the mixing ratio of isoprene and benzene in LT and in the convective outflow, k_i and k_b are the OH reaction rate constants for isoprene and benzene respectively ($k_i = 1.0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $k_b = 1.2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; taken from Atkinson, 2003; Atkinson et al., 2006) and [OH] is OH radical mean concentration assumed to be $2 \cdot 10^6 \text{ molecules}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Lawrence et al., 2003). Δt ranges from 12 to 36 minutes for the 4 MCS with an average of 25 ± 10 minutes (Fig. 11, right). Results are consistent with the

expected timescale of vertical transport by deep convection (15-20 min) derived from typical vertical velocities ($5 - 15 \text{ m.s}^{-1}$) (Fig. 11) and with modeling studies by Thompson et al., 1997) (30 min). The use of photochemical processing equation based on isoprene and benzene ratios is efficient to calculate vertical transport timescale in a convective system.

7 Conclusions

Airborne measurements of tropospheric trace gases species collected by the two French aircrafts during AMMA SOP 2a2 in August 2006 are presented in this paper. These observations constitute a unique data set combining lower and upper tropospheric measurements over a large domain in West Africa. In particular, VOC (NMHC from C5 to C9) are reported from the boundary layer to the UT.

First, NMHC distributions were investigated. NMHC latitudinal distribution is closely connected to land surface characteristics over West Africa with an important north-to-south gradient going from bare soils over Sahel (North) to the tropical forest (South) with limited urban sites (Niamey and Cotonou). Biogenic compound concentrations (isoprene) exhibit an important north-to-south gradient following vegetation densification. Anthropogenic species concentrations are at maximum levels over urban sites and decrease over the forest. Vertical NMHC distributions show a “C-shaped” profile with significant UT concentrations due to convective injections and comparable to those observed near the surface, even for the most reactive NMHC.

Then, various diagnostics tools were set up and successfully applied to highlight the impact and characteristics of deep convection on NMHC. CO, O₃ and RH were used as simultaneous deep convection indicators to isolate convection impacted air masses. UT NMHC concentrations in WA appear to be controlled by two regimes: photochemistry and fast convective vertical transport. NMHC UT concentrations double when subject to convection and are dependent on MCS geographical origin, used as a proxy of surface type, indicating the vertical transport of near-surface air masses. As a consequence, UT total air masses reactivity regarding OH radical doubles in convective conditions (0.95 s^{-1}) compared to non-convective conditions (0.52 s^{-1}) and reaches values similar to LT reactivity (0.82 s^{-1}). Furthermore, isoprene plays an important role in total reactivity throughout the vertical tropospheric column, especially in convective outflow explaining 27% of UT total reactivity. Finally, the fraction of LT air in convective outflow and vertical transport time scale derived from NMHC observations were estimated to be $40 \pm 15 \%$ and 25 ± 10 minutes, respectively. NMHC observations during AMMA reveal the potential impact of deep convection on UT chemistry. Even though ozone production was not directly observed because no flight was

performed in aged outflow, post convective ozone formation is expected due to injection of reactive ozone precursors in the UT. Andrés-Hernández et al., (2009) show this ozone formation in MCS outflow during flights performed on-board the DLR- F20 within AMMA campaign and estimate O_3 production rates around 1 ppb.h^{-1} in the MCS outflow.

Observations like those related in this paper are essential in order to assess the global impact of deep convection on ozone and other photooxidant production. Beyond characterizing local chemical effects, such observations build a database that can be used for relevant parameterization of mesoscale and global CTM models. In particular, deep convection spatial and temporal characteristics derived from NMHC observation in WA will be useful indicators for guiding model parameterizations.

Acknowledgements

This work is supported by the AMMA project. Based on a French initiative, AMMA was built by an international scientific group and is currently funded by a large number of agencies, especially from France, UK, US and Africa. It has been the beneficiary of a major financial contribution from the European Community's Sixth Framework Research Program. Detailed information on scientific coordination and funding is available on the AMMA International web site <http://www.amma-international.org>. We would like also to thank SAFIRE (Service des Avions Français Instrumentés pour la Recherche en Environnement) for deploying the research aircrafts.

References

- Ancellet, G., Leclair de Bellevue, J., Mari, C., Nedelec, P., Kukui, A., Borbon, A., and Perros, P.: Effects of regional-scale and convective transports on tropospheric ozone chemistry revealed by aircraft observations during the wet season of the AMMA campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 383-411, 2008.
- Andrés-Hernández, M. D., Kartal, D., Reichert, L., Burrows, J. P., Meyer Arnek, J., et al.: Peroxy radical observations over West Africa during AMMA 2006: photochemical activity in the outflow of convective systems, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3681-3695, 2009.
- Atkinson, R.: Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 2233-2307, 2003.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., et al.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3625-4055, 2006.
- Bechara, J., Borbon, A., Jambert, C., and Perros, P. E.: New off-line aircraft instrumentation for non-methane hydrocarbon measurements, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 392, 865-876, 2008.
- Bertram, T. H., Perring, A. E., Wooldridge, P. J., Crouse, J. D., Kwan, A. J., et al.: Direct measurements of the convective recycling of the upper troposphere, *Science*, 315, 816-820, 2007.
- Borbon, A., Coddeville, P., Locoge, N., and Galloo, J. C.: Characterising sources and sinks of rural VOC in eastern France, *Chemosphere*, 57, 931-942, 2004.
- Carter, W. P. L.: Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic-Compounds, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 44, 881-899, 1994.
- Cohan, D. S., Schultz, M. G., Jacob, D. J., Heikes, B. G., and Blake, D. R.: Convective injection and photochemical decay of peroxides in the tropical upper troposphere: Methyl iodide as a tracer of marine convection, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104, 5717-5724, 1999.
- Colomb, A., Williams, J., Crowley, J., Gros, V., Hofmann, R., et al.: Airborne measurements of trace organic species in the upper troposphere over Europe: the impact of deep convection, *Environmental Chemistry*, 3, 244-259, 2006.
- Dessler, A. E.: The effect of deep, tropical convection on the tropical tropopause layer, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107, 2002.
- Dickerson, R. R., Huffman, G. J., Luke, W. T., Nunnermacker, L. J., Pickering, K. E., et al.: Thunderstorms - an Important Mechanism in the Transport of Air-Pollutants, *Science*, 235, 460-464, 1987.
- Doherty, R. M., Stevenson, D. S., Collins, W. J., and Sanderson, M. G.: Influence of convective transport on tropospheric ozone and its precursors in a chemistry-climate model, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 3205-3218, 2005.
- Fischer, H., de Reus, M., Traub, M., Williams, J., Lelieveld, J., et al.: Deep convective injection of boundary layer air into the lowermost stratosphere at midlatitudes, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 739-745, 2003.
- Folkins, I., Braun, C., Thompson, A. M., and Witte, J.: Tropical ozone as an indicator of deep convection, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107, 2002.
- Ganzeveld, L., Eerdekens, G., Feig, G., Fischer, H., Harder, H., et al.: Surface and boundary layer exchanges of volatile organic compounds, nitrogen oxides and ozone during the GABRIEL campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 6223-6243, 2008.
- Granier, C., Pétron, G., Müller, J.-F., and Brasseur, G.: The impact of natural and anthropogenic hydrocarbons on the tropospheric budget of carbon monoxide, *Atmospheric Environment*, 34, 5255-5270, 2000.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., and Geron, C.: Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature),

Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 3181-3210, 2006.

Hao, W. M., Ward, D. E., Olbu, G., and Baker, S. P.: Emissions of CO₂, CO, and hydrocarbons from fires in diverse African savanna ecosystems, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 101, 23577-23584, 1996.

Hauf, T., Schulte, P., Alheit, R., and Schlager, H.: Rapid vertical trace gas transport by an isolated midlatitude thunderstorm, *J. Geophys. Res.*, 100, 1995.

Hauglustaine, D. A., Brasseur, G. P., Walters, S., Rasch, P. J., Muller, J. F., Emmons, L. K., and Carroll, C. A.: MOZART, a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers 2. Model results and evaluation, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 103, 28291-28335, 1998.

Houze, R. A.: Mesoscale convective systems, *Reviews of Geophysics*, 42, 2004.

Karl, T. G.: The tropical forest and fire emissions experiment: method evaluation of volatile organic compound emissions measured by PTR-MS, FTIR, and GC from tropical biomass burning, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2007.

Kesselmeier, J., Kuhn, U., Wolf, A., Andreae, M. O., Ciccioli, P., et al.: Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia, *Atmospheric Environment*, 34, 4063-4072, 2000.

Lafore, J. P., and Moncrieff, M. W.: A Numerical Investigation of the Organization and Interaction of the Convective and Stratiform Regions of Tropical Squall Lines, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 46, 521-544, 1989.

Lawrence, M. G., and Salzmann, M.: On interpreting studies of tracer transport by deep cumulus convection and its effects on atmospheric chemistry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 6037-6050, 2008.

Lawrence, M. G., von Kuhlmann, R., Salzmann, M., and Rasch, P. J.: The balance of effects of deep convective mixing on tropospheric ozone, *Geophysical Research Letters*, 30, 2003.

Lelieveld, J., and Crutzen, P. J.: Role of Deep Cloud Convection in the Ozone Budget of the Troposphere, *Science*, 264, 1759-1761, 1994.

Mari, C. H., Cailley, G., Corre, L., Saunois, M., Attie, J. L., Thouret, V., and Stohl, A.: Tracing biomass burning plumes from the Southern Hemisphere during the AMMA 2006 wet season experiment, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 3951-3961, 2008.

Martin, R. V., Jacob, D. J., Logan, J. A., Bey, I., Yantosca, R. M., et al.: Interpretation of TOMS observations of tropical tropospheric ozone with a global model and in situ observations, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107, 2002.

Nedelec, P., Cammas, J. P., Thouret, V., Athier, G., Cousin, J. M., et al.: An improved infrared carbon monoxide analyser for routine measurements aboard commercial Airbus aircraft: technical validation and first scientific results of the MOZAIC III programme, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 1551-1564, 2003.

Nicholson, S. E.: A revised picture of the structure of the "monsoon" and land ITCZ over West Africa, *Climate Dynamics*, 32, 1155-1171, 2009.

Pickering, K. E., Dickerson, R. R., Huffman, G. J., Boatman, J. F., and Schanot, A.: Trace Gas-Transport in the Vicinity of Frontal Convective Clouds, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 93, 759-773, 1988.

Poisson, N., Kanakidou, M., and Crutzen, P. J.: Impact of non-methane hydrocarbons on tropospheric chemistry and the oxidizing power of the global troposphere: 3-dimensional modelling results, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 36, 157-230, 2000.

Ray, E. A., Rosenlof, K. H., Richard, E. C., Hudson, P. K., Cziczo, D. J., et al.: Evidence of the effect of summertime midlatitude convection on the subtropical lower stratosphere from CRYSTAL-FACE tracer measurements, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 109, 2004.

- Redelsperger, J. L., Thorncroft, C. D., Diedhiou, A., Lebel, T., Parker, D. J., and Polcher, J.: African monsoon multidisciplinary analysis - An international research project and field campaign, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 87, 1739-+, 2006.
- Reeves, C. E., Ancellet, G., Attie, J.-L., Bechara, J., Borbon, A., et al.: Chemical characterisation of the West Africa Monsoon during AMMA, *Atmos. Chem. Phys.*, 2009.
- Saxton, J. E., Lewis, A. C., Kettlewell, J. H., Ozel, M. Z., Gogus, F., et al.: Isoprene and monoterpene measurements in a secondary forest in northern Benin, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 4095-4106, 2007.
- Stevenson, D. S., Dentener, F. J., Schultz, M. G., Ellingsen, K., van Noije, T. P. C., et al.: Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111, 2006.
- Stickler, A., Fischer, H., Bozem, H., Gurk, C., Schiller, C., et al.: Chemistry, transport and dry deposition of trace gases in the boundary layer over the tropical Atlantic Ocean and the Guyanas during the GABRIEL field campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 3933-3956, 2007.
- Stickler, A., Fischer, H., Williams, J., de Reus, M., Sander, R., et al.: Influence of summertime deep convection on formaldehyde in the middle and upper troposphere over Europe, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111, D14308, 2006.
- Ström, J., Fischer, H., Lelieveld, J., and Schröder, F.: In situ measurements of microphysical properties and trace gases in two cumulonimbus anvils over western Europe, *J. Geophys. Res.*, 104, 1999.
- Thompson, A. M., Tao, W. K., Pickering, K. E., Scala, J. R., and Simpson, J.: Tropical deep convection and ozone formation, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 78, 1043-1054, 1997.
- Warneke, C., Holzinger, R., Hansel, A., Jordan, A., Lindinger, W., et al.: Isoprene and its oxidation products methyl vinyl ketone, methacrolein, and isoprene related peroxides measured online over the tropical rain forest of Surinam in March 1998, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 38, 167-185, 2001.
- Zipser, E. J., Cecil, D. J., Liu, C. T., Nesbitt, S. W., and Yorty, D. P.: Where are the most intense thunderstorms on earth?, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 87, 1057-+, 2006.

3.3. Conclusions

Les nouvelles observations collectées à l'issue de AMMA constituent une base de données conséquente et unique pour l'Afrique de l'Ouest qui a permis de caractériser et d'évaluer l'impact de la convection nuageuse profonde sur les HCNM.

Les distributions des paramètres mesurés sur le domaine d'étude durant AMMA présentent une grande variabilité horizontale et verticale qui est influencée par les caractéristiques de surface (gradient Nord-Sud), les courants des vents, notamment de mousson et d'harmattan, le transport convectif et à longue distance sous l'action du transport horizontal des masses d'air en altitude.

- o Les profils latitudinaux des paramètres physico-chimiques mesurés (HCNM, ozone, monoxyde de carbone et humidité relative) montrent des variabilités dépendantes des caractéristiques de surface qui présentent un gradient nord-sud marqué : sols désertiques au nord ($> 13^{\circ}\text{N}$), savane et forêt tropicale au sud ($12 - 6^{\circ}\text{N}$) avec la présence de deux sites urbains (Niamey, Cotonou). En particulier, les concentrations en isoprène (d'origine biogénique) présentent une variabilité nord-sud corrélée au gradient de végétation. Elles passent en moyenne de 0,20 ppb sur les latitudes entre 14 et 11°N à 0,40 ppb entre 11 et 7°N . Aux latitudes plus au Sud (entre 7 et 5°N) et autour de Cotonou, les concentrations en isoprène diminuent jusqu'à 0,10 ppb. Les HCNM d'origine anthropique présentent les concentrations les plus élevées près des sites urbains (benzène à 0,11 ppb et le trans-2-pentène à 0,05 ppb) et des concentrations minimales au-dessus de la forêt (benzène à 0,06 ppb et trans-2-pentène à 0,02 ppb).
- o Les profils verticaux des HCNM affichent une allure en « C » avec des concentrations élevées près des zones sources de surface mais aussi des concentrations significatives dans la haute troposphère, parfois comparables aux concentrations de surface, même pour les composés les plus réactifs comme l'isoprène. Les concentrations maximales mesurées à 12 km sont de 0,18 ppb pour le benzène, 0,12 ppb pour le trans-2-pentène et de 0,19 ppb pour l'isoprène.
- o L'analyse du rapport $\text{Ln}([\text{trans-2-pentène}]/[\text{benzène}])$ vs. $\text{Ln}([\text{toluène}]/[\text{benzène}])$ a montré que les HCNM sont contrôlés par deux facteurs la haute troposphère en Afrique de l'Ouest : photochimie et transport, en particulier les injections convectives.
- o L'utilisation simultanée des profils verticaux d'ozone, de monoxyde de carbone et d'humidité relative a permis d'isoler les situations impactées par la convection.
- o Les concentrations en HCNM dans la haute troposphère sont jusqu'à deux fois plus élevées dans les masses d'air affectées par la convection. Elles sont aussi dépendantes de

la trajectoire du MCS et de la surface qu'il a parcourue avant d'être exploré, utilisé comme proxy des émissions de surface, et indicateur du transport des masses d'air depuis la surface.

- o La réactivité totale des masses d'air vis-à-vis du radical OH (R_{OH}) dans la haute troposphère va donc doubler dans des conditions convectives ($R_{OH} = \sum k_i [COV_i] = 0,95 \text{ s}^{-1}$) par rapport à des conditions non perturbées par la convection ($R_{OH} = 0,52 \text{ s}^{-1}$) et peut même dépasser la réactivité observée dans la basse troposphère ($R_{OH} = 0,82 \text{ s}^{-1}$) (ce dépassement est vraisemblablement dû à une dilution moins importante dans la HT que dans la CLA).

Finalement, le transport convectif assure un transport rapide et efficace des HCNM depuis la surface jusqu'à la haute troposphère :

- o La fraction des masses d'air de la couche limite retrouvée dans l'enclume du MCS, déduite des mesures de HCNM, est estimée à $40 \pm 15 \%$.
- o Le temps de transport vertical au sein du MCS, déduit de l'équation photochimique pour l'isoprène, est estimé à 25 ± 10 minutes.

Ces résultats ont pu être obtenus grâce à la méthodologie de traitement des données mise en place qui repose sur différents outils diagnostiques appliqués aux observations des HCNM : profils de concentrations, indicateurs de convection, rapports de concentrations, équation du vieillissement photochimique, réactivité des masses d'air vis-à-vis du radical OH, fraction de CLA injectée dans la HT, temps de transport vertical. Ils attestent de la performance de la méthode pour la caractérisation et l'évaluation de l'impact de la convection pour les HCNM, indépendamment du domaine d'étude couvert.

Les quantités significatives de composées gazeux précurseurs de l'ozone comme les HCNM retrouvés dans la HT de l'Afrique de l'Ouest posent la question de leur impact sur la chimie photooxydante et en particulier sur la production différée d'ozone. La section suivante III-4 se propose d'évaluer cet impact et de le quantifier.

4. Evaluation de l'impact du transport convectif sur la production d'ozone

Les résultats de la section précédente montrent clairement l'impact des MCS sur la composition chimique des masses d'air de la haute troposphère tropicale (HT) de l'Afrique de l'Ouest en modifiant leur contenu en composés gazeux traces par un transport rapide et efficace, depuis les basses couches, de composés comme les COV, précurseurs d'ozone. La modification de la réactivité et, donc, de la capacité oxydante atmosphérique de la HT soulève la question de l'impact sur la production différée d'ozone. En effet, les mesures réalisées par le F-F20 ont seulement permis de caractériser des enclumes jeunes, dans l'environnement proche des MCS (« fresh » outflow). Pour évaluer cet impact, un travail de modélisation, à l'aide d'un modèle photochimique de boîte 0D, a été mené. L'objectif des simulations est de quantifier la production d'ozone dans l'enclume des MCS au cours des jours suivants leur passage et d'en évaluer la sensibilité aux COV mesurés durant la période d'observations spéciales SOP 2a2 de AMMA. Ce travail a été mené au LISA en collaboration avec Bernard Aumont.

4.1. Description du modèle

L'évolution de la composition chimique de la masse d'air convective est modélisée par le Master Chemical Mechanism - version 3 (MCM v.3) (Saunders et al., 1997, Jenkin et al., 1997 ; Saunders et al., 2003 ; Jenkin et al., 2003). Le MCM est un mécanisme quasi-explicite d'oxydation en phase aqueuse décrivant, dans le détail, la chimie d'une large gamme de COV et de leurs produits secondaires d'oxydation dont l'ozone. Le MCM est disponible en ligne et peut être téléchargé sur le site :

<http://www.chem.leeds.ac.uk/Atmospheric/MCM/mcmproj.html>

Associé à un modèle de boîte, le MCM permet le suivi d'une même masse d'air au cours de son vieillissement et de son déplacement. La "boîte" représente une région de l'atmosphère, à différents forçages extérieurs (émissions, dépôts, advection, rayonnement ...), en fonction de la situation environnementale considérée. Grâce à sa structure simple, le modèle de boîte permet une description exhaustive et explicite des processus. Le modèle de boîte utilisé ici comprend deux boîtes superposées, l'une représentant l'enclume convective, l'autre représentant l'air de fond de la HT c'est-à-dire non perturbée par la convection.

4.1.1. Mécanisme chimique

Le MCM v.3 prend en compte plus de 125 COV. Le mécanisme chimique regroupe 12 691 réactions impliquant 4351 espèces organiques. Il décrit la dégradation de 22 alcanes,

20 alcènes, 1 alcyne, 18 composés aromatiques et des composés oxygénés dont des aldéhydes, des cétones et des alcools. La description complète du mécanisme chimique du modèle est relatée dans la publication de Jenkin et al. (1997). Dans cette section, le mécanisme chimique, résumé dans la Figure III- 6, est décrit brièvement. La dégradation des COV est essentiellement initiée par la réaction avec le radical OH, avec l’ozone et avec le radical NO_3 et par photolyse pour les composés oxygénés. Ces réactions conduisent à la formation de différents types de radicaux comme les radicaux alkoxy et peroxy (RO et RO_2) et les bi-radicaux $\text{RR}'\text{COO}^\cdot$ dits intermédiaires de Criegee (Figure III- 6). Selon les conditions troposphériques, certaines voies de réactions sont privilégiées et conduisent l’évolution du système. Les différentes voies d’initiation et la chimie radicalaire complexe mènent à la formation d’un très grand nombre de produits intermédiaires secondaires différents comme les aldéhydes et les cétones, les composés carbonylés, les nitrates organiques (RONO_2) ou encore les acides carboxyliques (RCOOH). Ces espèces intermédiaires subissent à leur tour des réactions d’oxydation pour mener aux produits finaux de l’oxydation troposphérique que sont le dioxyde de carbone (CO_2) et la vapeur d’eau (H_2O).

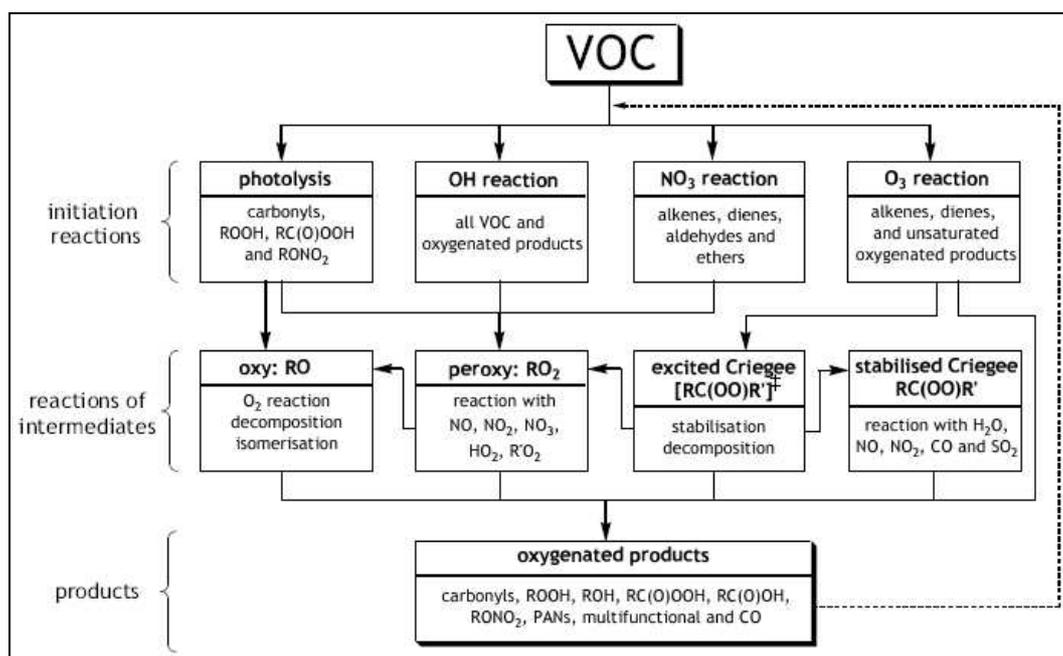


Figure III- 6 : Mécanisme chimique simplifié du MCM-v.3 (Saunders et al., 2003)

4.1.2. Conditions de simulation

Les données à renseigner en entrée du modèle concernant :

- o les conditions générales de simulation : localisation, altitude, saison, paramètres météorologiques (température, humidité et conditions d’irradiation)

- o l'initialisation du système : les charges initiales de précurseurs (COV, NO_x) en phase gazeuse sont fournies au modèle

Le modèle permet le calcul de la production et la perte de l'O₃, CO, NO_x (NO et NO₂), NO_y (NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, PAN, HO₂NO₂, HNO₃), HO_x (OH, HO₂, H₂O₂), des COV en fonction du temps.

Bertram et al. (2007) ont utilisé un modèle de boîte photochimique 0D pour étudier l'évolution de la composition chimique d'une enclume convective de la haute troposphère au cours de la campagne INTEX NA aux Etats-Unis. Une première étape de ce travail a consisté à reproduire les simulations présentées par Bertram et al. (2007) afin de s'assurer de la fiabilité du modèle envisagé dans les conditions de la haute troposphère. Pour ce faire, nous avons utilisé les paramétrisations et les données de INTEX-NA (charges initiales des composés, conditions météorologiques, photolyse, facteur de dilution) en entrée du modèle. Cette première étape a montré une bonne concordance entre les deux modèles pour des composés d'intérêt (NO_x, HNO₃, PAN etc.). Pour la suite, le modèle de boîte 0D a été initialisé à partir des observations et des conditions physico-chimiques de la HT rencontrées durant la SOP 2a2 de AMMA.

4.3.2.1. Conditions générales

- o Les simulations sont conduites au milieu de l'été, durant le mois d'août, qui correspond à la SOP 2a2.
- o La boîte est localisée à 13°N de latitude sur le méridien de Greenwich, à 10 km d'altitude en conformité avec le domaine d'étude exploré par le F-F20 durant la SOP 2a2.
- o La durée de la simulation est fixée à 10 jours mais seuls 5 jours sont exploités puisqu'au-delà de cette période les variations temporelle des paramètres (concentrations) deviennent minimales.
- o Le mélange entre les deux boîtes est à un taux de dilution fixe. Ce taux a été adapté de Bertram et al. (2007) et s'élève à 5 % par jour. La boîte convective est ainsi réalimentée au cours de la simulation par le mélange avec la boîte de fond. Ce taux de dilution fait qu'au bout du 5^{ème} jour, la boîte convective contient encore 75 % de la charge initiale.

4.3.2.2. Conditions météorologiques

Les paramètres météorologiques correspondent aux valeurs moyennes relevées durant la SOP 2a2 au cours des vols du F-F20 dans la HT :

- o La température est fixée à 223 K

- o L'humidité relative est fixée à 70 % dans la HT convective
- o Les paramètres solaires pour la photolyse sont calculés à partir de la date de l'année et la localisation en altitude et en latitude de la boîte. Les constantes de photolyse sont ainsi calculées pour des conditions moyennes d'irradiation à l'aide du code radiatif TUV (Madronich et Flocke, 1998).

4.3.2.3. Charges initiales en composés gazeux

Les concentrations des composés gazeux introduites dans le modèle ont été initialisées à partir des observations de la SOP 2a2, lorsque ces dernières sont disponibles, dans des conditions convectives et des conditions de fond. C'est le cas pour les oxydes d'azote (NO + NO₂), l'ozone, le CO et les COV (HCNM + HCHO). Les concentrations correspondent aux niveaux ambiants moyens calculés à partir des observations du F-F20 à 12 km d'altitude. Elles sont reportées dans le Tableau III-1. Les mesures de méthane et de peroxyacétyl nitrates (PAN) n'étant pas disponibles, nous avons utilisé les valeurs fournies dans la littérature et représentatives de nos conditions.

Tableau III- 1 : Concentrations des espèces dans les conditions de fond et convectives

Espèce	[HT fond]	[HT convective]
O ₃	50 ppb	40 ppb
CO	100 ppb	150 ppb
NO	55 ppt	75 ppt
NO ₂	150 ppt	400 ppt
Formaldéhyde	300 ppt	660 ppt
Isoprène	50 ppt	80 ppt
Trans-2-pentène	15 ppt	50 ppt
Pentane	250 ppt	300 ppt
Benzène	50 ppt	65 ppt
Hexane	100 ppt	250 ppt
Heptane	55 ppt	80 ppt
Octane	50 ppt	120 ppt
Toluène	100 ppt	165 ppt
Ethylbenzène	140 ppt	180 ppt
m-Xylène	250 ppt	355 ppt
o-Xylène	40 ppt	60 ppt
1,2,3-TMB	20 ppt	45 ppt
1,2,4-TMB	110 ppt	130 ppt
1,3,5-TMB	50 ppt	90 ppt

L'instrument MONA (Marion, 1998) qui a effectué les mesures des oxydes d'azote a partiellement fonctionné durant la campagne. Les mesures en NO et NO₂ sont disponibles pour les vols du F-F20 dans des conditions de fond et pour un vol (FV48 le 11 août 2006) dans des conditions convectives. Les niveaux de NOx sont à 225 ppt dans les conditions de fond et à 475 ppt dans les conditions convectives.

Afin de s'assurer de la représentativité de ces valeurs, nous les avons comparées aux valeurs fournies dans la littérature. Durant INTEX-NA, Bertram et al. (2007) reportent des concentrations moyennes de NOx de 200 à 300 ppt dans des conditions de fond et de 600 à 800 ppt dans des conditions convectives. Huntrieser et al. (2007) ont mesuré 200 à 800 ppt de NOx dans des orages durant TROCCINOX au Brésil. Andrés-Hernández et al. (2009) montrent une très grande variabilité des concentrations en NO et NOx entre 50 ppt et 1200 ppt lors d'un vol du DLR-Falcon durant AMMA sur le même domaine d'étude (vol du 15 août 2006). Il apparaît donc que les mesures en NOx du Falcon sont dans la gamme des valeurs rencontrées dans des conditions similaires. Par conséquent, ce sont ces valeurs que nous avons retenues pour les simulations.

Pour les études de sensibilité aux NOx, le niveau bas a été fixé à 200 ppt et le niveau haut à 800 ppt. Ces valeurs paraissent comme les valeurs moyennes les plus représentatives des situations que nous avons explorées.

Le méthane a été initialisé à 1,78 ppm dans la boîte de fond et à 1,79 ppm dans la boîte convective (adapté de Bertram et al., 2007). Pour le PAN, nous avons retenu des valeurs de 100 ppt pour la boîte de fond et 200 ppt pour la boîte convective en se basant sur les études de Perros (1994) et Bertram et al. (2007).

4.2. Scénarios des simulations

La production d'ozone est un phénomène complexe, dépendant de façon non linéaire des quantités d'oxyde d'azote et de COV présents dans l'atmosphère (Liu et al., 1987). Pour cela, plusieurs scénarios ont été considérés sur la base des différents niveaux de NOx et de COV. Ils sont décrits ci-dessous.

Dans un premier temps, la production d'ozone en situation convective a été évaluée. Deux types de scénarios sont associés :

- o Cas moyen « Convectif » : il représente le cas convectif caractéristique des situations observées dans la HT en AO durant la SOP 2a2. Les concentrations initiales des gaz correspondent aux moyennes des concentrations mesurées sur les 4 MCS explorés.
- o Cas spécifiques convectifs : il s'agit de 4 simulations correspondant aux 4 MCS explorés au cours des vols « FV48 », « FV50 », « FV51 » et « FV53 ». Les vols ont

eu lieu à 12 km dans la HT dans l'enclume active du MCS. Pour ces simulations, seules les concentrations en COV varient d'un cas à l'autre. Les valeurs de NOx ont été fixées comme pour le cas moyen convectif. Les concentrations retenues correspondent aux valeurs mesurées sur chaque vol. Cette approche nous permet de caractériser les MCS se produisant en Afrique de l'Ouest et d'évaluer leur impact dans la région.

Dans un deuxième temps la sensibilité de la production d'ozone aux NOx a été évaluée pour trois types de scénarios :

- o Cas « Sans NOx » est simulé pour évaluer la contribution des NOx à la production d'ozone. Les conditions et concentrations initiales sont identiques aux cas « convectif » et les concentrations en NOx dans la boîte convective sont nulles.
- o Cas « NOx bas » et « NOx haut » pour étudier la sensibilité de la production d'ozone aux NOx. Ils sont paramétrés comme le cas « convectif » mais avec les concentrations en NOx initiales de 200 ppt et 800 ppt respectivement. Les niveaux bas et haut de NOx ont été fixés de sorte que le niveau bas correspond au niveau de fond de la HT et le niveau haut aux concentrations maximales mesurées dans des conditions convectives.

Finalement, la sensibilité de la production d'ozone aux COV a été conduite pour sept types de scénarios :

- o Cas « Sans COV » pour évaluer la contribution des COV à la production d'ozone. Les conditions et concentrations initiales sont identiques aux cas « convectif » et les concentrations en COV dans la boîte convective sont nulles.
- o Cinq cas pour évaluer la sensibilité de la production d'ozone aux COV : « f20% », « f40% », « f60% », « f80% » et « f100% ». Le terme f correspond à la fraction (en %) des masse de la couche limite de surface injectée dans la HT. Le cas « f40% » correspond au cas convectif moyen, déterminé dans la section précédente, à partir des concentrations moyennes en COV observées (cf. III-3). Pour les autres cas, les concentrations théoriques en COV ont été calculées selon le pourcentage. Les autres paramétrisations ont été maintenues identiques au cas « convectif ».
- o Cas « isop.HCHO » pour étudier la contribution de l'isoprène et du formaldéhyde à la production d'ozone, ces derniers participant à hauteur de 44 % à la réactivité totale dans la HT (cf. section III- 3). Les concentrations des autres COV sont mises à zéro dans la boîte convective.

4.3. Production d'ozone et sensibilité aux précurseurs

4.3.1. Production d'ozone en situation convective

4.3.1.1. Cas convectif moyen

La simulation du cas convectif moyen permet d'évaluer l'impact de la convection nuageuse profonde sur la production moyenne d'ozone dans la haute troposphère tropicale de l'Afrique de l'Ouest. Les résultats de cette simulation sont présentés sur la

Figure III- 7. Ils montrent une augmentation significative des concentrations en ozone qui survient les jours suivant l'épisode convectif. Les concentrations passent de 40 ppb en début de simulation (t_0) dans le MCS à plus de 53 ppb au bout de 5 jours de simulation.

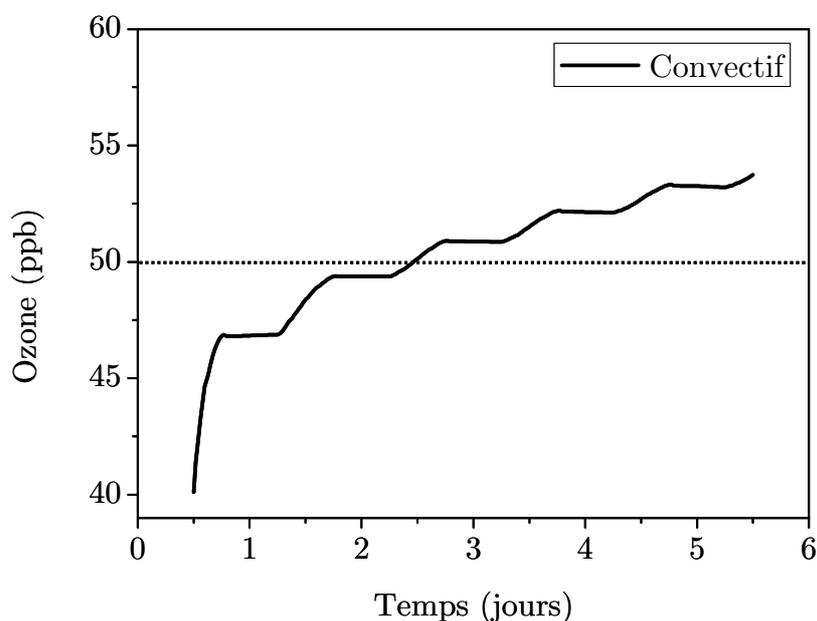


Figure III- 7 : Evolution des concentrations en ozone simulées dans le cas convectif moyen
La droite en pointillé à 50 ppb représente le niveau de fond moyen observé de O_3 dans la HT

Il convient d'abord de rappeler que le passage d'un MCS réduit dans un premier temps les concentrations en ozone qui passent de 50 ppb, (niveau de fond dans la HT non convective) à 40 ppb en début de simulation (t_0). Ceci s'explique par le transport de masses d'air plus pauvres en ozone depuis les basses couches jusque dans la HT (cf. partie I-2.2.2).

Puis, les concentrations en ozone augmentent très rapidement de 25 %, signe d'une production d'ozone intense, pour atteindre les valeurs du niveau de fond au bout de 2,5 jours (50 ppb). Au-delà de 2,5 jours, la production d'ozone se poursuit mais à une allure plus modérée. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Bertram et al. (2007) dans le cadre de INTEX-NA et qui montrent que les masses d'air transportées par les MCS contiennent moins d'ozone que les masses d'air de fond dans la haute troposphère mais que des changements

rapides dans les concentrations d’ozone sont observés durant les 2 jours suivant un évènement convectif.

Finalement, l’injection par la convection de masses d’air pauvres en ozone dans la HT, mais chargées en composés précurseurs (NO_x et les COV), entraîne une production significative d’ozone dans la HT tropicale de l’Afrique de l’Ouest. L’enclume du MCS reste chimiquement active même plusieurs jours après l’épisode convectif. En terme de bilan net d’ozone, celui-ci devient positif au-delà de 2,5 jours où sa production conduit à des concentrations en ozone en moyenne 10 % supérieures à celles du niveau de fond de la HT.

4.3.1.2. Cas convectifs spécifiques

La simulation des cas convectifs spécifiques permet d’évaluer la variabilité de l’impact de la convection nuageuse profonde sur la production d’ozone dans la haute troposphère tropicale de l’Afrique de l’Ouest. Les résultats des 4 simulations, correspondant aux 4 MCS explorés, sont présentés sur la Figure III- 8. Les quantités de NO_x et autres paramétrisations étant identiques sur les 4 simulations, l’évolution de la production d’ozone ne dépend donc que des charges initiales en COV dans chaque MCS.

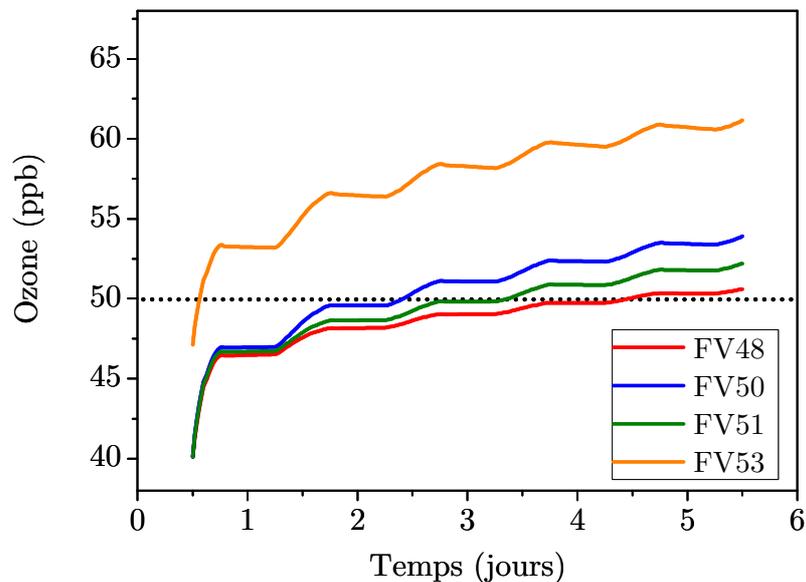


Figure III- 8 : Evolution temporelle des concentrations d’O₃ simulées pour les 4 MCS explorés par le F-F20

Pour les MCS explorés, les concentrations initiales en ozone observées dans l’enclume du système est de 40 ppb en moyenne sur les vols FV48, FV50 et FV51. Sur le vol FV53, le niveau moyen initial s’élève à 47 ppb. Ceci est attribué à l’origine du MCS qui se développe plus au Nord (cf. section III- 3, Bechara et al., 2009) où les basses couches sont plus riches en ozone (cf. section III- 2).

Pour tous les cas, l'évolution des concentrations d'ozone est intense le 1^{er} jour, avec une production significative. Pour les cas FV48, FV50 et FV51, elle est équivalente le 1^{er} jour et commence à se différencier d'un MCS à l'autre à partir du 2^{ème} jour avec un ralentissement de la production plus ou moins marqué selon le MCS. Les principales différences concernent d'une part le temps nécessaire pour atteindre le niveau de fond en ozone de la HT et, d'autre part, les niveaux d'ozone atteints en fin de simulation. Le temps nécessaire pour atteindre le niveau de fond est très variable allant de 0,5 jour (cas du MCS exploré au cours du vol FV53), à 4,5 jours (cas du MCS du vol FV48). Ceci se reflète sur les niveaux en ozone atteints à la fin des simulations et qui s'élèvent à 53 ; 57 ; 55 et 61 ppb respectivement pour les vols FV48 ; FV50 ; FV51 et FV53. Dans tous les cas, le niveau final atteint en ozone dépasse le niveau de fond initial de la HT conduisant à un bilan net positif d'ozone dans la HT variant entre +1 ppb et +11 ppb (c'est-à-dire variant de 2 à 20 %). On voit un effet significatif de production d'ozone mais d'intensité variable d'un MCS à l'autre en fonction du contenu en COV des masses d'air convectives. Nous pouvons conclure que les épisodes convectifs s'accompagnent en général d'une production nette d'ozone et il apparaît que la charge initiale en COV précurseurs influence la production d'ozone dans la HT.

4.3.2. Taux de production d'ozone

Le taux de production d'ozone a été calculé pour le cas moyen et les cas spécifiques convectifs simulés. Son évolution en fonction du temps est reportée sur la Figure III- 9). Il présente la valeur la plus élevée le 1^{er} jour (maximum à 9 ppb/jour) et diminue les jours suivants tout en maintenant une valeur significative jusqu'à 5 jours après le passage du MCS (2,5 ppb/jour au 5^{ème} jour). En moyenne sur les 5 jours, la production d'ozone est estimée à $4 \pm 1,5$ ppb/jour. Pour les cas spécifiques explorés, les variations des taux de production sont comparables d'un MCS à l'autre et présentent des variabilités inter-journalières similaires au cas moyen. Le Tableau III- 2 résume les taux de production d'ozone moyens calculés sur le cas moyen « convectif » et sur les 4 MCS explorés sur les 5 jours suivant le passage du MCS.

Tableau III- 2 : Taux moyens de production d'ozone

O ₃ (ppb.jour ⁻¹)	1 ^{er} jour	2 ^{ème} jour	3 ^{ème} jour	4 ^{ème} jour	5 ^{ème} jour
FV48	7,1	5,0	3,4	2,2	1,9
FV50	7,6	5,5	4,1	2,8	2,5
FV51	7,4	5,2	3,7	2,5	2,2
FV53	6,9	5,7	4,6	3,3	3,0
<i>Convectif</i>	7,5	5,5	4,0	2,8	2,5

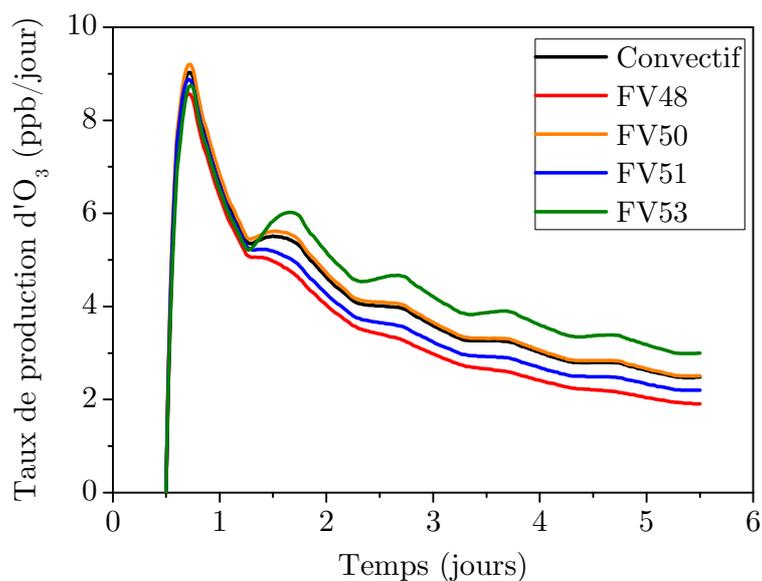


Figure III- 9 : Taux de production d'ozone en situation convective

Ces valeurs sont en accord avec d'autres études de modélisation qui montrent elles aussi des taux de production d'ozone significatifs dans l'enclume post-convective (Figure III- 10).

Les taux de production obtenus sont en accord avec ceux obtenus par deux autres études conduites dans le cadre de AMMA, utilisant des observations d'espèces photooxydantes et des paramétrisations différentes. Andrés-Hernández et al. (Andrés-Hernández et al., 2009) ont calculé un taux s'élevant à 1 ppb/heure par un modèle de boîte avec une chimie simplifiée visant la contribution des radicaux peroxy. Schlager et al. (2009) ont calculés des taux entre 4 et 8 ppb/jour avec le modèle photochimique CiTTYCat utilisant les mesures de NOx et de COV du Falcon allemand D-F20 et du BAe 146 anglais.

Les taux de production d'ozone ont aussi été comparés à ceux obtenus dans d'autres régions du globe. Si ces derniers sont sensibles à la région (latitude, continental ou marin) et à la saison, les taux de production les plus importants sont généralement rencontrés au niveau des tropiques. Thompson et al. (1997) ont estimé une production d'ozone intense à 11,3 km d'altitude au dessus du Brésil durant TRACE-A à 6,5 ppb/jour. Des taux plus bas d'environ 2 ppb/jour ont été observés au-dessus de l'atlantique nord durant SONEX en hiver (Jaeglé et al. 1999). Miyazaki et al. (2002) ont calculé des taux de 0,5 à 4,4 ppb/jour en Asie de l'Est durant le printemps.

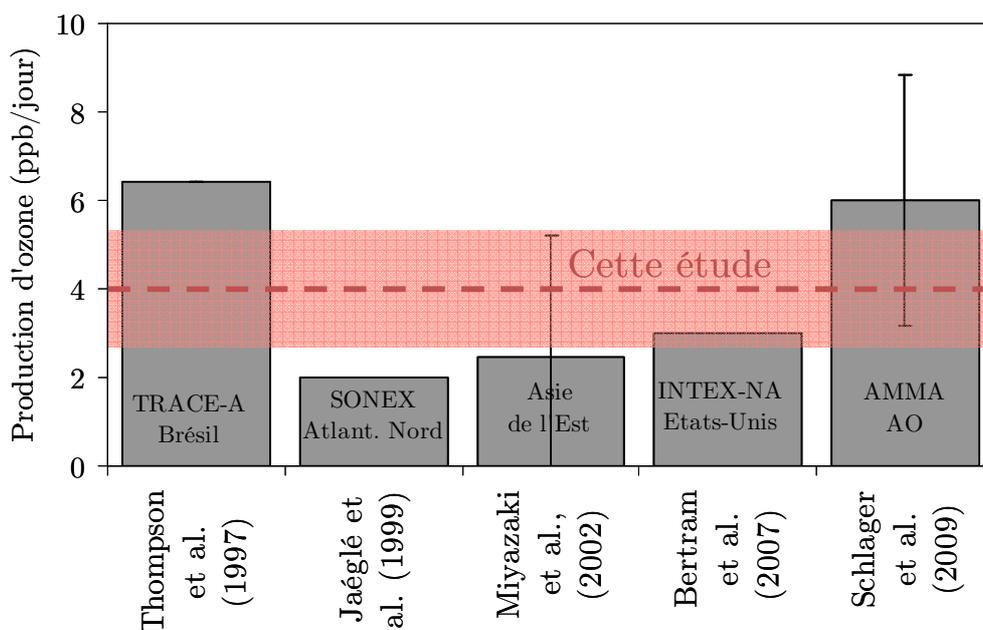


Figure III- 10 : Taux de production d'ozone (ppb/jour) lors de diverses études

4.3.3. Sensibilité de la production d'ozone aux précurseurs

4.3.2.1. Sensibilité aux NOx

Pour évaluer la sensibilité de la production d'ozone aux NOx, nous avons mené des tests de sensibilités en réalisant plusieurs simulations pour différentes charges initiales en NOx (« Sans NOx », « NOx bas », « NOx haut » comparés au cas moyen « Convectif »). La Figure III- 11 reporte l'évolution des concentrations en ozone en fonction du temps pour les quatre cas simulés. Les conditions initiales des 4 simulations sont identiques. Seules les concentrations initiales en NOx varient. Les divergences observées ne sont donc imputables qu'aux NOx.

Les résultats des simulations montrent que l'évolution des concentrations d'ozone est très variable selon les niveaux de NOx disponibles, caractéristique d'un régime « limité en NOx ». Des niveaux de NOx plus élevés entraînent une production d'ozone plus importante, surtout marquée les deux premiers jours.

En absence de NOx (cas « Sans NOx »), le cycle de production d'ozone n'est pas enclenché dû au défaut de NOx, en quantité insuffisante dans le milieu réactionnel. Les concentrations d'ozone restent quasi-constantes tout au long de la simulation. En comparant les cas « Sans NOx » et « convectif », la production nette d'ozone est estimée à 25 % dans la HT en présence de NOx.

Dans le cas « NOx bas », avec une charge initiale en NOx équivalente au niveau de fond, il n'y a pas de bilan net positif d'ozone. En effet, et même 5 jours après le passage du MCS, le niveau en ozone simulé n'atteint jamais le niveau de fond de la HT.

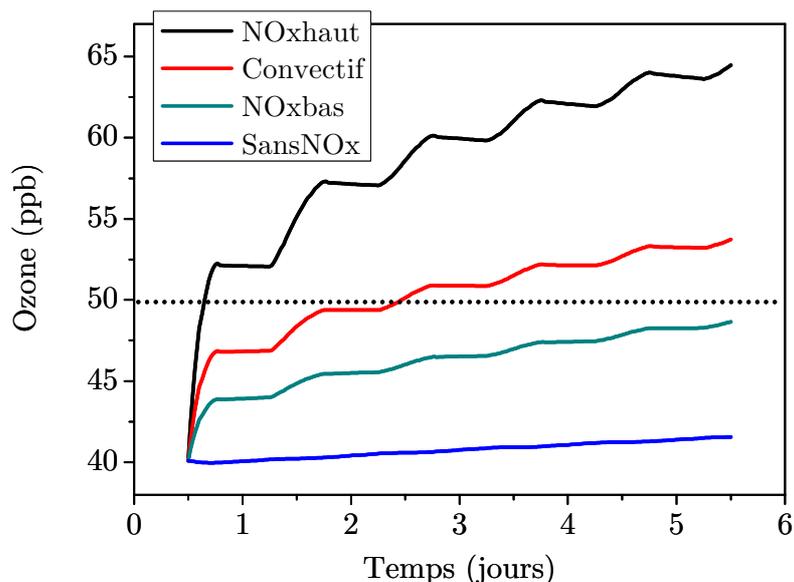


Figure III- 11 : Evolution temporelle des concentrations en ozone simulées en fonction de la charge initiale en NOx

Dans le cas « Haut NOx », avec une charge initiale en NOx deux fois plus élevée que dans le cas « convectif », la production d’ozone est très intense et l’ozone atteint des concentrations proches de 65 ppb après 5 jours de simulation. Les niveaux d’ozone simulé atteignent en moins de un jour le niveau de fond.

Ces simulations confirment l’étroite dépendance de la production d’ozone de la HT tropicale de l’Afrique de l’Ouest aux oxydes d’azote. Nous avons précisé l’évolution temporelle de la spéciation de l’azote simulé pour le cas « convectif ». Ce point fait l’objet du paragraphe suivant.

4.3.2.2. Bilan de l’azote

Les espèces azotées organiques et inorganiques considérées sont : NO, NO₂, NO₃, HNO₃, PAN, N₂O₅, HO₂NO₂, CH₃NO₃. Les évolutions des concentrations de ces composés ont été simulées en fonction du temps pour le cas moyen « convectif » (Figure III- 12).

Le bilan de l’azote effectué montre que l’essentiel de l’azote est présent à l’état de NO, NO₂, de peroxyacétyle nitrate (PAN), d’acide nitrique (HNO₃) et d’acide pernitrique (HO₂NO₂).

Le PAN est un produit de l’oxydation de NO₂ en présence d’acétaldéhyde qui lui-même provient de l’oxydation des hydrocarbures (Madronich et Calvert, 1990). Le puits principal du PAN est sa décomposition thermique (Talukdar et al., 1995). Dans la haute troposphère, son temps de vie s’élève donc à plusieurs mois (Finlayson-Pitts et Pitts, 2000). Il joue alors le rôle de réservoir d’oxydes d’azote réactifs (Moxim et al, 1996). Le résultat de la simulation

montre que le PAN augmente rapidement les 2 premiers jours puis ses concentrations restent constantes, avec une légère tendance à la baisse.

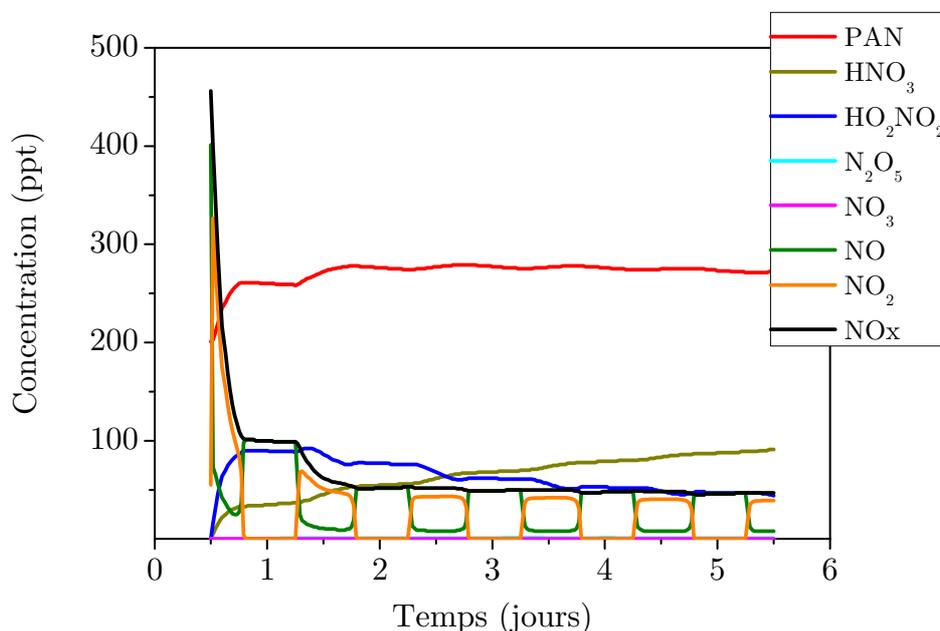


Figure III- 12 : Evolution temporelle des concentrations simulées des espèces azotées dans le cas moyen « convectif »

HNO₃ est formé par réaction de NO₂ avec le radical OH qui est une des réactions de terminaison du cycle de production de l'ozone. Il a un temps de vie plus long que celui des NO_x (plusieurs jours) et constitue donc un réservoir de NO_x. Sur la simulation, il présente une accumulation puisqu'il n'est pas éliminé par dépôt humide, les précipitations ne constituant plus un puits majeur dans la haute troposphère (Tabazadeh et al., 1999).

HO₂NO₂ est formé par combinaison de HO₂ et NO₂. Etant thermiquement instable, il reforme rapidement HO₂ et NO₂. Dû aux conditions plus froides de température dans la haute troposphère, il constitue donc un réservoir de HO₂ et NO₂ (Delmas et al., 2005). Dans la simulation, HO₂NO₂ présente une formation importante les 2 premiers jours puis se dégrade les jours suivants. A la différence du PAN, HO₂NO₂ peut se dégrader par photolyse (Murphy et al., 2004), expliquant la diminution de ses concentrations les jours suivants. Les nitrates formés, organiques (PAN) et inorganiques (HNO₃ et HO₂NO₂), constituent un réservoir d'azote.

4.3.2.3. Sensibilité aux COV

Pour évaluer la sensibilité de la production d'ozone aux COV, nous avons mené des tests de sensibilités pour différentes charges initiales en COV injectées dans la haute troposphère (« f20% », « f40% », « f60% », « f80% » et « f100% ») (Figure III- 13). Les simulations ont

été réalisées pour des conditions initiales identiques. Seules les concentrations initiales en COV varient. Les divergences observées ne sont donc imputables qu'aux COV.

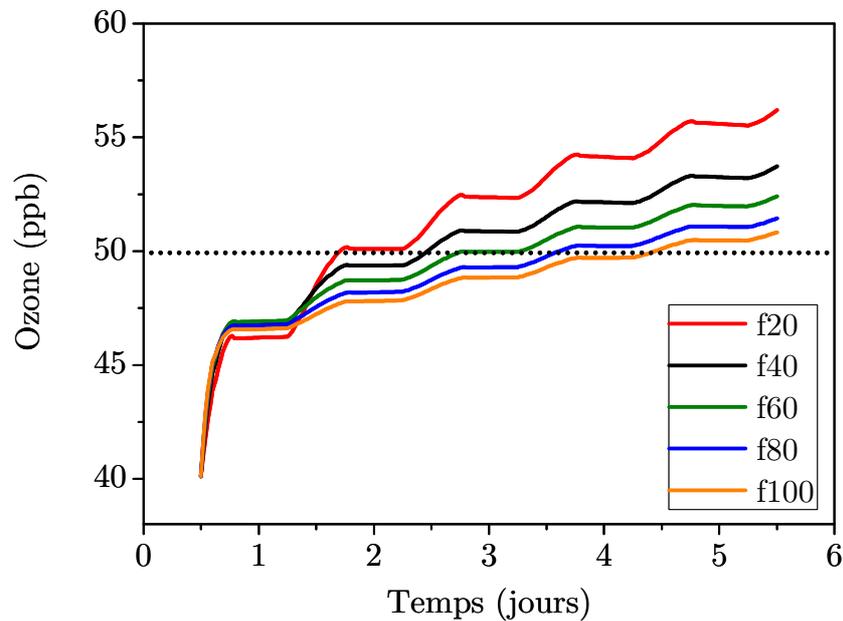
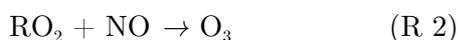


Figure III- 13 : Evolution temporelle des concentrations en ozone simulée en fonction des charges initiales en COV

Les résultats montrent que l'oxydation des COV est responsable d'une augmentation des concentrations en ozone, signe d'une production significative. Mais, cette dernière est beaucoup moins sensible aux variations des charges initiales en COV qu'elle ne l'est pour les NOx (cf. 4.3.2.1). En effet, une variation d'un facteur 5 dans les charges initiales en COV n'entraîne un Δ d'ozone que de seulement 6 ppb au bout de cinq jours.

La production d'ozone est équivalente le 1^{er} jour. Le bilan net d'ozone est positif quelque soit la charge initiale en COV ; seuls diffèrent le temps nécessaire pour atteindre le niveau de fond, variant de 1,5 jours à 4 jours, et les concentrations finales en ozone. Ces dernières dépendent de la quantité initiale de COV dans la boîte convective.

D'après les simulations, des quantités plus importantes de COV conduisent à une production d'ozone plus faible. En effet, les concentrations finales dans les deux cas extrêmes (f20% et f100%) sont de 58 ppb et 52 ppb, respectivement. A première vue, ce résultat peut paraître paradoxal. Dans le cas général, en présence de COV et de NOx en quantités suffisantes, la production d'ozone est opérée essentiellement par les réactions suivantes :



Cependant, quand les concentrations de NO deviennent insuffisantes pour gouverner totalement l'évolution des peroxydes via la réaction (R 2), les réactions de terminaison

(RO_2+HO_2 et RO_2+NOx) deviennent majoritaires et mènent à la formation de nitrates organiques (RONO_2) (cf. Figure I-2 dans la partie I).

Les NOx étant en quantité "limitante" vis à vis de la formation d'ozone, le système chimique et l'évolution de sa composition développent une forte sensibilité aux niveaux de NOx et de PAN disponibles. C'est vrai, en particulier, pour les mécanismes de formation et de destruction des nitrates qui peuvent constituer un réservoir d'azote réactif (Delmas et al., 2005). Afin d'approfondir cette question, nous avons simulé l'évolution temporelle des concentrations en NOx et en PAN pour trois charges initiales en COV (f20%, f40%, f100%) (Figure III- 14).

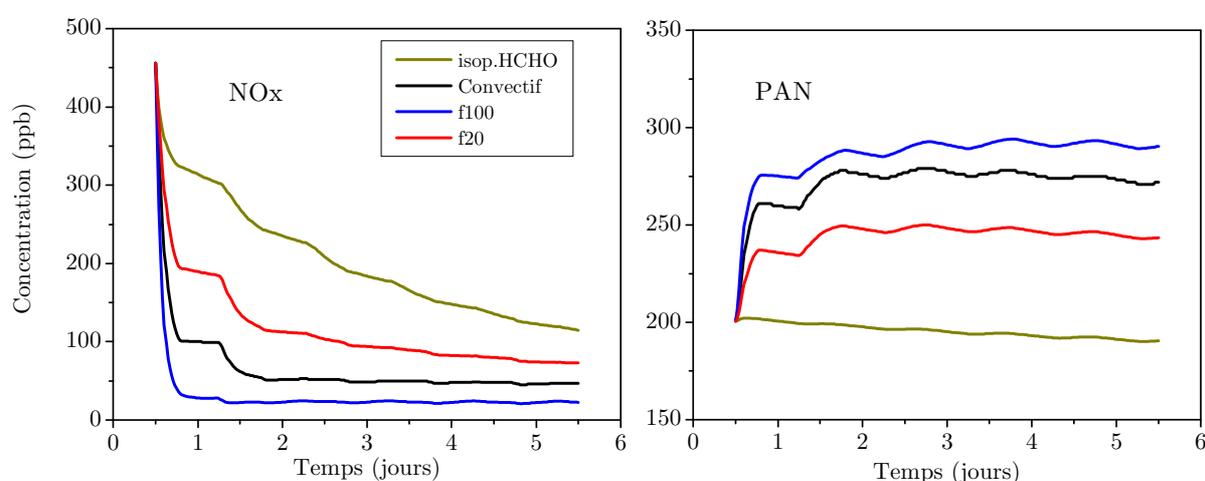


Figure III- 14 : Evolution temporelle des concentrations simulées du PAN et des NOx en fonction des charges initiales en COV

Les simulations montrent que, plus les quantités de COV injectées sont élevées, plus la diminution des concentrations en NOx est rapide et les quantités de PAN formées importantes. Une production plus importante de PAN limite donc les quantités de NOx disponibles. Le régime chimique étant NOx -limité, la production d'ozone diminue.

Les COV apportés par la convection constitueraient donc via la formation de nitrates organiques un réservoir de NOx dans la haute troposphère tropicale de l'Afrique de l'Ouest, d'autant plus important que les charges initiales en COV augmentent. Si la conséquence est une diminution de la production d'ozone, l'azote réactif stocké sous forme de nitrates organiques pourra être potentiellement restitué ultérieurement sous forme de NOx et contribuer à une formation différée d'ozone au cours du transport longue distance des masses d'air (Moxim et al., 1996 ; Finlayson-Pitts et Pitts, 2000).

Il faut noter que dans la haute troposphère les concentrations sont à des niveaux beaucoup plus bas que ceux rencontrés dans la CLA et donc que les mécanismes chimiques sont beaucoup plus sensibles aux disponibilités de chacun des constituants.

4.3.2.4. Sensibilité à l'isoprène et au formaldéhyde

Sur la Figure III- 15, les simulations visent à évaluer la contribution à la production d'ozone des COV et en particulier celle de l'isoprène et du formaldéhyde puisqu'ils contribuent à hauteur de 44 % à la réactivité totale dans la HT comme nous l'avons montré précédemment. Les cas « Sans COV » et « isop.HCHO » sont comparés au cas « Convectif ».

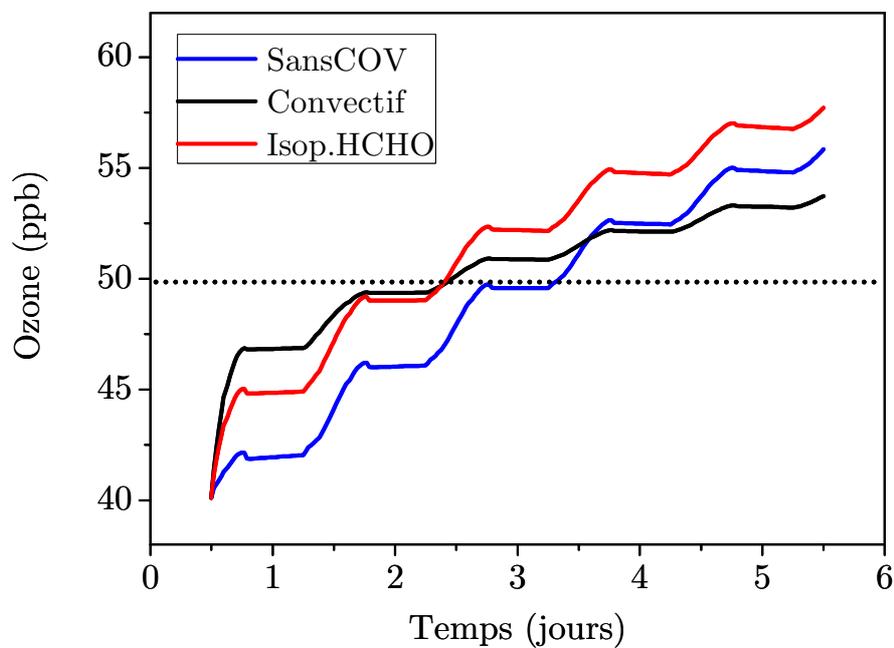


Figure III- 15 : Evolution temporelle des concentrations en ozone simulées en fonction des charges initiales en COV l'ozone en fonction des COV

Les résultats montrent que l'évolution des concentrations en ozone est marquée par une inversion des évolutions mise en évidence par un croisement des courbes des concentrations après quelques jours de simulation.

Lors des premiers jours, la présence de plus de COV dans le cas « convectif » entraîne une production d'ozone plus importante que celle observée dans les autres cas. La contribution de l'isoprène et du formaldéhyde dans la production d'ozone est très significative puisqu'ils apportent jusqu'à 5 ppb de production nette d'ozone dès le premier jour. Les variations des concentrations en ozone le premier jour entre « sans COV », « convectif » et « isop.HCHO » montrent que l'isoprène et du formaldéhyde contribuent à plus de 50 % à la formation d'ozone dans le cas convectif.

Au bout de 2,5 jours de simulation, la production d'ozone dans le cas « isop.HCHO » dépasse celle du cas « convectif ». En effet, la consommation des NOx disponibles est plus rapide dans les cas plus riches en COV (Figure III- 14). Les concentrations en NOx étant à des niveaux plus bas dans le cas « convectif » que dans le cas « isop.HCHO » au bout de

quelques jours, la production d'ozone devient alors moins importante. Cela explique le croisement des courbes observé sur les évolutions des concentrations en ozone.

En absence de COV, la production d'ozone semble être linéaire sur toute la durée de la simulation. Cette allure indique que le rôle essentiel des COV intervient sur la cinétique de production d'ozone les deux premiers jours comme le montre le paragraphe suivant.

4.3.2.4. Sensibilité des taux de production d'ozone aux précurseurs

Nous avons évalué la sensibilité des taux de production d'ozone journaliers et horaires aux précurseurs (NO_x et COV) (Figure III- 16).

i. Taux de production journaliers

Pour tous les cas, les taux de production d'ozone journaliers les plus élevés sont observés le premier jour de la simulation. Puis, les taux varient en fonction des quantités de COV et de NO_x disponibles jusqu'au 3^{ème} jour. Au-delà, le taux de production semble se stabiliser.

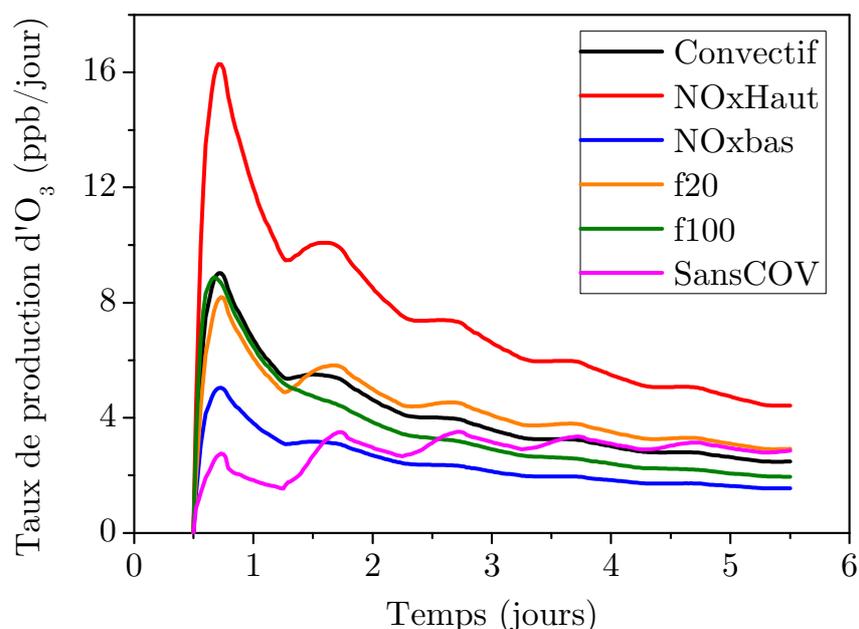


Figure III- 16 : Taux de production d'O₃ pour différentes charges initiales en NO_x et de COV

Comme nous l'avons vu précédemment la production d'ozone est très sensible au NO_x. Elle atteint des taux de production maximaux allant jusqu'à 16 ppb/jour dans le cas où les concentrations en NO_x doublent (cas « NO_x haut») et un taux plus bas de 4 ppb/jour pour des concentrations de NO_x divisées par 2 (cas « NO_x bas»). Ces valeurs sont à comparer au cas convectif qui présente un maximum de 9 ppb/jour.

En comparant les cas « f20% », « f100% » et « sans COV », on déduit que l'apport de COV par la convection accélère le taux de production d'ozone durant les trois premiers jours. En absence de COV, ce taux est constant à raison de 2,5 ppb/jour sur la période simulée. Le

taux de production journalier moyen d'ozone semble peu sensible aux niveaux de COV entre 20% et 100%, l'allure et l'amplitude des courbes « f20% » et « f100% » étant similaires.

ii. Taux de production horaires

En revanche, les COV influencent surtout la cinétique de la production d'ozone horaire comme le montre la Figure III- 17. Cette dernière illustre la relation entre le taux horaire de production d'ozone et les concentrations en NOx en fonction de la charge initiale en NOx. Les courbes présentent une augmentation rapide de la production d'ozone, similaire dans tous les cas, jusqu'à une vitesse maximale horaire de 0,4 ppb/heure. Ceci montre que la vitesse de production d'ozone horaire est seulement gouvernée par les NOx pour des niveaux de NOx > 0,2 ppb. Au-dessous de ce niveau, la vitesse de production d'ozone présente aussi une dépendance aux COV. Cela mène à une diminution de la vitesse de production d'ozone à partir de niveaux seuils en NOx décroissants selon la quantité de COV.

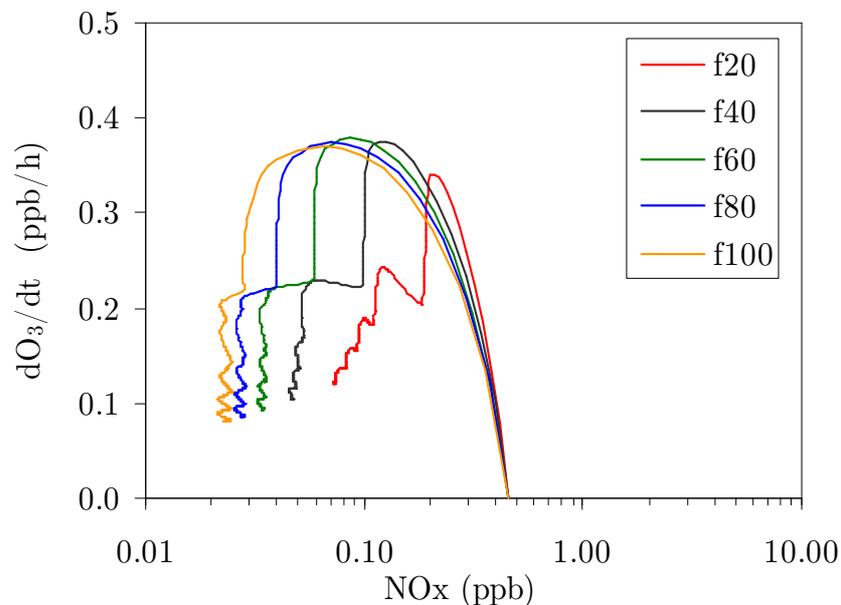


Figure III- 17 : Evolution de la vitesse de production d'ozone horaire en fonction des concentrations en NOx et pour différentes charges initiales en COV

Quelque soit la quantité de COV, le taux maximal horaire est constant d'un cas à l'autre et plafonne à 0,4 ppb/heure. Le taux de production semble être à son niveau maximal sur une gamme de concentration de NOx plus large quand les niveaux de COV disponibles sont plus importants (un ordre de grandeur). Le taux est maintenu à 0,4 ppb/h jusqu'à des niveaux en NOx de 40 ppt pour le niveau le plus élevé en COV et 200 ppt pour le niveau le plus bas en COV. Les concentrations finales en NOx atteintes au bout de 5 jours diffèrent selon les niveaux de COV (0,08 ppb en NOx pour « f100 » et 0,025 ppb pour « f20 »). La différence essentielle est due à une vitesse de dégradation des NOx plus rapide pour des concentrations

en COV disponibles plus importantes comme le montre la pente du coté gauche des courbes. Cela montre que la production d'ozone se fait plus lentement et perdue plus longtemps quand les quantités de COV sont moindres (Figure III- 17).

4.3.4. Production des radicaux OH

Le radical OH est un acteur majeur dans la troposphère initiant la majorité des réactions chimiques et la production d'ozone (cf. Figure I- 2). Nous avons donc jugé intéressant de suivre son évolution dans les différents scénarios simulés.

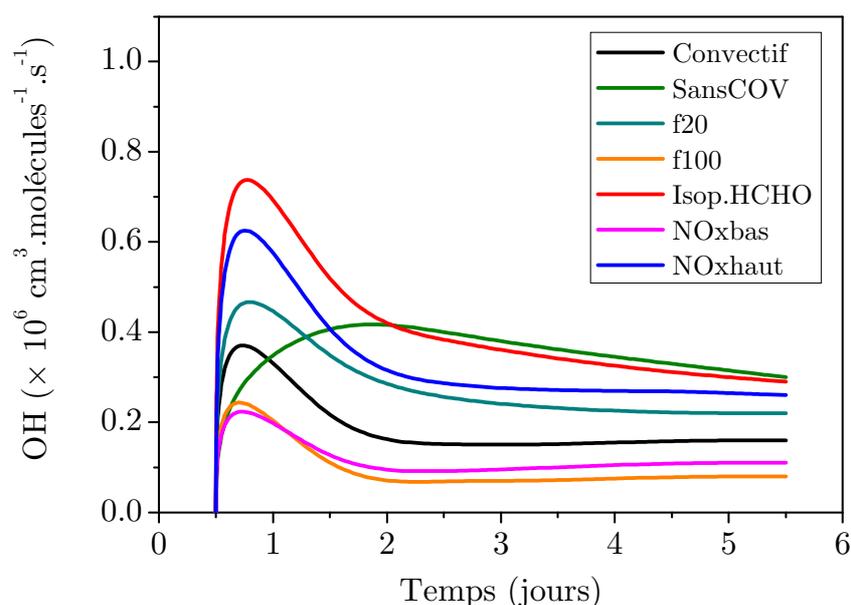


Figure III- 18 : Evolution temporelle diurne des concentrations de OH sous l'influence des COV et des NOx

Sur la Figure III- 18, les évolutions diurnes des concentrations du radical OH simulées en fonction du temps sont reportées. La quantité du radical OH augmente la 1^{ère} journée du fait de l'injection de composés source de OH comme les COV ou l'ozone (sachant qu'on part des concentrations nulles en OH à t=0). Sur les deux premiers jours, les concentrations sont les plus importantes. Les concentrations les plus élevées sont observées pour le cas « isop.HCHO ». Les jours suivants son influence n'est pas significative. Son temps de vie court fait qu'il est consommé dès la première journée. Sur les diverses simulations effectuées, les quantités de OH formées le premier jour sont sensibles aux niveaux de NOx et de COV. Des quantités plus importantes en NOx génèrent indirectement plus de OH tandis que à des niveaux plus élevés en COV, il se produit moins de OH. Le pic de OH observé la première journée pour les différentes simulations est absent dans le cas « Sans COV » ce qui montre le rôle double des COV sur le bilan de OH : ils sont essentiels pour sa formation, tout en étant

un puits considérable. Sur les jours suivants, les concentrations vont se stabiliser avec une tendance à l'accumulation du radical OH après les premiers jours puisque les concentrations en NO_x et COV, ses puits essentiels, diminuent.

4.4. Conclusions

Le modèle de boîte MCM v.3 a été utilisé pour évaluer l'impact de la convection nuageuse profonde sur la production d'ozone et sa sensibilité aux charges initiales en précurseurs gazeux (NO_x et COV). Pour cela, nous avons établi un certain nombre de scénarios basés sur des quantités de NO_x et de COV variables mais représentatives des niveaux susceptibles d'être rencontrés dans la HT de l'Afrique de l'Ouest. Le modèle de boîte 0D a par ailleurs été adapté aux conditions physico-chimiques de la haute troposphère.

Les résultats des simulations montrent que le transport efficace et rapide de composés gazeux précurseurs par la convection conduit à une production significative d'ozone dans la haute troposphère tropicale de l'Afrique de l'Ouest. Si la convection diminue les concentrations en ozone les deux premiers jours, un bilan net d'ozone positif entre 2 et 20 % a été calculé au bout de 5 jours. Le taux de production d'ozone moyen journalier sur 5 jours suivant l'épisode convectif est de 4 ppb/jour. Il est le plus important le premier jour (7,5 ppb/jour) puis diminue les jours suivants. Ces taux sont en accord avec d'autres études.

Si la production d'ozone est très sensible aux NO_x, les COV quant à eux en modifient l'amplitude et l'évolution. Les COV apportés par la convection constituent, d'une part, via la formation de nitrates organiques, un réservoir de NO_x dans la haute troposphère tropicale de l'Afrique de l'Ouest, d'autant plus important que les charges initiales en COV augmentent. Des quantités plus importantes en COV injectées dans la HT mèneraient donc à une production d'ozone moins importante. L'azote réactif stocké sous forme de nitrates organiques pourra être potentiellement restitué ultérieurement sous forme de NO_x et contribuer à une formation différée d'ozone au cours du transport longue distance des masses d'air. Ceci constitue un résultat tout à fait majeur. En effet, l'impact des COV sur la production d'ozone dans la haute troposphère vient à l'encontre des concepts les plus couramment utilisés et qui sont fondés sur des situations « classiques » (urbain, périurbain, rural...). Conformément à nos attentes, la production d'ozone est très sensible à l'isoprène. Avec le formaldéhyde, ils sont responsables de plus de 50 % de la production d'ozone apportée par les COV. D'autre part, les quantités initiales de COV disponibles modifient la cinétique horaire de production d'ozone et sa dépendance aux concentrations en NO_x.

Les résultats des simulations dans l'enclume convective des 4 MCS explorés montrent que la convection nuageuse profonde affecte considérablement la chimie de la HT tropicale de l'Afrique de l'Ouest. La réalité peut évidemment être beaucoup plus complexe. Les mécanismes simples présentés ici permettent cependant de comprendre les déterminants majeurs de la sensibilité de la production d'ozone aux NO_x et aux COV dans la grande diversité des situations que l'on peut rencontrer en Afrique de l'Ouest tropicale.

Conclusions et perspectives

L'objectif principal de ce travail a été de caractériser et d'évaluer l'impact de la convection nuageuse profonde sur la chimie photooxydante de la haute troposphère tropicale en Afrique de l'Ouest, en particulier pour les COV. En effet, les systèmes convectifs de méso-échelle (MCS), très fréquents en saison de mousson, sont un des facteurs clé gouvernant la chimie dans les régions tropicales. Cependant, leur implication est encore mal établie, notamment sur la production d'ozone, et représentée de manière peu satisfaisante dans les modèles de chimie-transport. Afin de palier ces incertitudes, le programme de recherche multidisciplinaire AMMA (Analyse Multidisciplinaire de la Mousson Africaine) a été mis en place, dans le but plus large d'améliorer les connaissances et la compréhension de la mousson, de sa variabilité et de ses impacts en l'Afrique de l'Ouest. Les observations sur la région étant jusque là rares, AMMA a permis la constitution d'une base de données conséquente pour cette région du globe.

Un important parc instrumental a été mis en œuvre sur plusieurs campagnes de mesure. Durant la campagne de mesures intensive de l'été 2006 (SOP 2a2). Les deux avions de recherche français, l'ATR-42 et le F-F20, ont été déployés pour caractériser la composition chimique de la troposphère, depuis la surface jusqu'à la haute troposphère. Ce travail de thèse, qui s'inscrit dans le cadre de ce programme, s'appuie sur les observations physico-chimiques conduites par les deux avions de recherche français durant la SOP 2a2. L'approche a consisté en (i) la mise au point d'une nouvelle instrumentation de mesure des COV (AMOVOC), venant compléter le dispositif instrumental existant des moyens aéroportés, (ii) la mise en place d'outils diagnostiques de traitement des données, pour les COV en particulier et (iii) de la modélisation photochimique 0D pour évaluer la production d'ozone consécutive aux épisodes convectifs.

(i) La nouvelle instrumentation développée consiste en un préleveur AMOVOC embarqué (Airborne Measurement of Volatile Organic Compounds), couplé à divers systèmes analytiques chromatographiques au laboratoire (GC-MS et HPLC). Elle permet, d'une part, le prélèvement sur cartouches d'adsorbants de 15 HCNM regroupant des alcanes, des alcènes et des aromatiques, contenant entre 5 et 9 atomes de carbone, avec un pas de temps de 10 minutes. Associé à un système de thermodésorption/GC-MS, la méthode mise au point présente une limite de détection inférieure à 10 ppt et une précision de 14 %. D'autre part, elle permet la mesure du formaldéhyde prélevé sur support liquide et sa détection avec une limite de détection de 25 ppt en HPLC-UV.

A l'issu de ce travail, nous disposons d'un système opérationnel, performant et fiable, dont la conception répond à toutes les contraintes aéronautiques.

Durant la SOP 2a2, AMOVOC, disponible en trois exemplaires, a été déployé sur les deux avions de recherche français et a donc permis de couvrir toute la colonne troposphérique, depuis la surface jusqu'à 12 km d'altitude. Deux cents échantillons de COV ont été collectés et analysés. Ces observations contribuent à la constitution d'une base de données chimique conséquente et unique pour l'Afrique de l'Ouest.

(ii) L'analyse descriptive de la distribution horizontale et verticale de traceurs physico-chimiques (ozone, CO et humidité relative) et des HCNM a permis dans un premier temps de caractériser physico-chimiquement la troposphère de l'Afrique de l'Ouest (0-12 km). Cette distribution est fortement influencée par les émissions de surface, le transport à longue distance des masses d'air et la redistribution verticale des émissions par les systèmes convectifs de méso-échelle. Dans la couche limite de surface, la distribution présente une grande variabilité dans la composition chimique atmosphérique corrélée au gradient de surface, depuis la région sahélienne, au Nord, jusqu'à la forêt tropicale, au Sud. Les composés biogéniques (isoprène en particulier) montrent une abondance remarquable au-dessus de la forêt. Les composés anthropiques quant à eux ne sont présents en quantités significatives qu'à proximité des sites urbains : Niamey au Niger et Cotonou au Bénin.

(ii) Dans un deuxième temps, divers outils diagnostiques de traitement des données appliqués aux observations de HCNM (profils de concentrations, indicateurs de convection, rapports de concentrations, « horloge » photochimique, réactivité des masses d'air, fraction de CLA injectée dans la haute troposphère, temps de transport vertical) ont été mis en place pour caractériser la convection nuageuse profonde sur la chimie de la haute troposphère. Les concentrations en HCNM dans la haute troposphère sont contrôlées par deux facteurs principaux : la photochimie et le transport convectif. Il apparaît que la convection nuageuse profonde assure, d'une part, un transport rapide des espèces même les plus réactives comme l'isoprène. Le temps de transport vertical au sein des systèmes convectifs a été évalué à 25 ± 10 minutes. La convection nuageuse profonde assure, d'autre part, un transport efficace de ces mêmes espèces : la fraction des masses d'air de la couche limite retrouvée dans l'enclume du MCS est estimée à 40 ± 15 %. Les concentrations en HCNM mesurées dans la haute troposphère sont jusqu'à deux fois plus élevées dans les masses d'air affectées par la convection. En conséquence, la réactivité totale des masses d'air vis-à-vis du radical OH dans la haute troposphère double dans des conditions convectives ($R_{OH}=0,95 \text{ s}^{-1}$) comparativement aux conditions non perturbées par la convection ($R_{OH}=0,52 \text{ s}^{-1}$). Elle atteint et peut même dépasser la réactivité observée dans la basse troposphère ($R_{OH}=0,82 \text{ s}^{-1}$) (ce dépassement est vraisemblablement dû à une dilution moins importante dans la HT que dans la CLA).

Ces résultats attestent de la performance de la méthodologie mise en place et de la complémentarité des outils utilisant les observations de HCNM pour caractériser l'impact de la convection.

(iii) Dans un troisième temps, une approche par modélisation, utilisant un modèle de boîte 0D, a permis d'établir l'impact de la convection nuageuse profonde sur la chimie photooxydante dans la haute troposphère et, en particulier, sur le bilan de l'ozone et sa sensibilité à ses précurseurs : NO_x et COV. Les résultats des simulations montrent que la convection conduit à une production nette d'ozone dans la haute troposphère. L'effet de cette production ne devient significatif qu'au bout de 2,5 jours où les niveaux d'ozone dans les masses d'air convectives dépassent les niveaux d'ozone de fond (+10 %). La vitesse de production d'ozone varie avec le temps. Elle est plus importante le premier jour (7,5 ppb/jour) puis diminue les jours suivants (2,5 ppb/jour après le 3^{ème} jour). Si la production d'ozone est très sensible aux NO_x, les COV quant à eux en modifient l'amplitude et l'évolution. L'isoprène et le formaldéhyde sont responsables à eux seuls de plus de 50 % de la production d'ozone en plus apportée par les COV. Contrairement à nos attentes, les COV apportés par la convection constituent, d'une part, via la formation de nitrates organiques, un réservoir de NO_x dans la haute troposphère tropicale de l'Afrique de l'Ouest, d'autant plus important que les charges initiales en COV augmentent. Des quantités plus importantes en COV injectées dans la HT mènent donc à une production d'ozone moins importante. L'azote réactif stocké sous forme de nitrates organiques pourra être potentiellement restitué ultérieurement sous forme de NO_x et contribuer à une formation différée d'ozone au cours du transport longue distance des masses d'air. Ceci constitue un résultat tout à fait majeur. En effet, l'impact des COV sur la production d'ozone dans la haute troposphère vient à l'encontre des concepts les plus couramment utilisés. D'autre part, les quantités initiales de COV disponibles modifient la cinétique de production horaire d'ozone et sa dépendance aux concentrations en NO_x.

Sur la base d'une approche couplant observations in situ, traitement des données et modélisation 0D, les résultats de ce travail contribuent à une meilleure compréhension des processus complexes de chimie-transport gouvernant la chimie photooxydante en Afrique de l'Ouest en permettant une meilleure caractérisation et évaluation de l'impact du transport convectif en saison de mousson. Ils permettent de réduire les incertitudes sur la réactivité atmosphérique et la capacité oxydante atmosphérique en Afrique de l'Ouest en montrant, pour la première fois, que l'impact des COV sur la production d'ozone dans la haute troposphère vient à l'encontre des concepts les plus couramment utilisés et qui sont fondés

sur des situations « classiques ». Cette ébauche mériterait une exploration plus approfondie. Ces résultats apportent par ailleurs des éléments de contrainte supplémentaires pour paramétrer les modèles et en améliorer les prédictions dans cette région du globe.

Plusieurs pistes peuvent être proposées afin d'entreprendre des travaux de recherches futurs :

- o Du point de vue instrumental, d'une part, le couplage de AMOVOC avec une instrumentation assurant une mesure en continu à une fréquence plus rapide comme le PTR-MS permettrait des mesures complémentaires et un meilleur suivi des concentrations et des gradients de COV dans l'enclume convective pour certains COV traceurs. D'autre part, la gamme des COV visés n'est pas exhaustive et l'élargissement des composés ciblés et notamment la mesure de la fraction légère (C2-C4) ou encore des COV secondaires (oxygénés, carbonylés...) doivent être réalisés, en adaptant la nature des adsorbants carbonés. Cela ajouterait à la liste des composés mesurés des traceurs utiles comme l'éthane (C₂H₆) ou l'acétonitrile, traceur stable des feux de biomasse avec un temps de vie de plusieurs semaines. Aussi, les résultats de modélisation rappellent l'importance des nitrates organiques dans les processus chimiques et leur implication dans la production différée d'ozone. Il est important d'assurer leur mesure durant les campagnes d'observations en rapport avec la chimie photooxydante.
- o Du point de vue de la stratégie expérimentale, dans le cadre de campagnes de mesures aéropoortées, les mesures simultanées de COV, NO_x, CO, ozone mais aussi nitrates organiques (PAN) dans l'enclume active des MCS mais aussi dans l'enclume résiduelle, plusieurs jours après le passage du MCS, doit être menée systématiquement afin de valider les sorties des modèles et l'hypothèse du transport d'azote réactif par les espèces réservoirs. Durant AMMA, l'association de plusieurs plateformes aéropoortées a permis d'explorer des enclumes actives (F-Falcon 20) ou plus âgées (D-Falcon 20) mais le dispositif instrumental différait d'une plateforme à l'autre (absence de COV sur le D-F20). Le couplage de ces données s'est avéré délicat surtout pour des structures aussi complexes que les MCS qui peuvent être différentes de par leur intensité, propriétés, compositions et caractéristiques.
- o Du point de vue de la modélisation, l'étude de la sensibilité de la production d'ozone aux COV pourrait être approfondie. En effet, seuls 15 composés (HCNM de C5 à C9) ont été bien identifiés et considérés sur la base des observations. Il est attendu que l'élargissement à une plus large gamme de COV, notamment oxygénés, généralement abondants dans ces régions du globe et plus réactifs, modifient la contribution de la fraction organique gazeuse à la production d'ozone.

Références bibliographiques

- Afonso, M., et Fétéké, F., "Réalisation et optimisation d'un système de conditionnement de cartouches d'adsorbants." Rapport de stage - Licence Science de la matière: Université Paris 12.2006
- Aghedo, A. M., Schultz, M. G., et Rast, S., The influence of African air pollution on regional and global tropospheric ozone, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 1193-1212, 2007.
- Ancellet, G., Leclair de Bellevue, J., Mari, C., Nedelec, P., Kukui, A., Borbon, A., et Perros, P., Effects of regional-scale and convective transports on tropospheric ozone chemistry revealed by aircraft observations during the wet season of the AMMA campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 383-411, 2009.
- Ancellet, G., Mari, C., Leclair de Bellevue, J., Nedelec, P., Perros, P., et al., "Ozone and precursor distributions in the plumes of West African cities." IGAC 10th International Conference. Annecy, France.2008
- Andreae, M. O., Browell, E. V., Garstang, M., Gregory, G. L., Harriss, R. C., et al., Biomass-Burning Emissions and Associated Haze Layers over Amazonia, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 93, 1509-1527, 1988.
- Andreae, M. O., et Merlet, P., Emission of trace gases and aerosols from biomass burning, *Global Biogeochemical Cycles*, 15, 955-966, 2001.
- Andrés-Hernández, M. D., Kartal, D., Reichert, L., Burrows, J. P., Meyer Arnek, J., et al., Peroxy radical observations over West Africa during AMMA 2006: photochemical activity in the outflow of convective systems, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3681-3695, 2009.
- Apel, E. C., Calvert, J. G., Gilpin, T. M., Fehsenfeld, F., et Lonneman, W. A., Nonmethane Hydrocarbon Intercomparison Experiment (NOMHICE): Task 4, ambient air, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108, 2003.
- Atkinson, R., Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmospheric Environment*, 34, 2063-2101, 2000.
- Atkinson, R., et Arey, J., Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, *Chemical Reviews*, 103, 4605-4638, 2003.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., et al., Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3625-4055, 2006.
- Aumont, B., Szopa, S., et Madronich, S., Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2497-2517, 2005.
- Badjagbo, K., Moore, S., et Sauve, S., Real-time continuous monitoring methods for airborne VOCs, *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 26, 931-940, 2007.
- Baehr, J., Schlager, H., Ziereis, H., Stock, P., van Velthoven, P., et al., Aircraft observations of NO, NO_y, CO, and O-3 in the upper troposphere from 60 degrees N to 60 degrees S - Interhemispheric differences at midlatitudes, *Geophysical Research Letters*, 30, 2003.
- Barret, B., Ricaud, P., Mari, C., Attie, J. L., Boussez, N., et al., Transport pathways of CO in the African upper troposphere during the monsoon season: a study based upon the assimilation of spaceborne observations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 3231-3246, 2008.
- Bechara, J., Borbon, A., Jambert, C., Colomb, A., et Perros, P. E., Evidence of the impact of deep convection on reactive Volatile Organic Compounds in the upper tropical troposphere during the AMMA experiment in West Africa, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 20309-20346, 2009.
- Bechara, J., Borbon, A., Jambert, C., et Perros, P. E., New off-line aircraft instrumentation for non-methane hydrocarbon measurements, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 392, 865-876, 2008.
- Bertram, T. H., Perring, A. E., Wooldridge, P. J., Crouse, J. D., Kwan, A. J., et al., Direct measurements of the convective recycling of the upper troposphere, *Science*, 315, 816-820, 2007.
- Blake, N. J., Blake, D. R., Sive, B. C., Chen, T. Y., Rowland, F. S., et al., Biomass burning emissions and vertical distribution of atmospheric methyl halides and other reduced carbon gases in the South Atlantic region, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 101, 24151-24164, 1996.
- Blake, N. J., Blake, D. R., Wingenter, O. W., Sive, B. C., Kang, C. H., et al., Aircraft measurements of the latitudinal, vertical, and seasonal variations of NMHCs, methyl nitrate, methyl halides, and DMS during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1), *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104, 21803-21817, 1999.
- Boissard, C., Bonsang, B., Kanakidou, M., et Lambert, G., TROPOZ II: Global distributions and budgets of methane and light hydrocarbons, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 25, 115-148, 1996.

- Bonsang, B., et Boissard, C., "Global distribution of reactive hydrocarbons in the atmosphere." In A. Press (ed.), *Reactive hydrocarbons in the atmosphere*. San Diego, California.1999
- Brenninkmeijer, C. A. M., Crutzen, P., Boumard, F., Dauer, T., Dix, B., et al., Civil Aircraft for the regular investigation of the atmosphere based on an instrumented container: The new CARIBIC system, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 4953-4976, 2007.
- Camredon, M., et Aumont, B., Modélisation de l'ozone et des photooxydants troposphériques. I. L'ozone troposphérique : production/consommation et régimes chimiques, *Pollution Atmosphérique*, 193, 2007.
- Clement, M., Arzel, S., Le Bot, B., Seux, R., et Millet, M., Adsorption/thermal desorption-GC/MS for the analysis of pesticides in the atmosphere, *Chemosphere*, 40, 49-56, 2000.
- Clemittshaw, K. C., A review of instrumentation and measurement techniques for ground-based and airborne field studies of gas-phase tropospheric chemistry, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34, 1-108, 2004.
- Collins, W. J., Stevenson, D. S., Johnson, C. E., et Derwent, R. G., Role of convection in determining the budget of odd hydrogen in the upper troposphere, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104, 26927-26941, 1999.
- Colman, J. J., Swanson, A. L., Meinardi, S., Sive, B. C., Blake, D. R., et Rowland, F. S., Description of the analysis of a wide range of volatile organic compounds in whole air samples collected during PEM-Tropics A and B, *Analytical Chemistry*, 73, 3723-3731, 2001.
- Colomb, A., Williams, J., Crowley, J., Gros, V., Hofmann, R., et al., Airborne measurements of trace organic species in the upper troposphere over Europe: the impact of deep convection, *Environmental Chemistry*, 3, 244-259, 2006.
- Crawford, J., Davis, D., Olson, J., Chen, G., Liu, S., et al., Assessment of upper tropospheric HOx sources over the tropical Pacific based on NASA GTE/PEM data: Net effect on HOx and other photochemical parameters, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104, 16255-16273, 1999.
- Crutzen, P. J., My life with O₃, NO_x, and other YZO(x) compounds (Nobel lecture), *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 35, 1758-1777, 1996.
- Crutzen, P. J., et Andreae, M. O., Biomass Burning in the Tropics - Impact on Atmospheric Chemistry and Biogeochemical Cycles, *Science*, 250, 1669-1678, 1990.
- Crutzen, P. J., Lawrence, M. G., et Poschl, U., On the background photochemistry of tropospheric ozone, *Tellus Series a-Dynamic Meteorology and Oceanography*, 51, 123-146, 1999.
- Crutzen, P. J., Williams, J., Poschl, U., Hoor, P., Fischer, H., et al., High spatial and temporal resolution measurements of primary organics and their oxidation products over the tropical forests of Surinam, *Atmospheric Environment*, 34, 1161-1165, 2000.
- Crutzen, P. J., et Zimmermann, P. H., The Changing Photochemistry of the Troposphere, *Tellus Series a-Dynamic Meteorology and Oceanography*, 43, 136-151, 1991.
- De Gouw, J., et Warneke, C., Measurements of volatile organic compounds in the earths atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry, *Mass Spectrometry Reviews*, 26, 223-257, 2007.
- Delmas, R., Mégie, G., et Peuch, V. H., *Physique et chimie de l'atmosphère*.2005
- Delmas, R. A., Druilhet, A., Cros, B., Durand, P., Delon, C., et al., Experiment for Regional Sources and Sinks of Oxidants (EXPRESSO): An overview, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104, 30609-30624, 1999.
- Delon, C., Reeves, C. E., Stewart, D. J., Serca, D., Dupont, R., et al., Biogenic nitrogen oxide emissions from soils - impact on NO_x and ozone over West Africa during AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Experiment): modelling study, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 2351-2363, 2008.
- Derwent, R. G., Simmonds, P. G., Seuring, S., et Dimmer, C., Observation and interpretation of the seasonal cycles in the surface concentrations of ozone and carbon monoxide at Mace Head, Ireland from 1990 to 1994, *Atmospheric Environment*, 32, 145-157, 1998.
- Dickerson, R. R., Huffman, G. J., Luke, W. T., Nunnermacker, L. J., Pickering, K. E., et al., Thunderstorms - an Important Mechanism in the Transport of Air-Pollutants, *Science*, 235, 460-464, 1987.
- Doherty, R. M., Stevenson, D. S., Collins, W. J., et Sanderson, M. G., Influence of convective transport on tropospheric ozone and its precursors in a chemistry-climate model, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 3205-3218, 2005.
- Dommen, J., Prevot, A. S. H., Polo, I., Neining, B., et Baumle, M., Airborne NMHC measurements under various pollution conditions, *International Journal of Vehicle Design*, 27, 217-227, 2001.

- Eerdeken, G., Ganzeveld, L., de Arellano, J. V. G., Klupfel, T., Sinha, V., et al., Flux estimates of isoprene, methanol and acetone from airborne PTR-MS measurements over the tropical rainforest during the GABRIEL 2005 campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 4207-4227, 2009.
- Ehhalt, D. H., Rudolph, J., Meixner, F., et Schmidt, U., Measurements of Selected C2-C5 Hydrocarbons in the Background Troposphere - Vertical and Latitudinal Variations, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 3, 29-52, 1985.
- Ellis, W. G., Thompson, A. M., Kondragunta, S., Pickering, K. E., Stenchikov, G., Dickerson, R. R., et Tao, W. K., Potential ozone production following convective transport based on future emission scenarios, *Atmospheric Environment*, 30, 667-672, 1996.
- Eskes, H. J., van Velthoven, P. F. J., et Kelder, H. M., Global ozone forecasting based on ERS-2 GOME observations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2, 271-278, 2002.
- Evans, W. F. J., et Puckrin, E., An Observation of the Greenhouse Radiation-Associated with Carbon-Monoxide, *Geophysical Research Letters*, 22, 925-928, 1995.
- Fairhead, J., et Leach, M., Reconsidering the extent of deforestation in twentieth century West Africa, *Unasylva*, 1998.
- Finlayson-Pitts, B. J., et Pitts, J. N., *Chemistry of the upper and lower atmosphere*.2000
- Fischer, H., de Reus, M., Traub, M., Williams, J., Lelieveld, J., et al., Deep convective injection of boundary layer air into the lowermost stratosphere at midlatitudes, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 739-745, 2003.
- Fishman, J., Hoell, J. M., Bendura, R. D., McNeil, R. J., et Kirchhoff, V., NASA GTE TRACE A experiment (September October 1992): Overview, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 101, 23865-23879, 1996.
- Fishman, J., Watson, C. E., Larsen, J. C., et Logan, J. A., Distribution of Tropospheric Ozone Determined from Satellite Data, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 95, 3599-3617, 1990.
- Fishman, J., Wozniak, A. E., et Creilson, J. K., Global distribution of tropospheric ozone from satellite measurements using the empirically corrected tropospheric ozone residual technique: Identification of the regional aspects of air pollution, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 893-907, 2003.
- Folkens, I., Braun, C., Thompson, A. M., et Witte, J., Tropical ozone as an indicator of deep convection, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107, 2002.
- Folkens, I., Wennberg, P. O., Hanisco, T. F., Anderson, J. G., et Salawitch, R. J., OH, HO₂, and NO in two biomass burning plumes: Sources of HO_x and implications for ozone production, *Geophysical Research Letters*, 24, 3185-3188, 1997.
- Folland, C. K., Palmer, T. N., et Parker, D. E., Sahel rainfall and worldwide sea temperatures, 1901-85, 320, 602-607, 1986.
- Fontan, J., Druilhet, A., Benech, B., Lyra, R., et Cros, B., The Decafe Experiments - Overview and Meteorology, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 97, 6123-6136, 1992.
- Forster, C., Wandinger, U., Wotawa, G., James, P., Mattis, I., et al., Transport of boreal forest fire emissions from Canada to Europe, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 106, 22887-22906, 2001.
- Fuelberg, H. E., Newell, R. E., Longmore, S. P., Zhu, Y., Westberg, D. J., et al., A meteorological overview of the Pacific Exploratory Mission (PEM) Tropics period, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104, 5585-5622, 1999.
- Galbally, I. E., et Roy, C. R., Destruction of ozone at the earth's surface, *The Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 106, 599 - 620, 2007.
- Ghauch, A., et Baussand, P., "Le MMSS (Multiple Manual Sampling System)".2001
- Ginoux, P., Chin, M., Tegen, I., Prospero, J. M., Holben, B., Dubovik, O., et Lin, S. J., Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 106, 20255-20273, 2001.
- Goldan, P. D., Parrish, D. D., Kuster, W. C., Trainer, M., McKeen, S. A., et al., Airborne measurements of isoprene, CO, and anthropogenic hydrocarbons and their implications, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 105, 9091-9105, 2000.
- Granier, C., Pétron, G., Müller, J.-F., et Brasseur, G., The impact of natural and anthropogenic hydrocarbons on the tropospheric budget of carbon monoxide, *Atmospheric Environment*, 34, 5255-5270, 2000.
- Greenberg, J. P., et Zimmerman, P. R., Nonmethane Hydrocarbons in Remote Tropical, Continental, and Marine Atmospheres, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 89, 4767-4778, 1984.

- Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., et al., A Global-Model of Natural Volatile Organic-Compound Emissions, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 100, 8873-8892, 1995.
- Hallama, R. A., Rosenberg, E., et Grasserbauer, M., Development and application of a thermal desorption method for the analysis of polar volatile organic compounds in workplace air, *Journal of Chromatography A*, 809, 47-63, 1998.
- Hao, W. M., Ward, D. E., Olbu, G., et Baker, S. P., Emissions of CO₂, CO, and hydrocarbons from fires in diverse African savanna ecosystems, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 101, 23577-23584, 1996.
- Hauf, T., Schulte, P., Alheit, R., et Schlager, H., Rapid vertical trace gas transport by an isolated midlatitude thunderstorm, *J. Geophys. Res.*, 100, 1995.
- Hauglustaine, D. A., Brasseur, G. P., Walters, S., Rasch, P. J., Muller, J. F., Emmons, L. K., et Carroll, C. A., MOZART, a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers 2. Model results and evaluation, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 103, 28291-28335, 1998.
- Helas, G., Andreae, M. O., Schebeske, G., et Lecanut, P., Safari-94 - a Preliminary View of Results, *South African Journal of Science*, 91, 360-362, 1995.
- Hewitt, C. N., *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere*. San Diego, California.1999
- Houze, R. A., Mesoscale convective systems, *Reviews of Geophysics*, 42, 2004.
- Huntrieser, H., Schlager, H., Roiger, A., Lichtenstern, M., Schumann, U., et al., Lightning-produced NO_x over Brazil during TROCCINOX: airborne measurements in tropical and subtropical thunderstorms and the importance of mesoscale convective systems, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2987-3013, 2007.
- Jacob, La métrologie des Composés Organiques Volatils (COV): méthodes et difficultés, *Analisis Magazine*, 9, 1998.
- Jacob, D. J., et al., Origin of ozone and NO_x in the tropical troposphere: A photochemical analysis of aircraft observations over the South Atlantic basin, *J. Geophys. Res.*, 101, 235-250, 1996.
- Jacobson, M. C., Hansson, H. C., Noone, K. J., et Charlson, R. J., Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science, *Reviews of Geophysics*, 38, 267-294, 2000.
- Jaeglé, L., Jacob, D. J., Brune, W. H., et Wennberg, P. O., Chemistry of HO_x radicals in the upper troposphere, *Atmospheric Environment*, 35, 469-489, 2001.
- Jenkin, M. E., Saunders, S. M., Wagner, V., et Pilling, M. J., Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 181-193, 2003.
- Jenkins, G. S., Mohr, K., Morris, V. R., et Arino, O., The role of convective processes over the Zaire-Congo Basin to the southern hemispheric ozone maximum, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 102, 18963-18980, 1997.
- Jenkins, G. S., et Ryu, J. H., Space-borne observations link the tropical atlantic ozone maximum and paradox to lightning, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 361-375, 2004.
- Jonquieres, I., et Marengo, A., Redistribution by deep convection and long-range transport of CO and CH₄ emissions from the Amazon basin, as observed by the airborne campaign TROPOZ II during the wet season, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 103, 19075-19091, 1998.
- Jonquieres, I., Marengo, A., Maalej, A., et Rohrer, F., Study of ozone formation and transatlantic transport from biomass burning emissions over West Africa during the airborne Tropospheric Ozone Campaigns TROPOZ I and TROPOZ II, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 103, 19059-19073, 1998.
- Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., et Tsigaridis, K., Global Modelling of Secondary Organic Aerosol (Soa) Formation: Knowledge and Challenges, *Simulation and Assessment of Chemical Processes in a Multiphase Environment*, 149-165, 2008.
- Karl, T. G., Christian, T. J., Yokelson, R. J., Artaxo, P., Hao, W. M., et Guenther, A., The Tropical Forest and Fire Emissions Experiment: method evaluation of volatile organic compound emissions measured by PTR-MS, FTIR, and GC from tropical biomass burning, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5883-5897, 2007.
- Kelly, T. J., et Holdren, M. W., Applicability of Canisters for Sample Storage in the Determination of Hazardous Air-Pollutants, *Atmospheric Environment*, 29, 2595-2608, 1995.
- Kesselmeier, J., Kuhn, U., Wolf, A., Andreae, M. O., Ciccioli, P., et al., Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia, *Atmospheric Environment*, 34, 4063-4072, 2000.

- Khalil, M. A. K., et Rasmussen, R. A., The Global Cycle of Carbon-Monoxide - Trends and Mass Balance, *Chemosphere*, 20, 227-242, 1990.
- Kley, D., Crutzen, P. J., Smit, H. G. J., Vomel, H., Oltmans, S. J., Grassl, H., et Ramanathan, V., Observations of near-zero ozone concentrations over the convective Pacific: Effects on air chemistry, *Science*, 274, 230-233, 1996.
- Kuhn, U., Dindorf, T., Ammann, C., Rottenberger, S., Guyon, P., et al., Design and field application of an automated cartridge sampler for VOC concentration and flux measurements, *J. Environ. Monit.*, 7, 568 - 576, 2005.
- Kumar, A., et Viden, I., Volatile organic compounds: Sampling methods and their worldwide profile in ambient air, *Environmental Monitoring and Assessment*, 131, 301-321, 2007.
- Kuntasal, O. O., Karman, D., Wang, D., Tuncel, S. G., et Tuncel, G., Determination of volatile organic compounds in different microenvironments by multibed adsorption and short-path thermal desorption followed by gas chromatographic-mass spectrometric analysis, *Journal of Chromatography A*, 1099, 43-54, 2005.
- Lacaux, J. P., Brustet, J. M., Delmas, R., Menaut, J. C., Abbadie, L., et al., Biomass Burning in the Tropical Savannas of Ivory-Coast - an Overview of the Field Experiment Fire of Savannas (Fos/Decafe-91), *Journal of Atmospheric Chemistry*, 22, 195-216, 1995.
- Lafore, J. P., et Moncrieff, M. W., A Numerical Investigation of the Organization and Interaction of the Convective and Stratiform Regions of Tropical Squall Lines, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 46, 521-544, 1989.
- Laing, A. G., et Fritsch, J. M., Mesoscale Convective Complexes in Africa, *Monthly Weather Review*, 121, 2254-2263, 1993.
- Lamarque, J. F., Hess, P., Emmons, L., Buja, L., Washington, W., et Granier, C., Tropospheric ozone evolution between 1890 and 1990, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 110, 2005.
- Laurent, B., Marticorena, B., Bergametti, G., Leon, J. F., et Mahowald, N. M., Modeling mineral dust emissions from the Sahara desert using new surface properties and soil database, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 113, 2008.
- Lawrence, M., Jockler, P., et von Kuhlmann, R., What does the global mean OH concentration tell us?, *Atmos. Chem. Phys.*, 1, 37-49, 2001.
- Lawrence, M. G., von Kuhlmann, R., Salzmann, M., et Rasch, P. J., The balance of effects of deep convective mixing on tropospheric ozone, *Geophysical Research Letters*, 30, 2003.
- Le Cloirec, P., "Les COV dans l'environnement." In *É. d. m. d. Nantes* (ed.).1998
- Lee, Y. N., et Zhou, X. L., Method for the Determination of Some Soluble Atmospheric Carbonyl-Compounds, *Environmental Science & Technology*, 27, 749-756, 1993.
- Lee, Y. N., Zhou, X. L., Leitch, W. R., et Banic, C. M., An aircraft measurement technique for formaldehyde and soluble carbonyl compounds, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 101, 29075-29080, 1996.
- Lelieveld, J., et Crutzen, P. J., Role of Deep Cloud Convection in the Ozone Budget of the Troposphere, *Science*, 264, 1759-1761, 1994.
- Levy, H., Normal Atmosphere - Large Radical and Formaldehyde Concentrations Predicted, *Science*, 173, 141-&, 1971.
- Lindesay, J. A., Andreae, M. O., Goldammer, J. G., Harris, G., Annegarn, H. J., et al., International Geosphere-Biosphere Programme International Global Atmospheric Chemistry SAFARI-92 field experiment: Background and overview, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 101, 23521-23530, 1996.
- Lindinger, W., Hansel, A., et Jordan, A., On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) - Medical applications, food control and environmental research, *International Journal of Mass Spectrometry*, 173, 191-241, 1998.
- Liousse, C., Galy-Lacaux, C., ASSAMOI, E., Ndiaye, S. A., Diop, B., et al., "Integrated Focus on West African cities (Cotonou, Bamako, Dakar, Ouagadougou, Abidjan, Niamey): Emissions, Air quality and Health impact of gases and aerosols." *African Monsoon Multidisciplinary Analyses*, 3rd International Conference. Ouagadougou, Burkina Faso.2009
- Liu, S. C., Trainer, M., Fehsenfeld, F. C., Parrish, D. D., Williams, E. J., et al., Ozone Production in the Rural Troposphere and the Implications for Regional and Global Ozone Distributions, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 92, 4191-4207, 1987.
- Madronich, S., et Calvert, J. G., Permutation Reactions of Organic Peroxy-Radicals in the Troposphere, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 95, 5697-5715, 1990.

- Madronich, S., et Flocke, F., "The role of solar radiation in atmospheric chemistry." In H. o. e. chemistry (ed.): 1-26. New York: Springer.1998
- Marenco, A., Gouget, H., Nedelec, P., Pages, J. P., et Karcher, F., Evidence of a Long-Term Increase in Tropospheric Ozone from Pic Du Midi Data Series - Consequences - Positive Radiative Forcing, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 99, 16617-16632, 1994.
- Marenco, A., Medale, J. C., et Prieur, S., Study of Tropospheric Ozone in the Tropical Belt (Africa, America) from Stratoz and Tropoz Campaigns, *Atmospheric Environment Part a-General Topics*, 24, 2823-2834, 1990.
- Marenco, A., et Said, F., Meridional and Vertical Ozone Distribution in the Background Troposphere (70-Degrees-N-60-Degrees-S - 0-12km Altitude) from Scientific Aircraft Measurements During the Stratoz-Iii Experiment (June 1984), *Atmospheric Environment*, 23, 201-214, 1989.
- Marenco, A., Thouret, V., Nedelec, P., Smit, H., Helten, M., et al., Measurement of ozone and water vapor by Airbus in-service aircraft: The MOZAIC airborne program, An overview, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 103, 25631-25642, 1998.
- Mari, C., Chaboureaud, J. P., Pinty, J. P., Duron, J., Mascart, P., et al., Regional lightning NOx sources during the TROCCINOX experiment, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 5559-5572, 2006.
- Mari, C. H., Cailley, G., Corre, L., Saunio, M., Attie, J. L., Thouret, V., et Stohl, A., Tracing biomass burning plumes from the Southern Hemisphere during the AMMA 2006 wet season experiment, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 3951-3961, 2008.
- Marion, T., "Mesures aéroportées des oxydes d'azote : Application à l'étude des processus de production d'ozone dans l'atmosphère tropicale." Paris 12.1998
- Martin, R. V., Jacob, D. J., Logan, J. A., Bey, I., Yantosca, R. M., et al., Interpretation of TOMS observations of tropical tropospheric ozone with a global model and in situ observations, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107, 2002.
- Marufu, L., Dentener, F., Lelieveld, J., Andreae, M. O., et Helas, G., Photochemistry of the African troposphere: Influence of biomass-burning emissions, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 105, 14513-14530, 2000.
- Matsuda, K., Watanabe, I., et Wingpud, V., Ozone dry deposition above a tropical forest in the dry season in northern Thailand, *Atmospheric Environment*, 39, 2571-2577, 2005.
- Milford, J. B., Gao, D. F., Sillman, S., Blossey, P., et Russell, A. G., Total Reactive Nitrogen (No(Y)) as an Indicator of the Sensitivity of Ozone to Reductions in Hydrocarbon and Nox Emissions, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 99, 3533-3542, 1994.
- Mitra, A. P., Indian Ocean Experiment INDOEX : An overview, *Indian Journal of Marine Sciences*, 33, 30-39, 2004.
- Miyazaki, Y., Kita, K., Kondo, Y., Koike, M., Ko, M., et al., Springtime photochemical ozone production observed in the upper troposphere over east Asia, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108, 2003.
- Miyazaki, Y., Kita, K., Kondo, Y., Koike, M., Ko, M., et al., Springtime photochemical ozone production observed in the upper troposphere over east Asia, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108, 2002.
- Mohr, K. I., et Zipser, E. J., Mesoscale convective systems defined by their 85-GHz ice scattering signature: Size and intensity comparison over tropical oceans and continents, *Monthly Weather Review*, 124, 2417-2437, 1996.
- Moxim, W. J., Levy, H., et Kasibhatla, P. S., Simulated global tropospheric PAN: Its transport and impact on NOx, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 101, 12621-12638, 1996.
- Muller, J. F., et Brasseur, G., Sources of upper tropospheric HOx: A three-dimensional study, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104, 1705-1715, 1999.
- Murphy, J. G., Thornton, J. A., Wooldridge, P. J., Day, D. A., Rosen, R. S., et al., Measurements of the sum of HO2NO2 and CH3O2NO2 in the remote troposphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 377-384, 2004.
- Nakicenovic, N., Alcamo, J., Davis, G., de Vries, B., Fenhann, J., et al., "IPCC Special Report on Emissions Scenarios." C. U. Press, (ed.). Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.2000
- Nedelec, P., Cammas, J. P., Thouret, V., Athier, G., Cousin, J. M., et al., An improved infrared carbon monoxide analyser for routine measurements aboard commercial Airbus aircraft: technical validation and first scientific results of the MOZAIC III programme, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 1551-1564, 2003.

- Novelli, P. C., Masarie, K. A., et Lang, P. M., Distributions and recent changes of carbon monoxide in the lower troposphere, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 103, 19015-19033, 1998.
- NRC, "Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution." N. A. PRESS, (ed.). Washington, D.C.: National Research Council.1991
- Odabasi, M., Ongan, O., et Cetin, E., Quantitative analysis of volatile organic compounds (VOCs) in atmospheric particles, *Atmospheric Environment*, 39, 3763-3770, 2005.
- Olivier, J. G. J., Bouwman, A. F., Vandermaas, C. W. M., et Berdowski, J. J. M., Emission Database for Global Atmospheric Research (Edgar), *Environmental Monitoring and Assessment*, 31, 93-106, 1994.
- Parrish, D. D., Trainer, M., Buhr, M. P., Watkins, B. A., et Fehsenfeld, F. C., Carbon-Monoxide Concentrations and Their Relation to Concentrations of Total Reactive Oxidized Nitrogen at 2 Rural United-States Sites, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 96, 9309-9320, 1991.
- Perros, P. E., Large-Scale Distribution of Peroxyacetyl Nitrate from Aircraft Measurements During the Tropoz-II Experiment, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 99, 8269-8279, 1994.
- Pickering, K. E., Dickerson, R. R., Huffman, G. J., Boatman, J. F., et Schanot, A., Trace Gas-Transport in the Vicinity of Frontal Convective Clouds, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 93, 759-773, 1988.
- Pickering, K. E., Thompson, A. M., Kim, H., DeCaria, A. J., Pfister, L., et al., Trace gas transport and scavenging in PEM-Tropics B South Pacific convergence zone convection, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 106, 32591-32607, 2001.
- Pickering, K. E., Thompson, A. M., Tao, W. K., et Kucsera, T. L., Upper Tropospheric Ozone Production Following Mesoscale Convection During Step Emex, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 98, 8737-8749, 1993.
- Pickering, K. E., Thompson, A. M., Wang, Y. S., Tao, W. K., McNamara, D. P., et al., Convective transport of biomass burning emissions over Brazil during TRACE A, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 101, 23993-24012, 1996.
- Poisson, N., Kanakidou, M., et Crutzen, P. J., Impact of non-methane hydrocarbons on tropospheric chemistry and the oxidizing power of the global troposphere: 3-dimensional modelling results, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 36, 157-230, 2000.
- Pommereau, J.-P., et al., An overview of the HIBISCUS campaign, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7, 2007.
- Prather, M. J., et Jacob, D. J., A persistent imbalance in HOx and NOx photochemistry of the upper troposphere driven by deep tropical convection, *Geophysical Research Letters*, 24, 3189-3192, 1997.
- Price, C., Penner, J., et Prather, M., NOx from lightning .1. Global distribution based on lightning physics, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 102, 5929-5941, 1997.
- Redelsperger, et, et al, Le livre blanc <http://amma.mediasfrance.org/france/index.2002a>
- Redelsperger, J. L., Diongue, A., Diedhiou, A., Ceron, J. P., Diop, M., Gueremy, J. F., et Lafore, J. P., Multi-scale description of a Sahelian synoptic weather system representative of the West African monsoon, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 128, 1229-1257, 2002b.
- Redelsperger, J. L., et Lafore, J. P., A 3-Dimensional Simulation of a Tropical Squall Line - Convective Organization and Thermodynamic Vertical Transport, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 45, 1334-1356, 1988.
- Redelsperger, J. L., Thorncroft, C. D., Diedhiou, A., Lebel, T., Parker, D. J., et Polcher, J., African monsoon multidisciplinary analysis - An international research project and field campaign, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 87, 1739-+, 2006.
- Reed, R. J., Norquist, D. C., et Recker, E. E., Structure and Properties of African Wave Disturbances as Observed During Phase Iii of Gate, *Monthly Weather Review*, 105, 317-333, 1977.
- Reeves, C. E., Ancellet, G., Attie, J.-L., Bechara, J., Borbon, A., et al., Chemical characterisation of the West Africa Monsoon during AMMA, en préparation pour *Atmos. Chem. Phys.*, AMMA Special Issue, 2009.
- Ridley, B., Convective transport of reactive constituents to the tropical and mid-latitude tropopause region: I. Observations, *Atmospheric Environment*, 38, 1259-1274, 2004.
- Ridley, B., Atlas, E., Selkirk, H., Pfister, L., Montzka, D., et al., Convective transport of reactive constituents to the tropical and rigid-latitude tropopause region: I. Observations, *Atmospheric Environment*, 38, 1259-1274, 2004.
- Riveros, H. G., Alba, A., Ovalle, P., Silva, B., et Sandoval, E., Carbon monoxide trend, meteorology, and three-way catalysts in Mexico City, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 48, 459-462, 1998.

- Rudolph, J., et Johnen, F. J., Measurements of Light Atmospheric Hydrocarbons over the Atlantic in Regions of Low Biological-Activity, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 95, 20583-20591, 1990.
- Rudolph, T. W., et Thomas, J. J., Nox, Nmhc and Co Emissions from Biomass Derived Gasoline Extenders, *Biomass*, 16, 33-49, 1988.
- Saunders, S. M., Jenkin, M. E., Derwent, R. G., et Pilling, M. J., Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 161-180, 2003.
- Saunders, S. M., Jenkin, M. E., Derwent, R. G., et Pilling, M. J., World wide web site of a master chemical mechanism (MCM) for use in tropospheric chemistry models, *Atmospheric Environment*, 31, 1249, 1997.
- Sauvage, B., Gheusi, F., Thouret, V., Cammas, J. P., Duron, J., et al., Medium-range mid-tropospheric transport of ozone and precursors over Africa: two numerical case studies in dry and wet seasons, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5357-5370, 2007.
- Saxton, J. E., Lewis, A. C., Kettlewell, J. H., Ozel, M. Z., Gogus, F., et al., Isoprene and monoterpene measurements in a secondary forest in northern Benin, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 4095-4106, 2007.
- Scheeren, H. A., Fischer, H., Lelieveld, J., Hoor, P., Rudolph, J., et al., Reactive organic species in the northern extratropical lowermost stratosphere: Seasonal variability and implications for OH, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108, 2003.
- Schlager, H., Lichtenstein, M., Stock, P., et al., Aircraft measurements of the chemical composition in fresh and aged outflow from Mesoscale Convective Systems in West Africa, en préparation pour *Atmos. Chem. Phys.*, AMMA Special Issue, 2009.
- Schultz, M. G., Jacob, D. J., Wang, Y. H., Logan, J. A., Atlas, E. L., et al., On the origin of tropospheric ozone and NO_x over the tropical South Pacific, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104, 5829-5843, 1999.
- Schumann, U., et Huntrieser, H., The global lightning-induced nitrogen oxides source, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 3823-3907, 2007.
- Seinfeld, J. H., et Pandis, S. N., *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*: Wiley, 1998
- Singh, H., Chen, Y., Tabazadeh, A., Fukui, Y., Bey, I., et al., Distribution and fate of selected oxygenated organic species in the troposphere and lower stratosphere over the Atlantic, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 105, 3795-3805, 2000.
- Singh, H. B., Herlth, D., Kolyer, R., Chatfield, R., Viezee, W., et al., Impact of biomass burning emissions on the composition of the South Atlantic troposphere: Reactive nitrogen and ozone, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 101, 24203-24219, 1996.
- Singh, H. B., Salas, L. J., Chatfield, R. B., Czech, E., Fried, A., et al., Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 109, 2004.
- Solomon, S., Thompson, D. W. J., Portmann, R. W., Oltmans, S. J., et Thompson, A. M., On the distribution and variability of ozone in the tropical upper troposphere: Implications for tropical deep convection and chemical-dynamical coupling, *Geophysical Research Letters*, 32, 2005.
- Sportisse, B., *Pollution atmosphérique : Des processus à la modélisation*. 2008
- Stevenson, D. S., Dentener, F. J., Schultz, M. G., Ellingsen, K., van Noije, T. P. C., et al., Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111, 2006.
- Stewart, D. J., Taylor, C. M., Reeves, C. E., et McQuaid, J. B., Biogenic nitrogen oxide emissions from soils: impact on NO_x and ozone over west Africa during AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Analysis: observation, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2285-2297, 2008.
- Stickler, A., Fischer, H., Bozem, H., Gurk, C., Schiller, C., et al., Chemistry, transport and dry deposition of trace gases in the boundary layer over the tropical Atlantic Ocean and the Guyanas during the GABRIEL field campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 3933-3956, 2007.
- Stohl, A., Eckhardt, S., Forster, C., James, P., et Spichtinger, N., On the pathways and timescales of intercontinental air pollution transport, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107, 2002.
- Ström, J., Fischer, H., Lelieveld, J., et Schröder, F., In situ measurements of microphysical properties and trace gases in two cumulonimbus anvils over western Europe, *J. Geophys. Res.*, 104, 1999.
- Stull, R., *Introduction to Boundary Layer Meteorology*: D Reidel Pub Co. 1988

- Swap, R. J., Annegarn, H. J., Suttles, J. T., King, M. D., Platnick, S., Privette, J. L., et Scholes, R. J., Africa burning: A thematic analysis of the Southern African Regional Science Initiative (SAFARI 2000), *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108, 2003.
- Tabazadeh, A., Toon, O. B., et Jensen, E. J., A surface chemistry model for nonreactive trace gas adsorption on ice: Implications for nitric acid scavenging by cirrus, *Geophysical Research Letters*, 26, 2211-2214, 1999.
- Talukdar, R. K., Burkholder, J. B., Schmoltner, A. M., Roberts, J. M., Wilson, R. R., et Ravishankara, A. R., Investigation of the Loss Processes for Peroxyacetyl Nitrate in the Atmosphere - Uv Photolysis and Reaction with Oh, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 100, 14163-14173, 1995.
- Thompson, A. M., Tao, W. K., Pickering, K. E., Scala, J. R., et Simpson, J., Tropical deep convection and ozone formation, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 78, 1043-1054, 1997.
- Thompson, A. M., Witte, J. C., McPeters, R. D., Oltmans, S. J., Schmidlin, F. J., et al., Southern Hemisphere Additional Ozonesondes (SHADOZ) 1998-2000 tropical ozone climatology - 1. Comparison with Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) and ground-based measurements, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108, 2003.
- Thouret, V., Saunois, M., Minga, A., Mariscal, A., Sauvage, B., et al., An overview of two years of ozone radio soundings over Cotonou as part of AMMA, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 6157-6174, 2009.
- Tolnai, B., Hlavay, J., Moller, D., Prumke, H. J., Becker, H., et Dostler, M., Combination of canister and solid adsorbent sampling techniques for determination of volatile organic hydrocarbons, *Microchemical Journal*, 67, 163-169, 2000.
- Tsutsumi, Y., Makino, Y., et Jensen, J. B., Vertical and latitudinal distributions of tropospheric ozone over the western Pacific: Case studies from the PACE aircraft missions, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108, 2003.
- Volz, A., et Kley, D., Evaluation of the Montsouris Series of Ozone Measurements Made in the 19th-Century, *Nature*, 332, 240-242, 1988.
- von Kuhlmann, R., "Tropospheric Photochemistry of Ozone, its Precursors and the Hydroxyl Radical: A 3D-Modeling Study Considering Non-Methane Hydrocarbons." Johannes Gutenberg-Universität Mainz.2001
- Wennberg, P. O., Hanisco, T. F., Jaegle, L., Jacob, D. J., Hints, E. J., et al., Hydrogen radicals, nitrogen radicals, and the production of O₃ in the upper troposphere, *Science*, 279, 49-53, 1998.
- Whalley, L. K., Lewis, A. C., McQuaid, J. B., Purvis, R. M., Lee, J. D., et al., Two high-speed, portable GC systems designed for the measurement of non-methane hydrocarbons and PAN: Results from the Jungfrauoch High Altitude Observatory, *Journal of Environmental Monitoring*, 6, 234-241, 2004.
- Wildt, J., Kley, D., Rockel, A., Rockel, P., et Segsneider, H. J., Emission of NO from several higher plant species, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 102, 5919-5927, 1997.
- Williams, J., Yassaa, N., Bartenbach, S., et Lelieveld, J., Mirror image hydrocarbons from Tropical and Boreal forests, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 973-980, 2007.
- Williams, J. E., Scheele, M. P., van Velthoven, P. F. J., Cammas, J. P., Thouret, V., Galy-Lacaux, C., et Volz-Thomas, A., The influence of biogenic emissions from Africa on tropical tropospheric ozone during 2006: a global modeling study, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 5729-5749, 2009.
- Winkler, J., Blank, P., Glaser, K., Gomes, J. A. G., Habram, M., et al., Ground-based and airborne measurements of nonmethane hydrocarbons in BERLIOZ: Analysis and selected results, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 42, 465-492, 2002.
- Wright, S. J., et Muller-Landau, H. C., The future of tropical forest species, *Biotropica*, 38, 287-301, 2006.
- Wu, C. H., Feng, C. T., Lo, Y. S., Lin, T. Y., et Lo, J. G., Determination of volatile organic compounds in workplace air by multisorbent adsorption/thermal desorption-GUMS, *Chemosphere*, 56, 71-80, 2004.
- Yokelson, R. J., Christian, T. J., Karl, T. G., et Guenther, A., The tropical forest and fire emissions experiment: laboratory fire measurements and synthesis of campaign data, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 3509-3527, 2008.
- Zheng, X. Y., et Eltahir, E. A. B., The role of vegetation in the dynamics of West African monsoons, *Journal of Climate*, 11, 2078-2096, 1998.
- Zipser, E. J., Cecil, D. J., Liu, C. T., Nesbitt, S. W., et Yorty, D. P., Where are the most intense thunderstorms on earth?, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 87, 1057-+, 2006.



Table des illustrations



Partie I

Figure I-1 : Structure verticale de l'atmosphère.....	10
Figure I- 2 : Temps caractéristiques du transport vertical dans la troposphère (adapté de Delmas et al., 2005).....	14
Figure I- 3 : Schéma simplifié des mécanismes impliqués dans la formation d'ozone dans la troposphère (Camredon et Aumont, 2007).....	15
Figure I- 4 : Diagramme isoplèthe de concentration d'ozone en fonction du rapport COV/NOx (adapté de Finlayson-Pitts et Pitts, 2000).....	17
Figure I- 5 : Moyenne zonale annuelle du radical OH (Lawrence et al., 2001 adapté de von Kuhlmann, 2001).....	20
Figure I- 6 : Colonne résiduelle de l'ozone troposphérique en unités Dobson (DU) à partir des observations de TOMS et SBUV (Solar Backscattered Ultraviolet) (Fishman et al., 2003)...	21
Figure I- 7 : Distribution des COV pour l'année 1990 (EDGAR 2.0 ; Olivier et al., 1994)....	24
Figure I- 8 : Emissions d'isoprène pour le mois de juillet (10^9 molécules $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) (Base GEIA Global Emission Inventory Activity)	25
Figure I- 9 : Colonne d'O ₃ troposphérique moyenne dans la ceinture tropicale vue par le satellite TOMS et le modèle GEOS-CHEM pour juin, juillet et août (Martin et al., 2002) ...	28
Figure I- 10 : Profils verticaux des composés gazeux durant MINOS en Méditerranée orientale (Fischer et al., 2003)	29
Figure I- 11 : Profil vertical en « C » du CO mesuré au-dessus du Brésil durant TRACE-A d'après Blake et al. (1996).....	30
Figure I- 12 : Profils verticaux d'ozone mesurés par ozone-sondes pour différents sites affectés par la convection (Folkins et al., 2002)	31
Figure I- 13 : Distribution globale annuelle des MCS à partir des éclairs pour les mois de juin, juillet et août (Houze, 2004).	34
Figure I- 14 : Carte de la couverture végétale naturelle en AO allant du désert (orange) à la forêt tropicale (vert foncé) en passant par la steppe (jaune) et la savane (vert clair).....	35
Figure I- 15 : Coupe verticale méridienne des vents zonaux au niveau de la ZCIT (adaptée de Reed et al., 1977).....	38
Figure I- 16 : Arrivée d'un système convectif à Goufou au Mali en août 2006 © CNRS Photothèque	40
Figure I- 17 : Schéma d'un système convectif de méso-échelle d'après Lafore et Moncrieff, (1989)	41
Figure I- 18 : Schéma des courants d'air, des dimensions et des vitesses de vents dans un MCS (Houze, 2004)	42

Tableau I- 1 : Sélection de COV et leur temps de vie vis-à-vis de OH pour $[OH] = 2 \times 10^6$ moléc.cm ⁻³ , (Atkinson, 2000 ; Atkinson et Arey, 2003 ; Atkinson et al., 2006)	23
Tableau I- 2 : Campagnes de mesures dans les régions tropicales	33

Partie II

Figure II- 1 : Série temporelle standardisée d'anomalie de pluie sur le Sahel de 1898 à 2004.48	
Figure II- 2 : Les différentes périodes d'observations du projet AMMA (Redelsperger et al., 2002a)	49
Figure II- 3 : Vue générale de la région couverte par les campagnes de mesure AMMA sur les différentes périodes d'observation.....	51
Figure II- 4 : Stratégie d'observation de l'ATR-42 et du F-F20 autour d'un MCS	53
Figure II- 5 : L'ATR-42 dans le hangar de l'aéroport militaire de Niamey	53
Figure II- 6 : Plans de vol de l'ATR-42 pendant la SOP 2a2	54
Figure II- 7 : Le F-F20 à l'aéroport militaire de Niamey.....	55
Figure II- 8 : Plans de vol du F-F20 pendant la SOP 2a2.....	55
Figure II- 9 : Schéma du circuit fluide d'AMOVOC couplant les 2 voies de prélèvement	66
Figure II- 10 : Le système analytique CombiPAL-TDAS-GC/MS.....	67
Figure II- 11 : Photographie des cartouches d'adsorbant	67
Figure II- 12 : La boîte à gants.....	68
Figure II- 13 : Photographie de la veine de prélèvement de l'ATR-42 (gauche) et de AMOVOC embarqué sur la baie chimie de l'ATR-42 (droite) durant la campagne AMMA..	70
Tableau II- 1 : Liste de l'instrumentation aéroportée.....	57
Tableau II- 2 : Résumé comparatif des techniques de la mesure aéroportée des COV	64
Tableau II- 3 : Familles de composés et espèces visées.....	69
Tableau II- 4 : Liste des composés ciblés	88

Partie III

Figure III- 1 : Exemple d'un chromatogramme issu de l'analyse d'un échantillon prélevé sur le F-F20 le 15 août 2006 au cours du vol FV51. Les numéros correspondants figurent dans le tableau II- 4.....	87
--	----

Figure III- 2 : Exemple d'un chromatogramme issu de l'analyse d'un échantillon prélevé sur l'ATR-42 le 13 août 2006 au cours du vol AV51. Les numéros correspondants figurent dans le tableau II- 4.....	88
Figure III- 3 : Distribution 2D verticale (latitude-altitude) de l'humidité relative (RH) tous vols considérés.....	89
Figure III- 4 : Distribution 2D verticale (latitude-altitude) de CO tous vols considérés.....	90
Figure III- 5 : Distribution 2D verticale (latitude-altitude) de l'ozone tous vols considérés...	91
Figure III- 6 : Mécanisme chimique simplifié du MCM-v.3 (Saunders et al., 2003).....	126
Figure III- 7 : Evolution des concentrations en ozone simulées dans le cas convectif moyen	131
Figure III- 8 : Evolution temporelle des concentrations d'O ₃ simulées pour les 4 MCS explorés par le F-F20.....	132
Figure III- 9 : Taux de production d'ozone en situation convective.....	134
Figure III- 10 : Taux de production d'ozone (ppb/jour) lors de diverses études.....	135
Figure III- 11 : Evolution temporelle des concentrations en ozone simulées en fonction de la charge initiale en NO _x	136
Figure III- 12 : Evolution temporelle des concentrations simulées des espèces azotées dans le cas moyen « convectif ».....	137
Figure III- 13 : Evolution temporelle des concentrations en ozone simulée en fonction des charges initiales en COV.....	138
Figure III- 14 : Evolution temporelle des concentrations simulées du PAN et des NO _x en fonction des charges initiales en COV.....	139
Figure III- 15 : Evolution temporelle des concentrations en ozone simulées en fonction des charges initiales en COV l'ozone en fonction des COV.....	140
Figure III- 16 : Taux de production d'O ₃ pour différentes charges initiales en NO _x et de COV.....	141
Figure III- 17 : Evolution de la vitesse de production d'ozone horaire en fonction des concentrations en NO _x et pour différentes charges initiales en COV.....	142
Figure III- 18 : Evolution temporelle diurne des concentrations de OH sous l'influence des COV et des NO _x	143
Tableau III- 1 : Concentrations des espèces dans les conditions de fond et convectives.....	128
Tableau III- 2 : Taux moyens de production d'ozone.....	133



Liste des abréviations

A		
AEJ	Jet d'Est Africain	
AMMA	Analyse Multidisciplinaire de la Mousson Africaine	
AMOVOC	Airborne Measurements Of Volatile Organic Compounds	
AO	Afrique de l'Ouest	
AOS	Aérosols Organiques Secondaires	
C		
CIMS	Spectrométrie de Masse à Ionisation Chimique	
COA	Capacité oxydante atmosphérique	
COV	Composés Organiques Volatils	
CLA	Couche Limite Atmosphérique	
CO	Monoxyde de carbone	
D		
DECAFE	Dynamique Et Chimie Atmosphérique en Forêt Tropicale	
DMN	Division de la Météo de Niamey	
DNPH	2,4-Dinitrophénylhydrazine	
DU	Unité Dobson	
E		
ECD	Détecteur à capture d'électrons	
EOP	Enhanced Observation Period (Période d'Observations Renforcée)	
EXPRESSO	EXPERiment for REgional Sources and Sinks of Oxidants	
F		
FID	Détection à ionisation de flamme	
FIT	Front Inter Tropical	
G		
GABRIEL	Guyanas Atmosphere-Biosphere exchange and Radicals Intensive Experiment with the Learjet	
GC-MS	Chromatographie Gazeuse - Spectrométrie de Masse	
GOMEGlobal	Ozone Monitoring Experiment	
GRECA	Groupe de Recherche et d'Etude de la Chimie Atmosphérique	
GTE-ABLE	Global Tropospheric Experiment - Amazon Boundary Layer Experiment	
H		
HCNM	HydroCarbures Non-Méthaniques	
HID	Détection à ionisation d'hélium	
HPLC	Chromatographie Liquide à Haute Performance	
HT	Haute Troposphère	
HCHO	Formaldéhyde	
HNO ₃	Acide nitrique	
HONO	Acide nitreux	
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène	
I		
INTEX	Intercontinental Chemical Transport Experiment	
ITCZ	Intertropical Convergence Zone	
L		
LBA-CLAIRE	Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia - Cooperative LBA Regional Experiment	
LIS	Lightning Imaging Sensor	
LOP	Long Observations Period (Période d'Observation Longue)	
M		
MCS	Mesoscale Convective System (Système Convectif de Mésos-échelle)	
MCM	Master Chemical Mechanism	
MMSS	Multiple Manual Sampling System	

	MTA	Méthacroléine
	MVK	Méthylvinylcétone
N		
	NMHC	Non-Methane HydroCarbons (hydrocarbures non-méthaniques)
	NO _x	Oxydes d'azote (NO + NO ₂)
	NO _y	Somme des composés azotés (NO _x , NO ₃ , PAN, HNO ₃ , HONO, N ₂ O ₅)
O		
	OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Economiques
	ORAC	Organics by Real-time Airborne Chromatograph
	OH	Radical hydroxyl
	O ₃	Ozone
P		
	PEM	NASA Pacific Exploratory Mission
	ppb	partie par billion (= 10 ⁻⁹ mol/mol)
	ppm	partie par million (= 10 ⁻⁶ mol/mol)
	ppt	partie par trillion (= 10 ⁻¹² mol/mol)
	PTR-MS	Proton-Transfer-Reaction Mass-Spectrometer
	PAN	Péroxyacétyle nitrate
R		
	RH	Relative humidity (Humidité relative)
S		
	SAFARI	Southern African Fire Atmosphere Research Initiative
	SAFIRE	Service des Avions Instrumentés pour la Recherche en Environnement
	SCIAMACHY	SCanning Imaging Absorption SpectroMeter for Atmospheric CHartographY
	SOP	Special Observations Period (Période d'Observation Spéciale)
T		
	TDAS	Thermodesorption autosampler
	TEJ	Tropical Easterly Jet (Jet d'Est Tropical)
	TOMS	Total Ozone Mapping Spectrometer
	TRACE-A	TRansport And Chemistry near the Equator - Atlantic
	TRMM	Tropical Rainfall Measuring Mission
	TROCCINOX	TROpical Convection, CIrrus and Nitrogen OXides experiment
	TROPOZ	TROPospheric OZone experiment
U		
	UTC	Universal Time Code (Temps Universel coordonné)
W		
	WAS	Whole Air Sampling
Z		
	ZCIT	Zone de Convergence Inter-Tropicale



Annexes

Annexe A : Mesure des COV

A-1 : Contenance de la bouteille étalon

Étalon NPL QE11/01/076

Référence : E05100258
 Composition de l'étalon : 30 COV
 Concentrations moyennes : 1 à 10 ppb ($\Delta = \pm 0,08$ ppb pour tous les composés)
 Date de certification : April-06
 Date d'expiration : validité 2 ans
 Pression bouteille (bar) : 100
 N° cylindre : D95 4966

Tableau A- 1 : Bouteille étalon NPL

Composé	Concentration (ppb)
éthane	4,13
éthylène	4,10
propane	4,09
propène	4,03
acétylène	4,09
isobutane	4,11
butane	3,99
trans-2-butène	3,99
1-butène	3,92
cis-2-butène	3,93
isopentane	3,98
pentane	4,03
1,3-butadiène	4,03
trans-2-pentène	3,84
1-pentène	3,91
isoprène	3,98
2-méthylpentane	3,98
hexane	3,98
benzène	4,02
heptane	3,93
2,2,4 triméthylpentane	4,01
octane	3,97
toluène	3,97
éthylbenzène	4,10
Méta-xylène	4,06
Para-xylène	4,06
Ortho-xylène	4,03
1,3,5-triméthylbenzène	3,94
1,2,4-triméthylbenzène	4,13
1,2,3-triméthylbenzène	3,76

A-2 : Linéarité de la chaîne de mesure

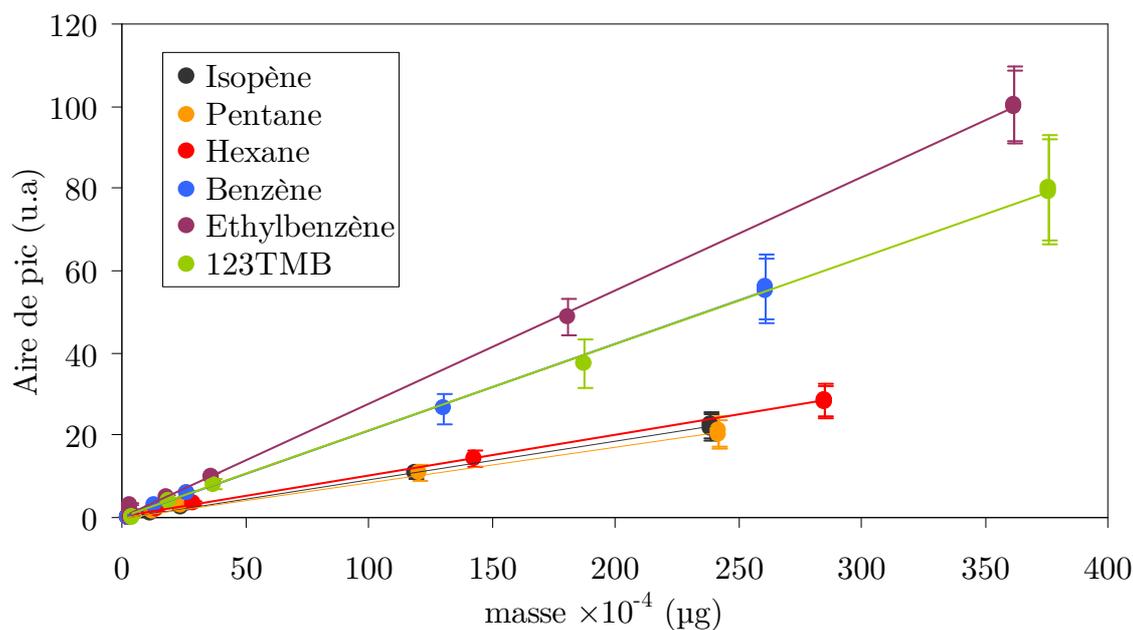


Figure A- 1 : Droites d'étalonnage pour une sélection de composés. Dans tous les cas, les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,99.

A-3 : Température de prélèvement

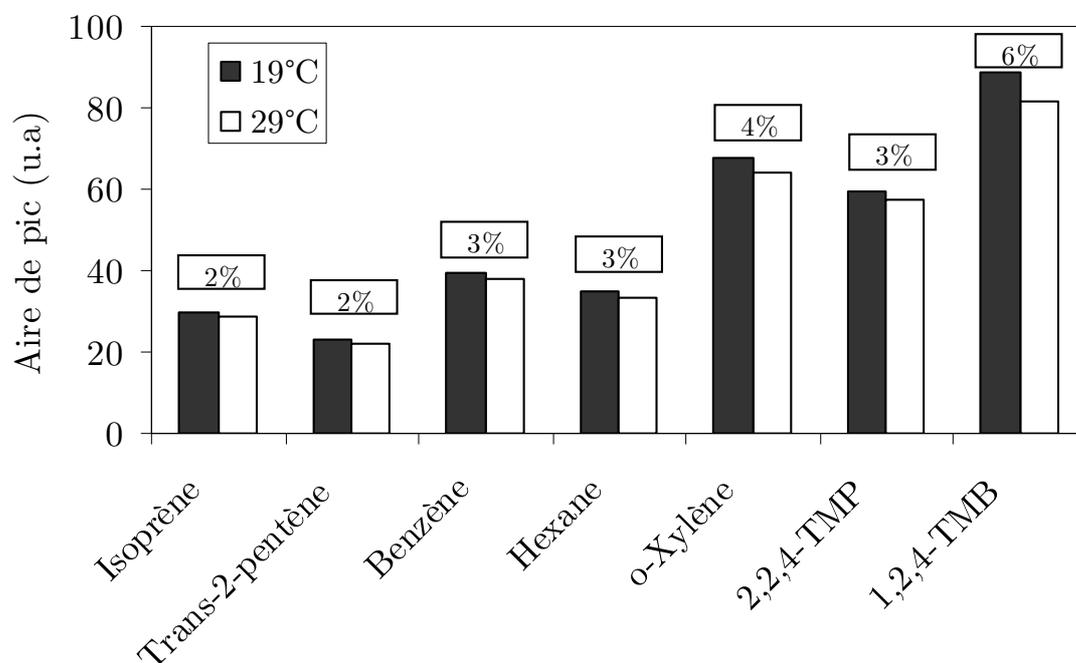


Figure A- 2 : Influence des températures de prélèvement entre 19 et 29 °C sur le piégeage des composés. Les écarts relatifs entre les deux séries figurent dans l'encadré. Ces écarts sont inférieurs aux limites de reproductibilité de l'instrumentation. La température entre 19 et 29 °C n'a donc pas d'influence significative sur les prélèvements.

A-3 : Constantes de vitesse des composés mesurés

Tableau A- 2: Constantes de vitesse des HCNM vis-à-vis de OH

Composé	Constante de vitesse en fonction de la température T (cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹)	Référence
pentane	$2,52 \times 10^{-17} \times T^2 \exp(158/T)$	Atkinson, 2003
isoprène	$2,70 \times 10^{-11} \exp(390/T)$	Atkinson et al., 2006
trans-2-pentène	$6,79 \times 10^{-11}$	Atkinson, 1990
hexane	$2,54 \times 10^{-14} \times T^1 \exp(-112/T)$	Atkinson, 2003
benzène	$2,30 \times 10^{-12} \exp(-190/T)$	IUPAC
heptane	$1,95 \times 10^{-17} \times T^2 \exp(406/T)$	Atkinson, 2003
2,2,4-triméthylpentane	$2,35 \times 10^{-17} \times T^2 \exp(140/T)$	Atkinson, 2003
octane	$2,72 \times 10^{-17} \times T^2 \exp(361/T)$	Atkinson, 2003
toluène	$1,80 \times 10^{-12} \exp(340/T)$	IUPAC
éthylbenzène	$7,10 \times 10^{-12}$	Atkinson, 2003
Méta-xylène	$2,36 \times 10^{-11}$	Atkinson, 2003
Para-xylène	$1,43 \times 10^{-11}$	Atkinson, 2003
Ortho-xylène	$1,37 \times 10^{-11}$	Atkinson, 2003
1,3,5-triméthylbenzène	$5,75 \times 10^{-11}$	Atkinson, 2003
1,2,4-triméthylbenzène	$3,25 \times 10^{-11}$	Atkinson, 2003
1,2,3-triméthylbenzène	$3,27 \times 10^{-11}$	Atkinson, 2003

Atkinson, R., "Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review", Atmospheric Environment, 24, 1-41, 1990

Atkinson, R., "Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds", J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 2, 1-216, 1994

Atkinson, R., "Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes." Atmospheric Chemistry and Physics, 3: 2233-2307, 2003

Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe, "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species." Atmospheric Chemistry and Physics, 6: 3625-4055, 2006

IUPAC Subcommittee for Gas Kinetic Data Evaluation,
<http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk>.

Annexe B : Autres données mesurées pendant la campagne

B-1 : Distribution latitudinal des HCNM mesurés

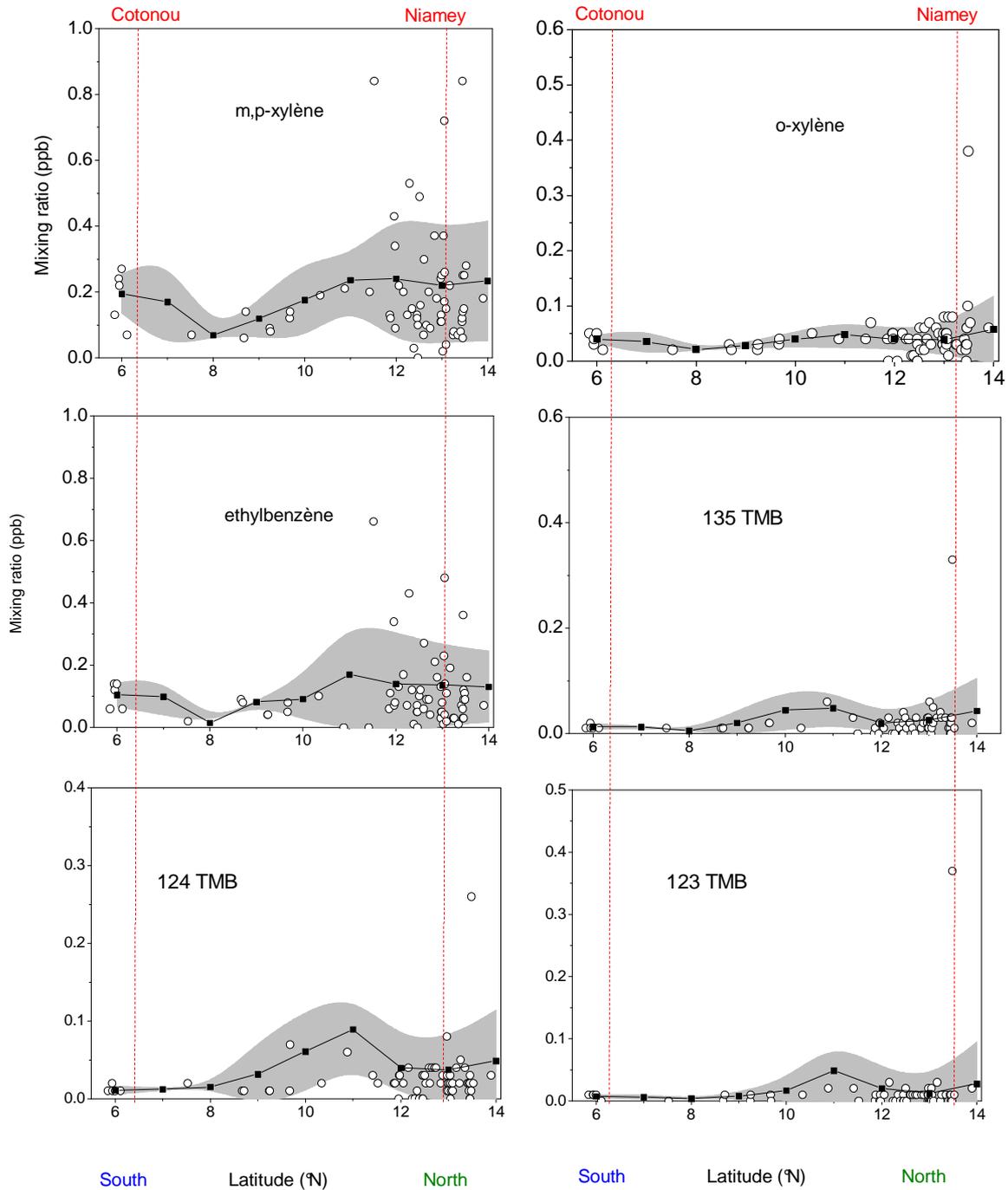


Figure B- 1 : Profils latitudinaux des concentrations des HCNM dans la basse troposphère (< 2 km). Les cercles blancs représentent toutes les observations, les points noirs les moyennes sur des couches de 1° de latitude et l'aire grisée les écarts-types.

B-1 : Suite

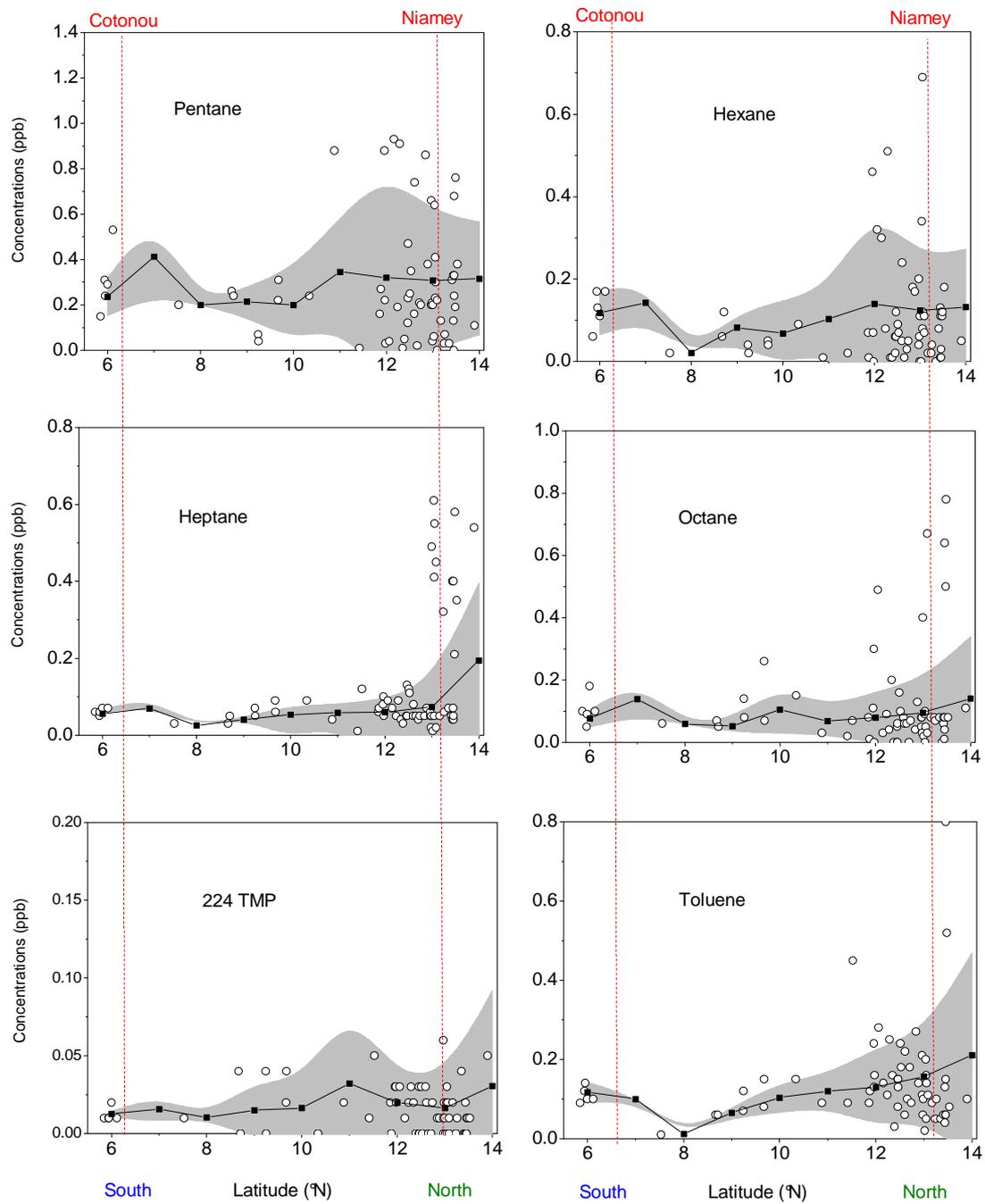


Figure B- 2 : Profils latitudinaux (suite)

B-2 : Profils verticaux des HCNM

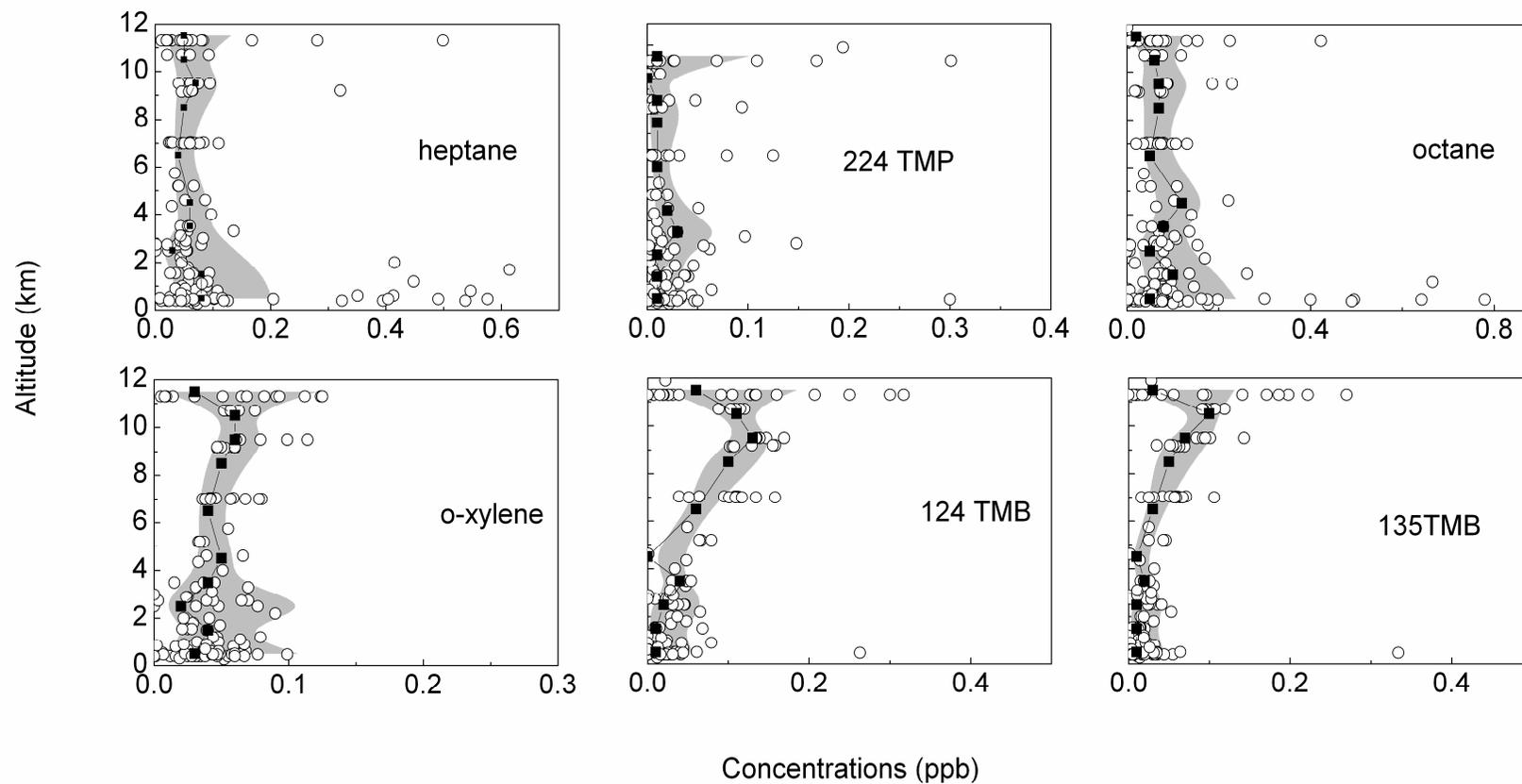


Figure B- 3 : Profils verticaux des HCNM. Les cercles blancs représentent toutes les observations, les points noirs les moyennes sur des couches de 1 km et l'aire grisée les écarts-types.

B-3 : Observations issues du vol FV48

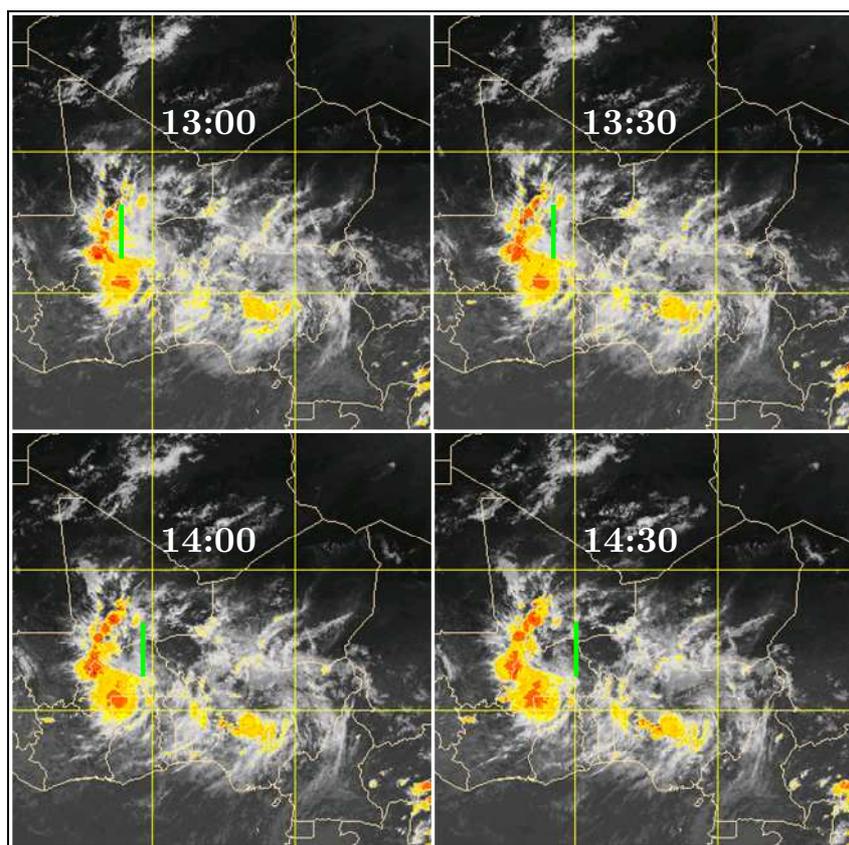


Figure B- 4 : Images satellites METEOSAT « MCS tracking » et axes de vol

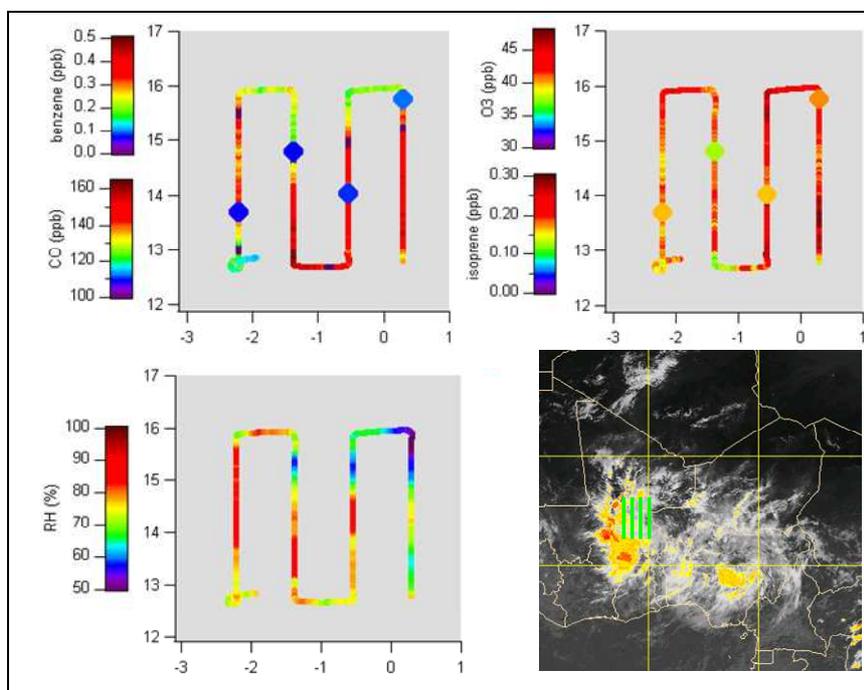


Figure B- 5 : Distribution latitude vs. longitude dans à 12 km d'altitude pour le CO, le benzène (haut gauche), l'ozone, l'isoprène (haut droite), RH (bas droite) et les axes de vols superposés à l'image satellite METEOSAT à 1300 UTC (bas droite).

B-4 : Observations issues du vol FV50

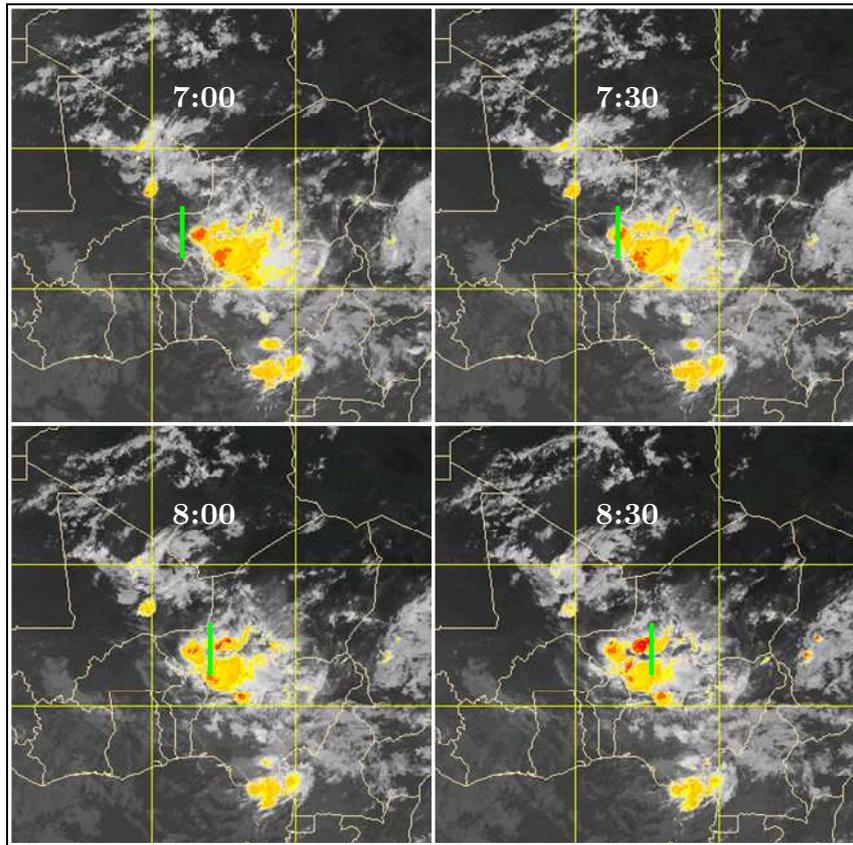


Figure B- 6 : Images satellites METEOSAT « MCS tracking » et axes de vol

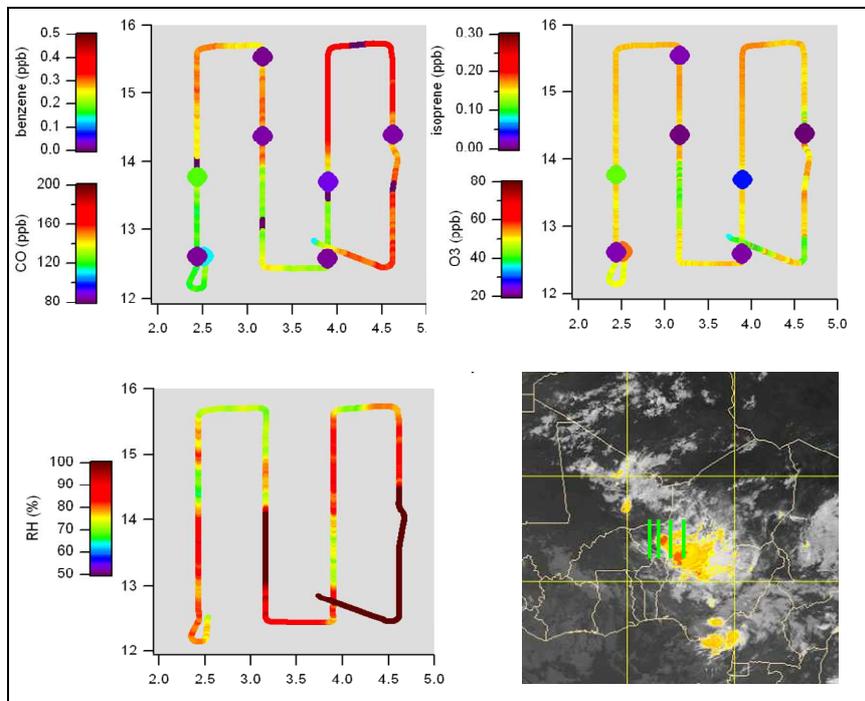


Figure B- 7 : Distribution latitude vs. longitude dans à 12 km d'altitude pour le CO, le benzène (haut gauche), l'ozone, l'isoprène (haut droite), RH (bas droite) et les axes de vols superposés à l'image satellite METEOSAT à 0700 UTC (bas droite).

B-4 : Observations issues du vol FV53

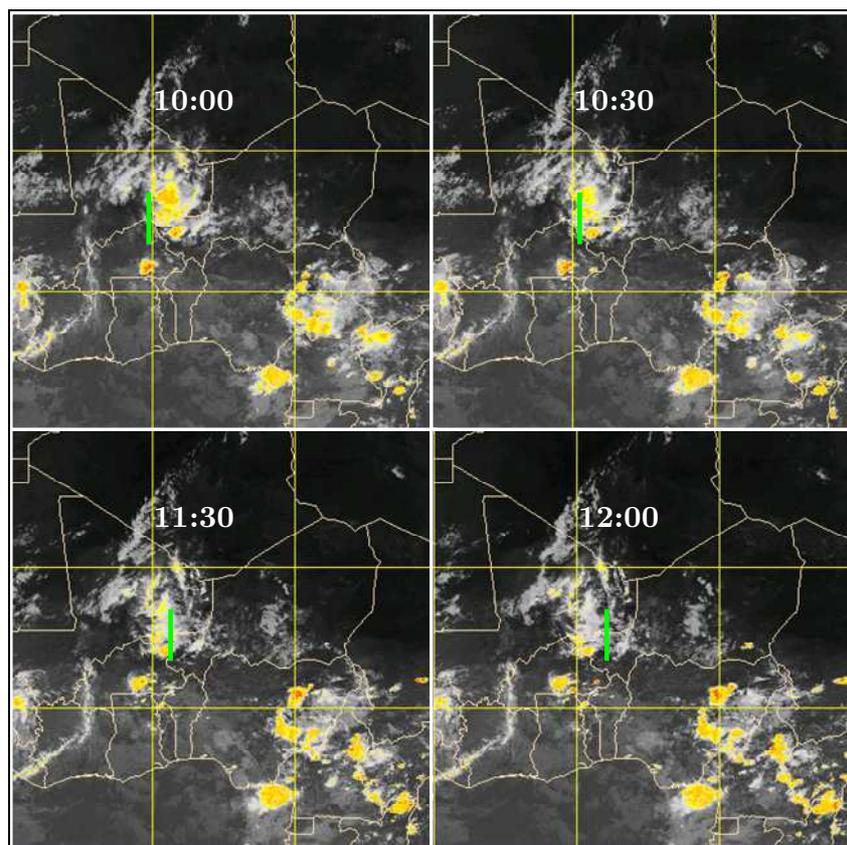


Figure B- 8 : Images satellites METEOSAT « MCS tracking » et axes de vol

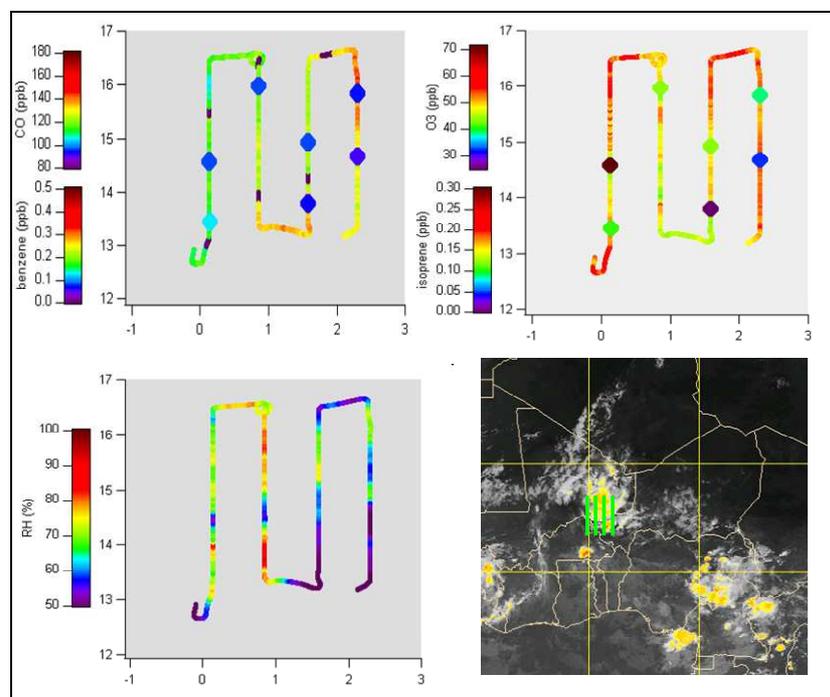


Figure B- 9 : Distribution latitude vs. longitude dans à 12 km d'altitude pour le CO, le benzène (haut gauche), l'ozone, l'isoprène (haut droite), RH (bas droite) et les axes de vols superposés à l'image satellite METEOSAT à 1000 UTC (bas droite).

