

## Goufrane ABICHOU

### Résumé

L'ozone troposphérique ( $O_3$ ) est un polluant majeur qui a des effets néfastes sur la santé, le climat et la végétation. Ce polluant est produit lors de réactions photochimiques complexes impliquant des précurseurs primaires tels que les composés organiques volatils (COV) et les oxydes d'azote ( $NO_x$ ). Dans la troposphère, l'oxydation des COV conduit à la formation de radicaux peroxy ( $HO_2+RO_2$ ) qui convertissent le monoxyde d'azote (NO) en  $NO_2$ , la photolyse de ce dernier étant la source principale de  $O_3$ . Les stratégies d'abattement de l'ozone reposent sur l'utilisation de modèles de chimie atmosphérique afin de prédire l'impact de réductions des émissions en COV et  $NO_x$  sur la formation d' $O_3$ , et par conséquent ses concentrations ambiantes. Cependant, cette méthodologie présente certaines limites en raison des incertitudes associées (i) aux inventaires d'émissions, (ii) aux mécanismes chimiques et (iii) à la simulation du transport des masses d'air. Il est donc essentiel de développer des méthodes alternatives pour la surveillance en temps réel de la formation d'ozone, ce qui permettrait de proposer des stratégies de régulation plus efficaces.

L'objectif principal de ce projet de thèse consistait à tester une méthodologie de quantification de la vitesse de production d'ozone,  $P(O_3)$ , à partir d'observations ambiantes. Cette méthodologie implique la mesure simultanée de NO et de la somme des  $HO_2+RO_2$  dans l'air ambiant. Dans ce contexte, un amplificateur chimique (CA) développé à l'IMT Nord Europe pour la mesure des  $HO_2+RO_2$  a été testé et optimisé. Cet instrument mesure la somme des radicaux peroxy suite à leur conversion chimique en  $NO_2$  et une première étape de ce travail a été de développer un spectromètre d'absorption photoacoustique (PAS) à 2 voies pour la mesure du  $NO_2$ . Il s'est avéré que la sensibilité du PAS n'était pas suffisante pour être couplé au CA, ainsi cet instrument a plutôt été exploité pour proposer une nouvelle approche pour la mesure du  $NO_2$  ambiant. Dans une deuxième phase de cette thèse, la fiabilité du CA (couplé à des analyseurs de  $NO_2$  plus performants que le PAS) a été testée lors d'une campagne d'intercomparaison (ROxComp) à la chambre de simulation SAPHIR du Forschungszentrum Jülich, Allemagne. La dernière partie de ce travail a été consacrée à l'évaluation de la méthodologie de quantification de  $P(O_3)$  sur la base des expériences en chambre de simulation réalisées lors de ROxCOMP.

### Abstract

Tropospheric ozone ( $O_3$ ) is a major air pollutant with adverse effects on health, climate and vegetation. This pollutant is produced through a complex series of photochemical reactions involving primary precursors such as volatile organic compounds (VOCs) and nitrogen oxides ( $NO_x$ ). In the troposphere, the oxidation of VOCs leads to the formation of peroxy radicals ( $HO_2+RO_2$ ) that convert nitrogen monoxide (NO) into  $NO_2$ , whose subsequent photolysis leads to the formation of  $O_3$ . Current  $O_3$  reduction strategies rely on the use of atmospheric chemistry models in order to predict how  $O_3$  formation, and as a consequence ambient  $O_3$  concentrations, will respond to regulations in VOC and  $NO_x$  emissions. However, there are limitations associated to this methodology due to uncertainties in (i) emission inventories, (ii) atmospheric chemical mechanisms, and (iii) the simulation of air mass transport. It is therefore essential to develop alternative methods for real-time monitoring of  $O_3$  formation, which would help in the design of more efficient regulation strategies.

The aim of this PhD project was to test an innovative methodology for the assessment of ozone production rates,  $P(O_3)$ , from direct ambient observations. This methodology implies measuring simultaneously NO and the sum of  $HO_2+RO_2$  in ambient air to compute  $P(O_3)$  as the reaction rate between peroxy radicals and NO. In this context, a Chemical Amplifier (CA) developed at IMT Nord Europe for measuring  $HO_2+RO_2$  was tested and optimized. The CA measures peroxy radicals through their conversion into  $NO_2$ . A first step in this work was to develop a 2-channel Photoacoustic Absorption Spectrometer (PAS) for  $NO_2$  measurements. Unfortunately, the PAS sensitivity was not good enough to be coupled to the CA and thus, an approach was proposed to

use it for ambient NO<sub>2</sub> measurements. In a second phase of this thesis, the CA's reliability (coupled to NO<sub>2</sub> monitors that are more performant than the PAS) was tested during an intercomparison study (ROxCOMP) at the SAPHIR simulation chamber in Forschungszentrum Jülich, Germany. The last part of this work was devoted to evaluate the P(O<sub>3</sub>) quantification methodology using chamber experiments from ROxCOMP.