50376
1985
276

50376
1985
276

N° d'ordre : 1262

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE 3e CYCLE
en Spectrochimie

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

par

Jean-Claude GALLOO
Maître ès Sciences

POLLUTION ATMOSPHERIQUE PAR LES OXYDANTS PHOTOCHIMIQUES : ETUDE SUR LE TERRAIN ET PAR SIMULATION NUMERIQUE AU MOYEN D'UN MODELE LAGRANGIEN

Soutenue le 9 Mai 1985, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury : MM. M. WARTEL — Président
J.G. BARTAIRE
J.C. DECHAUX
H. GRATEPANCHE
R. GUILLERMO
J.R. SOCHET
— Examinateurs

SCD LILLE 1
D 030 322791 6

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M.	CONSTANT Eugène	Electronique
M.	FOURET René	Physique du Solide
M.	GABILLARD Robert	Electronique
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	PARREAU Michel	Analyse
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M.	VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M.	BACCHUS Pierre	Astronomie
M.	BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M.	BIAYS Pierre	Géographie
M.	BILLARD Jean	Physique du solide
M.	BOILLY Bénoni	Biologie

.../...

M.	BOUGHON Pierre	Algèbre
M.	BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M.	BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M.	CELET Paul	Géologie générale
M.	CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M.	COEURE Gérard	Analyse
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOCT Jacques	Métallurgie
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M.	GRUSON Laurent	Algèbre
M.	GUILLAUME Jean	Microbiologie
M.	HECTOR Joseph	Géométrie
M.	LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M.	LACOSTE Louis	Biologie végétale
M.	LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M.	LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M.	LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences économiques
M.	PAQUET Jacques	Géologie générale
M.	POUZET Pierre	Analyse numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M.	TILLIEU Jacques	Physique théorique
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M.	AL FAKIR Sabah	Algèbre
M.	ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M.	ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie animale
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M.	BERZIN Robert	Analyse
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BODARD Marcel	Biologie végétale
M.	BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M.	BOSCQ Denis	Probabilités
M.	BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M.	BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

.../...

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphé-
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire riques
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWAF BACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SP[illegible] Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

.../...

M.	WALLART Francis	Spectrochimie infrarouge et Raman
M.	WARTEL Michel	Chimie inorganique
M.	WATERLOT Michel	Géologie générale
M.	WERNER Georges	Informatique fondamentale appliquée
M.	WOSNIAK Michel	Hydrométallurgie
Mme	ZINN Justin Nicole	Algèbre

A mes parents

A ma femme

A mes enfants

En témoignage

de reconnaissance

et d'affection

Ce travail a été réalisé conjointement au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, au Laboratoire de Chimie et Environnement, et au Centre de Calcul de l'Ecole Nationale Supérieure des Techniques Industrielles et des Mines de Douai.

Je remercie **Monsieur GERENTE,** *Ingénieur en Chef des Mines et Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Techniques Industrielles et des Mines de Douai, de m'avoir donné la possibilité de préparer ce mémoire.*

A **Monsieur LUCQUIN,** *Directeur du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, j'adresse toute ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.*

Je prie **Monsieur WARTEL,** *Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, qui me fait l'honneur de présider le jury de thèse, d'accepter tous mes remerciements pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à cette étude.*

Monsieur BARTAIRE, *Expert près de la Commission des Communautés Européennes, Direction Générale de l'Environnement de la Protection des Consommateurs et de la Sécurité Nucléaire, Département de la Pollution de l'Air,* **Monsieur GRATEPANCHE,** *Directeur des Recherches à l'Ecole Nationale Supérieure des Techniques Industrielles et des Mines de Douai, et* **Monsieur SOCHET,** *Directeur de Recherche au C.N.R.S. à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, ont accepté de juger ce travail. Je leur en suis très reconnaissant.*

J'exprime ma profonde reconnaissance à **Monsieur DECHAUX**, Maître Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, qui m'a proposé un sujet compatible avec mes activités professionnelles et qui a dirigé ce travail avec beaucoup d'attention.

Je remercie **Monsieur GUILLERMO**, Responsable du Laboratoire de Chimie et Environnement de l'Ecole Nationale Supérieure des Techniques Industrielles et des Mines de Douai, pour les conseils et l'aide amicale qu'il m'a prodigués.

Je remercie **Monsieur DAUL**, Responsable du Centre de Calcul de l'Ecole Nationale Supérieure des Techniques Industrielles et des Mines de Douai, de m'avoir permis d'utiliser le matériel informatique.

Que **Monsieur BOYAU** et ses camarades du Centre de Calcul, qui m'ont fait bénéficier de leur expérience, trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je remercie l'Association du Réseau d'Etude, de Mesure et d'Alerte pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique dans la zone de Lille Roubaix Tourcoing, l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis, le Laboratoire néerlandais TNO de Delft, la Direction Régionale de l'Industrie et de la Recherche du Nord - Pas-de-Calais, la Commission des Communautés Européennes, la Communauté Urbaine de Lille Roubaix Tourcoing et la Mairie de Roubaix, pour les documents et la collaboration qu'ils ont bien voulu m'apporter.

Je remercie également **Mademoiselle MEUNIER**, **Monsieur LHOYEZ** ainsi que **Monsieur DEBLOCK** et son équipe qui se sont acquittés avec gentillesse et compétence de la dactylographie et de la reproduction de ce mémoire.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : La pollution photochimique	3
1 - Manifestation du phénomène	3
2 - Définition	4
3 - Mécanisme chimique	4
4 - Les précurseurs	9
4.1 - Les oxydes d'azote	10
4.2 - Les hydrocarbures	13
4.3 - Le rayonnement ultraviolet solaire	19
5 - Les oxydants photochimiques	21
5.1 - L'ozone	21
5.2 - Les autres produits des réactions photochimiques	25
6 - Effets de l'ozone et des oxydants photochimiques sur l'homme et son environnement	29
6.1 - Effets sur la santé	29
6.2 - Effets sur la végétation	32
6.3 - Autres effets	32

Pages

CHAPITRE II : Description de l'épisode de pollution photochimique observé à Roubaix en Septembre 1982 33

1 - Mesure des polluants atmosphériques dans la région Nord - Pas-de-Calais 33

2 - Le réseau automatique de surveillance de la pollution atmosphérique de l'agglomération Lille-Roubaix-Tourcoing 35

3 - Résultats des mesures de pollution atmosphérique à Roubaix 38

4 - Mesures météorologiques 48

5 - Autres mesures de pollution effectuées en France et en Europe au mois de Septembre 1982 52

6 - Description de l'épisode de pollution photochimique de Roubaix en Septembre 1982 56

CHAPITRE III : Les modèles de simulation de la pollution photochimique 57

1 - Utilité des modèles de simulation dans le domaine de la pollution photochimique 57

2 - Les principaux modèles existants 59

2.1 - Le modèle EKMA 59

2.1.1 - But du modèle 59

2.1.2 - Description du modèle 60

2.1.3 - Formulation mathématique du modèle 66

2.1.4 - Applications du modèle 68

2.2 - Le modèle TNO 1978 70

2.3 - Le modèle AERE 71

2.4 - Le modèle SAI 71

Pages

CHAPITRE IV : Application du modèle EKMA à l'épisode de pollution photochimique de Septembre 1982 à Roubaix 77

1 - Description des données d'entrée 77

1.1 - Option TITL 79

1.2 - Option PLAC 79

1.3 - Option DILU 81

1.4 - Option EMIS 93

1.5 - Option TRAN 104

1.6 - Option REAC 106

1.7 - Option CALC 106

1.8 - Options PLOT et ISOP 109

2 - Description du listing de sortie des résultats d'une simulation 110

2.1 - Description du listing de sortie correspondant à une simulation simple 111

2.2 - Description du listing de sortie correspondant aux options PLOT et ISOP 111

3 - Résultats des simulations concernant Roubaix du 15 au 17 Septembre 1982 119

3.1 - Comparaison des résultats des simulations et des mesures observées 119

3.1.1 - Concentrations en ozone calculées et mesurées 121

3.1.2 - Concentrations en HCNM et en NO_x calculées et mesurées 121

3.1.3 - Conclusions 126

3.2 - Etude de sensibilité du modèle 127

3.2.1 - Variation de la date de simulation 127

3.2.2 - Variation de la latitude 128

3.2.3 - Variation de la hauteur de mélange initiale et finale 128

Pages

3.2.5 - Variation de la concentration initiale d'ozone se trouvant dans la couche de mélange 131

3.2.6 - Variation de la concentration des polluants se trouvant au-dessus de la couche de mélange 134

3.2.7 - Variation de la réactivité 136

3.3 - Variation des concentrations initiales en hydrocarbures non méthaniques et en oxydes d'azote 140

3.3.1 - Construction des isopleths 140

3.3.2 - Réduction de la concentration en précurseurs 142

CONCLUSION 147

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 149

INTRODUCTION

La pollution atmosphérique par le "smog" photochimique, dont un des constituants majeurs est l'ozone, subit actuellement un regain d'actualité. En effet, en plus de son impact connu sur la santé humaine et les constructions, elle est partiellement impliquée dans le phénomène des pluies acides qui font mourir les forêts.

Ce travail s'intègre dans une étude supportée par la Commission des Communautés Européennes, ayant à long terme des objectifs législatifs, à savoir, pour les pays membres, la formulation de directives concernant les rejets d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures dans l'atmosphère. Ces corps sont en effet les précurseurs à l'origine de la formation d'ozone dans les basses couches atmosphériques par voie photochimique. Ils sont essentiellement issus des véhicules automobiles, de l'activité industrielle et du chauffage.

L'étude des résultats provenant des réseaux automatiques de mesure de la pollution atmosphérique a permis d'identifier un épisode de pollution photochimique particulièrement intéressant en Septembre 1982. Cet épisode a affecté toute l'Europe de l'Ouest. Il a tout d'abord fait l'objet d'une étude sur le terrain ; à cette époque, des conditions anticycloniques et des concentrations élevées en précurseurs ont entraîné un taux de pollution atteignant à Roubaix, "épicentre" de l'épisode, 570 $\mu g/m^3$ d'ozone. Il faut noter qu'aux Etats-Unis la concentration moyenne horaire à ne pas dépasser plus d'une fois par an est égale à 235 $\mu g/m^3$.

Nous avons alors tenté de simuler sur ordinateur, au moyen du modèle EKMA-OZIPP, transféré depuis l'Environmental Protection Agency américain, l'épisode mis en évidence par le réseau automatique de surveillance de la pollution atmosphérique de la région Lille-Roubaix-Tourcoing. Il s'agit d'un modèle lagrangien à boîte unique, soumis à l'hypothèse d'homogénéité, qui prend en compte des paramètres météorologiques et physicochimiques. Il comporte un mécanisme chimique constitué de 76 réactions qui a été mis au point à la suite de travaux effectués en chambre de simulation.

Ce modèle a ensuite été soumis à une étude de sensibilité afin de préciser le retentissement de l'imprécision des données d'entrées sur les résultats de la simulation.

En dernier lieu, nous avons essayé de prévoir l'effet de la diminution des concentrations initiales en oxydes d'azote et en hydrocarbures, seuls paramètres sur lesquels il est possible d'intervenir en contrôlant les rejets.

CHAPITRE I

La pollution photochimique

I - MANIFESTATION DU PHENOMENE

Le smog photochimique a été observé pour la première fois en 1944 dans la région de Los Angelès. Depuis cette date, le phénomène a été mis en évidence dans de nombreuses agglomérations urbaines ou industrielles des Etats-Unis mais aussi en Europe (Pays-Bas, Allemagne, Grande-Bretagne, France...), en Australie, au Japon. Les mass-média en ont abondamment parlé à l'occasion des derniers jeux olympiques qui se sont déroulés en Juillet 1984 à Los Angelès.

Le brouillard photochimique se produit généralement par temps chaud et ensoleillé, le vent étant calme et la pression atmosphérique élevée (anticyclone). Il se traduit par une brume légère contenant des composés oxydants tels que l'ozone, le dioxyde d'azote, le nitrate de peroxyacétyle (PAN) et des aérosols. Ce genre de pollution provoque chez l'homme l'irritation des voies respiratoires et des yeux.

Le smog photochimique ne doit pas être confondu avec le smog acide dû en grande partie au dioxyde de soufre et aux poussières émises par la combustion du charbon (1).

2 - DEFINITION

HAGEN-SMIT (2) en 1952 a démontré que l'irradiation d'un mélange d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures par un rayonnement ultraviolet conduit à la formation de polluants identiques à ceux rencontrés lors des épisodes de smog photochimique.

Les réactifs principaux, oxydes d'azote et hydrocarbures, appelés aussi précurseurs, sont des polluants primaires présents naturellement dans l'atmosphère mais aussi émis par les sources liées aux activités humaines.

Ces polluants, après irradiation par la partie ultraviolette de la lumière solaire, donnent naissance à des polluants secondaires, appelés oxydants photochimiques, l'ozone étant le plus abondant de ces composés.

3 - MECANISME CHIMIQUE

De nombreuses expériences d'irradiation U.V. de mélanges constitués d'oxydes d'azote et de un ou plusieurs hydrocarbures (3) ont permis l'élaboration de différents mécanismes. Le schéma général de ces mécanismes est décrit ci-après.

Dans un premier temps, la formation d'ozone peut s'expliquer uniquement à partir des oxydes d'azote.

En effet, sous l'influence des photons ultraviolets du soleil, le dioxyde d'azote NO_2 se dissocie suivant la réaction ① :

$$① \quad NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O$$

L'atome d'oxygène O ainsi libéré est très réactif et va réagir rapidement avec une molécule d'oxygène de l'air pour former de l'ozone O_3 suivant la réaction ② :

$$② \quad O + O_2 \longrightarrow O_3$$

L'ozone étant également un élément réactif va réagir avec le monoxyde d'azote NO suivant la réaction ③ :

$$③ \quad O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2$$

Le dioxyde d'azote pourra être de nouveau photodissocié (réaction ①). Les réactions ① , ② et ③ constituent le cycle photolytique du dioxyde d'azote en l'absence d'hydrocarbures, ce cycle est reproduit sur la figure 1.

Ce processus permet d'expliquer la présence d'ozone à de faibles teneurs mais des hydrocarbures doivent être également présents dans l'atmosphère pour obtenir les concentrations élevées d'ozone mesurées lors d'épisodes de pollution photochimique.

En effet, la présence d'hydrocarbures dans l'atmosphère va permettre la formation de radicaux très réactifs tels que ROO$^{\bullet}$ (radical peroxyle), $RC{=}O{-}OO^{\bullet}$ (radical peroxyacyle), $RC{=}O{-}O^{\bullet}$ (radical acylate). Le monoxyde d'azote peut alors être oxydé par des radicaux suivant par exemple la réaction ④ et non plus uniquement par l'ozone dont la concentration augmentera.

$$④ \quad ROO^{\bullet} + NO \longrightarrow NO_2 + RO^{\bullet}$$

Le cycle photolytique du dioxyde d'azote modifié par la présence d'hydrocarbures est représenté sur la figure 2.

D'après de nombreux travaux (4 à 13), il est possible de proposer un mécanisme simplifié de formation des radicaux à partir d'un alcane et d'un alcène. Ce mécanisme est basé sur l'attaque des hydrocarbures par des espèces très réactives : l'atome d'oxygène, le radical hydroxyle et l'ozone.

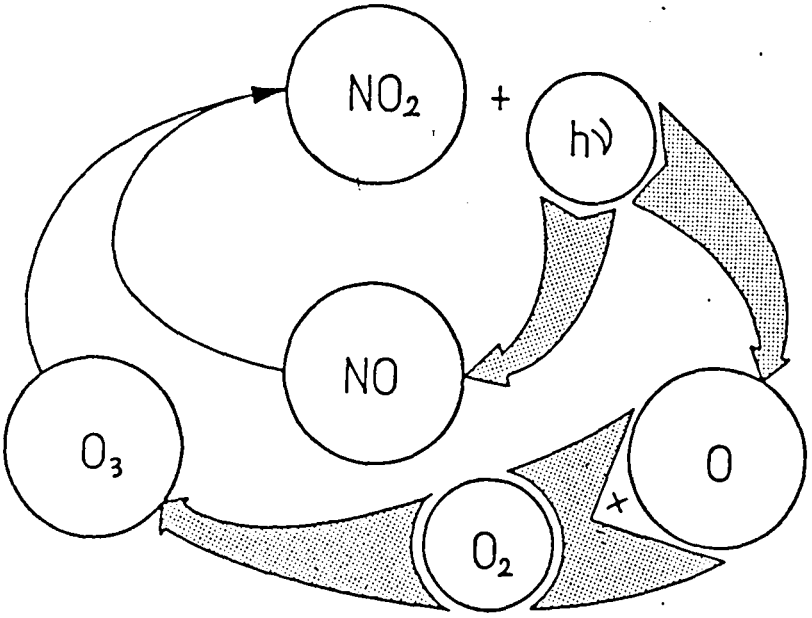


Figure 1 : Cycle photolytique du dioxyde d'azote dans l'atmosphère en l'absence d'hydrocarbures

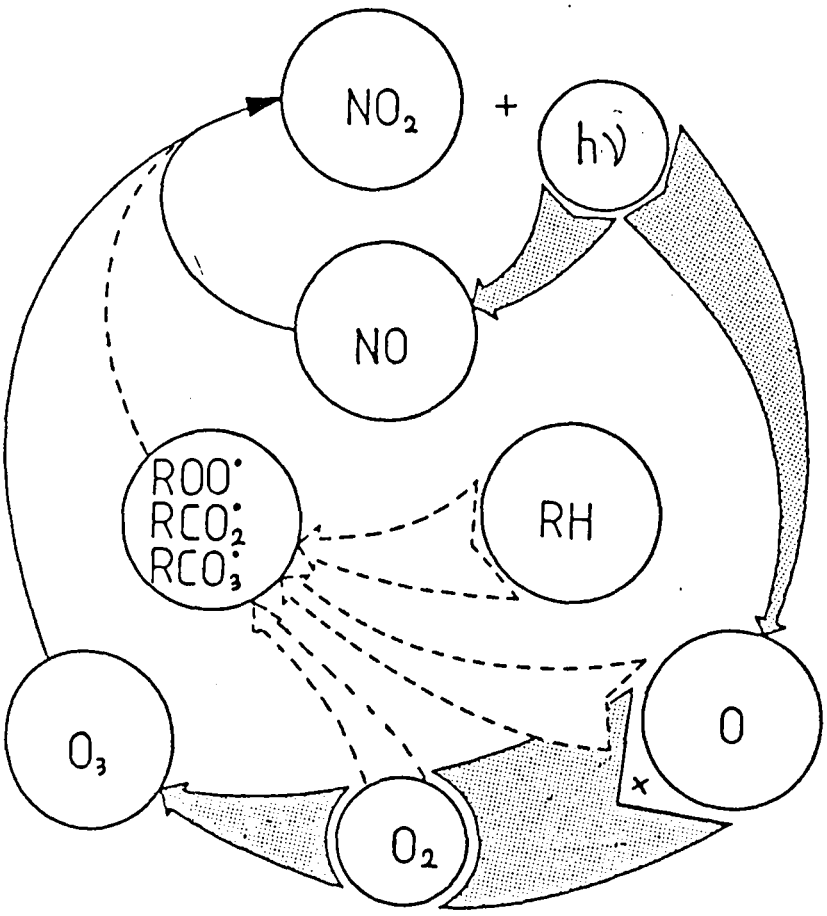


Figure 2 : Intervention des hydrocarbures dans le cycle photolytique du dioxyde d'azote

L'atome d'oxygène peut provenir de la réaction (1) et l'ozone de la réaction (2). Le radical hydroxyle $OH^{\bullet}$ peut être formé à partir des réactions suivantes :

(5) $NO + NO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ HNO_2$

(6) $HNO_2 + h\nu \longrightarrow NO + OH^{\bullet}$

(7) $OH^{\bullet} + CO \longrightarrow CO_2 + H^{\bullet}$

(8) $H^{\bullet} + O_2 \longrightarrow HO_2^{\bullet}$

(9) $2\ HO_2^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2 + O_2$

(10) $H_2O_2 + h\nu \longrightarrow 2\ OH^{\bullet}$

La formation des radicaux, à partir d'un alcane RH et d'un alcène $R_1R_2C = CR_3R_4$ (R_1, R_2, R_3, R_4 représentent un groupement alkyle C_nH_{2n+1} ou un atome d'hydrogène), peut être divisée en deux étapes :

- 1ère étape : attaque par les espèces réactives

(11) $RH + O \longrightarrow R^{\bullet} + OH^{\bullet}$
(radical alkyle)

(12) $RH + OH^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + H_2O$

(13) $R_1R_2C = CR_3R_4 + O \longrightarrow R_1R_2C - O - CR_3R_4$
(époxyde)

$\longrightarrow R_1 - C^{\bullet}(R_2)(R_3) + R_4 - C^{\bullet}=O$
(radical acyle)

(14) $$R_1R_2C=CR_3R_4 + OH^{\bullet} \longrightarrow R_1R_2\dot{C}-CR_3R_4-OH$$
(radical α hydroxyalkyle)

(15) $$R_1R_2C=CR_3R_4 + O_3 \longrightarrow R_1R_2C=O + R_3R_4C=O \longrightarrow O$$
(cétone ou aldéhyde) (composé instable)

(16) $$R_3R_4C=O \longrightarrow O \longrightarrow R-C^{\bullet}{=}O + R_4-O^{\bullet}$$
(radical alcoxyle)

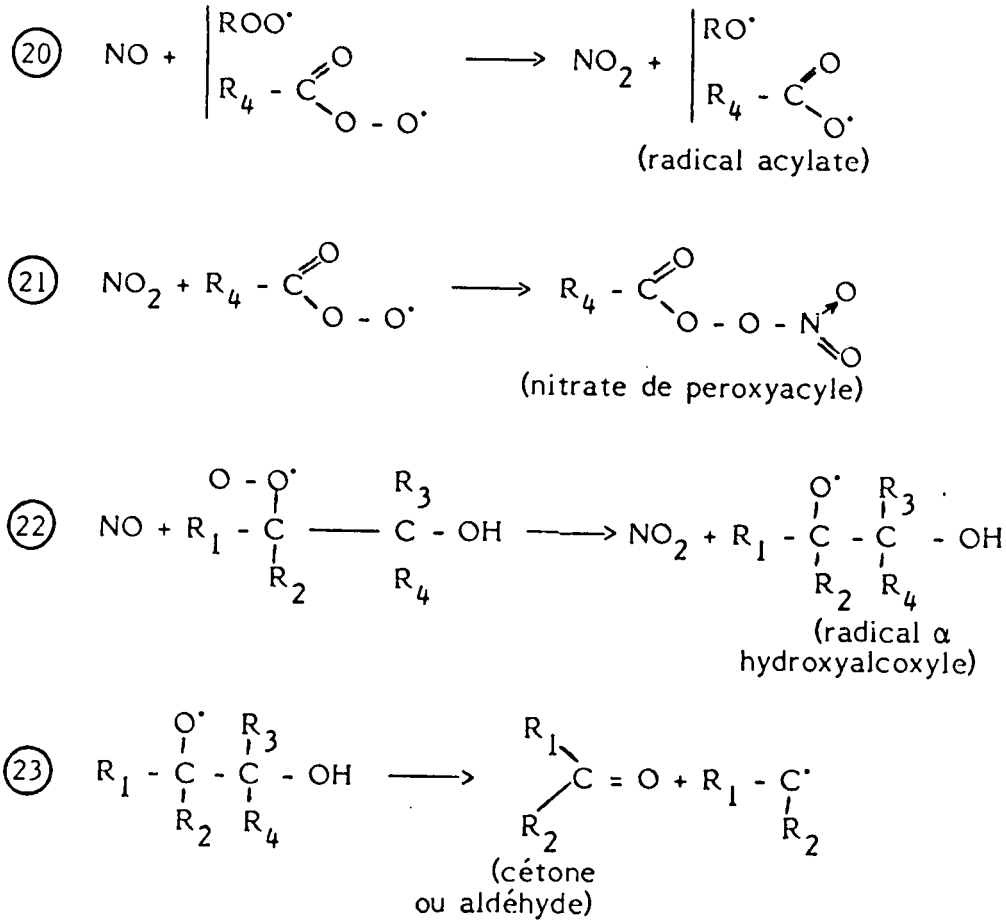
- 2ème étape : oxydation des radicaux par l'oxygène

(17) $$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow ROO^{\bullet}$$
(radical peroxyle)

(18) $$R_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}{}^{\bullet} + O_2 \longrightarrow R_4-C{=}O\,{}_{O-O^{\bullet}}$$
(radical peroxyacyle)

(19) $$R_1R_2\dot{C}-CR_3R_4-OH + O_2 \longrightarrow R_1-C(O-O^{\bullet})R_2-CR_3R_4-OH$$
(radical α hydroxyalkyle peroxyle)

Les radicaux ainsi formés peuvent alors réagir entre eux ou avec d'autres composés, les oxydes d'azote par exemple.



4 - LES PRECURSEURS

Un polluant atmosphérique est, d'après CHOVIN (14), une substance qui, à un instant donné, se trouve dans l'air ambiant à une concentration significativement supérieure à sa concentration "habituelle", celle-ci pouvant d'ailleurs être nulle.

Les polluants atmosphériques proviennent principalement de la fabrication et de l'utilisation des combustibles, des solvants, des produits chimiques en général. La source de pollution la plus répandue est la combustion du charbon, des produits pétroliers et du gaz naturel dans les appareils de chauffage domestique, les chaudières industrielles et dans les moteurs à allumage commandé ou diesels des véhicules.

Lorsque la combustion est complète, elle donne naissance au dioxyde de carbone et à l'eau, produits peu ou pas toxiques. La combustion n'étant jamais complète, les gaz de combustion contiennent également des imbrûlés constitués des hydrocarbures du combustible (généralement des alcanes linéaires, ramifiés et cycliques, des hydrocarbures aromatiques) mais aussi des produits de combustion partielle (du monoxyde de carbone, des hydrocarbures éthyléniques et acétyléniques, des aldéhydes).

La combustion se faisant en présence d'air, l'oxygène et l'azote réagissent à température élevée pour former des oxydes d'azote et principalement le monoxyde d'azote (nommé dans ce cas NO "thermique"). Si le carburant contient de l'azote sous forme organique, il se forme aussi du NO (nommé NO "rapide") avec un rendement beaucoup plus élevé. Le monoxyde d'azote peut s'oxyder en dioxyde d'azote au contact de l'air ambiant.

Les gaz de combustion contiennent également du dioxyde de soufre provenant de l'oxydation du soufre généralement présent dans les combustibles.

4.1 - Les oxydes d'azote

Le monoxyde d'azote NO produit biologiquement forme la majeure partie des oxydes d'azote NO_x. En 1970, suivant un document de l'OTAN (15), sur le globe entier, les sources naturelles produisaient environ 450 millions de tonnes de NO_x, les sources technologiques en émettant 50 millions de tonnes, mais ces chiffres bruts ne tiennent pas compte de la répartition spatiale.

En zone urbaine ou industrielle, les teneurs en NO_x sont 10 à 100 fois plus élevées qu'en zone rurale, ce qui indique donc l'importance des émissions par l'activité humaine.

Dans le tableau I figure la répartition des émissions d'oxydes d'azote suivant différents secteurs d'activités en France en 1982 (16). Dans ce tableau, il n'est pas tenu compte de la distribution spatiale des sources, en effet au centre des villes le pourcentage des émissions de NO_x dues à la circulation automobile est bien supérieur à 52 % des émissions totales.

TABLEAU I

Emissions d'oxydes d'azote en France en 1982

Secteur d'activité	Pourcentage des émissions
Transport	52
E.D.F + C.D.F	18
Industrie + Agriculture	17
Raffinerie	2
Résidentiel + tertiaire	11
Emissions totales en kilotonnes	1 337

L'existence du dioxyde d'azote NO_2 est due principalement à l'oxydation de NO par :

- l'oxygène $2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$ (1)
- l'ozone $NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$ (2)
- les radicaux $NO + ROO^{\cdot} \longrightarrow NO_2 + RO^{\cdot}$ (3)

Les réactions (2) et (3) sont favorisées par l'énergie U.V. de la lumière solaire et la présence d'hydrocarbures qui permettent la création de l'ozone et des radicaux comme il a été décrit au paragraphe 3.

Le dioxyde d'azote peut être réduit en monoxyde d'azote par les photons U.V. de longueur d'onde comprise entre 3 000 et 4 000 Å qui ont une énergie supérieure à l'énergie (71,7 kcal/mole) de la liaison NO de NO_2, lors de cette réaction photochimique, il y a libération d'un atome d'oxygène très réactif.

En général, la concentration en monoxyde d'azote est supérieure à celle en dioxyde d'azote sauf pendant les mois d'été. La teneur maximale en NO est généralement observée entre 7 et 9 heures le matin lorsque la circulation automobile est intense, la concentration maximale de NO_2 apparaît 1 à 2 heures après celle de NO.

Un exemple typique de la variation journalière des concentrations d'oxydes d'azote en été à Delft (Pays-Bas) est représentée sur la figure 3 (17).

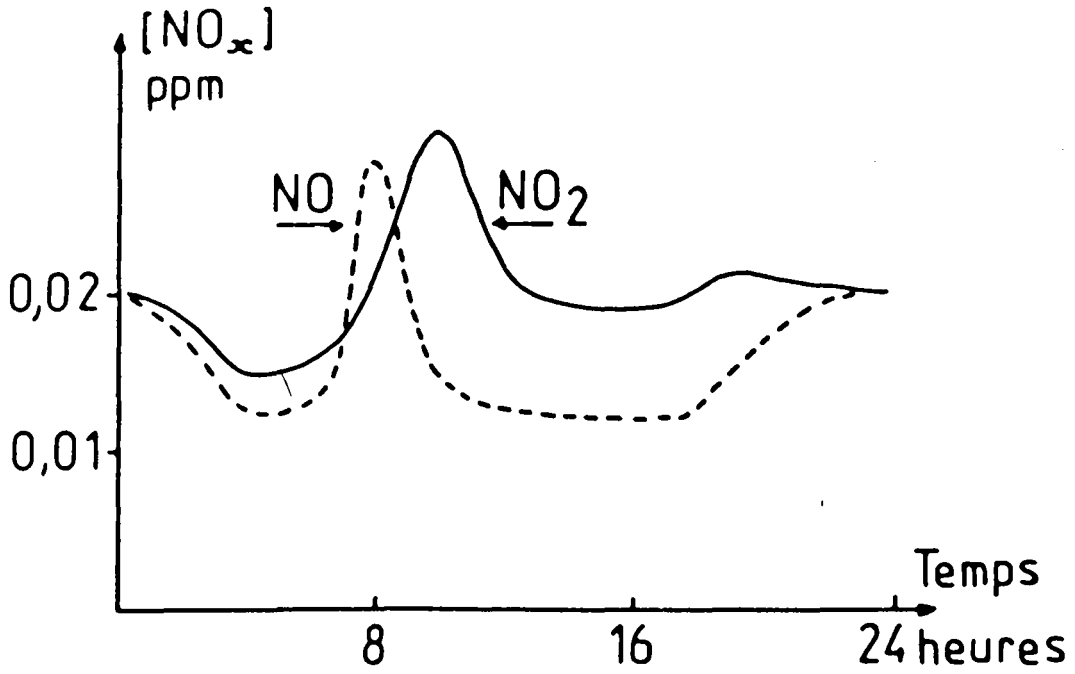


Figure 3 : Variation journalière moyenne de la concentration en oxydes d'azote aux mois de Juin et Juillet

D'après R. BOS et autres (17), la concentration moyenne annuelle à Delft en 1977 est de l'ordre de 30 ppb de NO (40 µg/m³) et 25 ppb de NO_2 (47 µg/m³). Des pointes de 890 ppb de NO (1 090 µg/m³) et 250 ppb de NO_2 (470 µg/m³) ont été mesurées aux Pays-Bas.

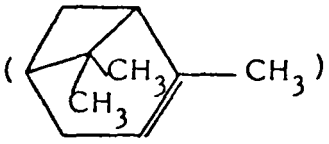
Le dioxyde d'azote, outre son rôle de précurseur de l'ozone, est un oxydant qui attaque en particulier les voies respiratoires de l'homme. Certains pays essaient donc de limiter les émissions de NO_x et se fixent des valeurs limites de concentration atmosphérique. Dans son programme de lutte contre la pollution, le Japon préconise de ne pas dépasser 21 ppb de NO_2 (40 µg/m³) en moyenne journalière.

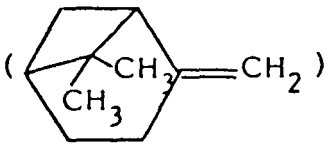
Aux Etats-Unis, l'Environment Protection Agency (E P A) propose d'établir une norme fixant la teneur moyenne annuelle en NO_x entre 50 et 80 ppb (90 à 150 µg/m³).

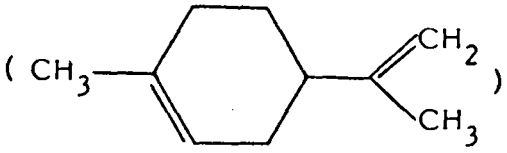
4.2 - Les hydrocarbures

La fermentation bactérienne est à l'origine de l'hydrocarbure gazeux le plus répandu dans l'atmosphère : le méthane. Sa concentration naturelle varie de 1,2 à 1,5 ppm (18). La présence de méthane et d'alcanes légers dans l'air peut être également due à l'infiltration de ces composés à travers le sol, à partir des gisements de gaz naturel.

La végétation, et en particulier celle de la forêt, est à l'origine de l'émission d'hydrocarbures légers et de composés tels que l'isoprène ($CH_2 = CH - C(CH_3) = CH_2$) et des monoterpènes

- α pinène 

- β pinène 

- limonène 

Le tableau II regroupe les mesures effectuées en zone forestière par RASMUSSEN et autres (19). D'après ce tableau, les teneurs rencontrées sont beaucoup plus faibles que celles du méthane.

TABLEAU II

Concentration moyenne d'hydrocarbures dans une zone forestière

Hydrocarbure	Concentration moyenne ppb
Ethane	5
Propane	4,5
Isobutane	1,5
n-butane	2,7
n-pentane	2,4
Isoprène	6,6
α pinène	0,4

En zone urbaine et (ou) industrielle, les émissions d'hydrocarbures proviennent surtout de la circulation automobile et (ou) de l'activité industrielle. Dans le tableau III figure une classification par DERWENT et HOV (20) des émissions d'hydrocarbures dans l'agglomération londonienne suivant différentes sources d'émissions.

TABLEAU III

Répartition des émissions d'hydrocarbures dans l'agglomération londonienne

Source d'émissions d'hydrocarbures	Pourcentage des émissions totales
Gaz d'échappement des véhicules à essence	37
Gaz d'échappement des véhicules à moteur diesel	6
Evaporation au niveau des véhicules	7
Gaz de combustion des installations fixes	4
Utilisation de solvants	23
Procédés industriels	9
Industries du pétrole	12
Perte au niveau des gisements de gaz naturel	2

Les hydrocarbures qui interviennent dans la formation de l'ozone et des oxydants sont en phase gazeuse, l'analyse dans l'atmosphère se limite généralement aux hydrocarbures dont le nombre d'atomes de carbone est inférieur à 10. NELSON et QUIGLEY (21) ont dosé les hydrocarbures de C_1 à C_{10} dans l'atmosphère de Sydney (Australie), leurs résultats sont rassemblés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Composition en hydrocarbures de l'atmosphère de Sydney

Hydrocarbure	Concentration moyenne ppb	Pourcentage molaire
Ethane	7,5	6,2
Ethylène	12,5	10,4
Acetylene	10,1	8,4
Propane	5,9	4,9
Propylène	7,4	6,1
Methylacetylène	0,5	0,4
Butane	7,5	6,2
Isobutane	4,7	3,9
1-butène	1,0	0,8
Isobutène	1,4	1,2
Trans-2-butène	1,1	0,9
Cis-2-butène	1,0	0,8
Pentane	5,0	4,1
Isopentane	9,0	7,5
1-pentène	0,4	0,3
Trans-2-pentène	0,6	0,5
Cis-2-pentène	0,7	0,6
2-methyl-1-butène	0,5	0,4
2-methyl-2-butène	1,3	1,0
Cyclopentane	0,8	0,6
Hexane	2,1	1,7
2-méthylpentane	2,6	2,2
3-méthylpentane	1,6	1,4
2,2-diméthylbutane	0,5	0,4
2,3-diméthylbutane	0,9	0,7
Méthylcyclopentane	1,2	1,0
Cyclohexane	0,9	0,7
Benzène	2,6	2,2
Heptane	0,7	0,5
2-méthylhexane	1,2	1,0
3-méthylhexane	0,8	0,7
2,4-diméthylpentane	0,7	0,6
Méthylcyclohexane	0,6	0,5
1,3-dimethylcyclopentane	0,2	0,2
Toluène	8,9	7,4
Octane	0,4	0,3
2,2,4-triméthylpentane	1,2	1,0
Autres alcanes en C_8	2,0	1,6
Ethylbenzène	1,3	1,1
m,p-xylènes	3,9	3,3
o-xylène	1,5	1,2
Nonane	0,4	0,3
Propylbenzène	0,4	0,3
1,2,4-triméthylbenzène	1,3	1,1
1,3,5-triméthylbenzène	0,5	0,4
m,p-éthyltoluènes	1,1	0,9
o-éthyltoluène	0,4	0,3
Décane	0,5	0,4

Les hydrocarbures, mis en évidence en agglomération urbaine, se retrouvent généralement dans la composition des gaz d'échappement et, pour une grande partie d'entre eux, dans celle de l'essence (22, 23).

Comme pour les oxydes d'azote, les concentrations maximales d'hydrocarbures se rencontrent en début de matinée en zone urbaine. La concentration baisse au cours de la journée du fait de la transformation de ces hydrocarbures en polluants secondaires.

Les hydrocarbures ne réagissent pas tous à la même vitesse, c'est ainsi qu'une oléfine, du fait de sa double liaison, est plus facilement attaquée par un atome d'oxygène ou un radical hydroxyle qu'un alcane. Les oléfines donnent plus facilement des radicaux de type $RCO_3^{\bullet}$ qui oxydent NO et permettent donc à l'ozone de s'accumuler. Les mesures de réactivité sont basées sur des expériences en chambre de simulation (24, 25, 26) qui consistent à irradier un mélange d'air contenant un hydrocarbure et des oxydes d'azote de concentrations initiales connues, et à déterminer le plus souvent la concentration d'ozone mais aussi parfois celles d'autres oxydants (PAN, aldéhydes). DARNALL et autres (27) ont proposé une classification de la réactivité des hydrocarbures basée sur la vitesse de réaction de ces hydrocarbures avec les radicaux $OH^{\bullet}$, ce classement est représenté dans le tableau V.

TABLEAU V

Réactivité de différents composés basée sur la réaction avec les radicaux OH°

Composé	Réactivité relative au méthane
Methane	1
CO	18
Acetylène	23
Ethane	33
Benzène	180
Propane	270
n-butane	375
Isopentane	420
Methyl ethylcétone	440
2-methylpentane	670
Toluène	750
n-propylbenzène	770
Isopropylbenzène	770
Ethylène	790
n-hexane	790
3-methylpentane	900
Ethylbenzène	1 000
p-xylène	1 530
p-ethyltoluène	1 625
o-ethyltoluène	1 710
o-xylène	1 750
Methyl isobutylcétone	1 920
m-ethyltoluène	2 420
m-xylène	2 920
1,2,3-trimethylbenzène	3 100
Propène	3 150
1,2,4-trimethylbenzène	4 170
1,3,5-trimethylbenzène	6 190
cis-2-butène	6 730
α-pinène	8 750
1,3-butadiène	9 670
2-methyl-2-butène	10 000
2,3-dimethyl-2-butène	14 000
d-limonène	18 800

D'après ce tableau, il est à remarquer qu'un hydrocarbure tel que le propène, dont la concentration en atmosphère urbaine est 200 fois plus faible que celle du méthane, a une réactivité 3 000 fois plus importante que celui-ci. Il faut également noter que le d-limonène, émis par la végétation forestière, est 18 800 fois plus réactif que le méthane.

L'analyse détaillée des hydrocarbures telle qu'elle figure dans le tableau IV n'est pas courante. Par contre, la mesure du méthane d'une part et de l'ensemble des hydrocarbures (hydrocarbures totaux HCT) d'autre part est beaucoup plus fréquente. La différence entre la concentration des hydrocarbures totaux et celle du méthane représente la teneur en hydrocarbures non méthaniques (HCNM). Le méthane ayant une réactivité pratiment nulle dans les conditions de la basse atmosphère, les hydrocarbures non méthaniques représentent donc la partie réactive des hydrocarbures.

4.3 - Le rayonnement ultraviolet solaire

Il peut être considéré comme étant un agent nécessaire à la formation des polluants oxydants car il est à l'origine de la réaction de départ des mécanismes :

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O \ (\lambda < 415 \text{ nm})$$

mais il peut être également à l'origine de la formation d'espèces très réactives (atome d'oxygène, radical hydroxyle) (28) :

$$O_3 + h\nu \longrightarrow O_2 + O \quad (\lambda < 340 \text{ nm})$$
$$HNO_2 + h\nu \longrightarrow OH^{\bullet} + NO \quad (\lambda < 395 \text{ nm})$$
$$HNO_3 + h\nu \longrightarrow OH^{\bullet} + NO_2 \quad (\lambda < 360 \text{ nm})$$
$$H_2O_2 + h\nu \longrightarrow OH^{\bullet} + OH^{\bullet} \quad (\lambda < 380 \text{ nm})$$

Le spectre solaire est continu, il s'étend des rayons X ($\lambda \simeq 0,1$ Å) aux ondes radio ($\lambda = 1$ m) mais sa longueur d'onde d'intensité maximale se situe vers 0,5 µm. La lumière solaire, avant d'arriver sur la terre, est en partie absorbée ou réfléchie par les gaz et poussières de l'atmosphère. Ainsi, l'ozone contenu dans la haute atmosphère absorbe une grande partie des rayons U.V. dont la longueur d'onde est comprise entre 40 et 4 000 Å, d'autres gaz tels que la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone absorbent fortement le rayonnement infrarouge. La figure 4 représente la répartition spectrale du rayonnement solaire au sol (29). Un ciel nuageux augmente les phénomènes d'absorption et de réflexion et abaisse bien entendu l'intensité de la lumière solaire.

L'intensité du rayonnement U.V. est liée à l'angle d'incidence des rayons solaires ; cet angle varie avec la latitude du lieu considéré, l'époque de l'année et l'heure de la journée.

La puissance maximale, par ciel clair, du rayonnement U.V., mesurée aux Pays-Bas (28) au mois de juin à midi est égale à 125 $W.m^{-2}$.

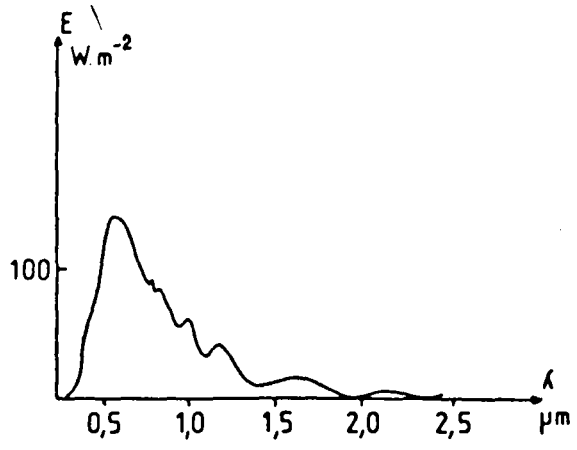


Figure 4 : Spectre de la lumière solaire par ciel clair

5 - LES OXYDANTS PHOTOCHIMIQUES

C'est le nom qui est donné couramment aux produits des réactions photochimiques. L'ozone et le dioxyde d'azote sont les plus abondants de ces produits, la mesure de leur concentration est relativement simple et assez fréquente. Il est à noter que le dioxyde d'azote joue à la fois le rôle de réactif et de produit. Mais il existe d'autres oxydants photochimiques : les nitrates de péroxyacyle ($R\,C(=O)OO\,NO_2$), les acides (formique et nitrique par exemple), les aldéhydes et cétones et également les aérosols.

5.1 - L'ozone

La principale source d'ozone naturelle est la photodissociation, dans la stratosphère (entre 10 et 80 km d'altitude), de l'oxygène par les photons ultraviolets du soleil dont la longueur d'onde est inférieure à 2 400 Å.

$$O_2 + h\nu \longrightarrow O + O$$
$$O_2 + O \longrightarrow O_3$$

La variation verticale de la concentration d'ozone d'après CRAIG (30), représentée sur la figure 5, passe par un maximum de l'ordre de 150 ppb (300 $\mu g/m^3$) entre 20 et 30 km d'altitude.

La couche d'ozone stratosphérique absorbe une partie du rayonnement U.V. solaire, en particulier les photons de courte longueur d'onde et joue ainsi le rôle de filtre protecteur sur le plan biologique. Cette absorption de photons diminue la production d'atomes d'oxygène et en conséquence réduit la concentration d'ozone lorsque l'altitude diminue et la rend très faible au niveau du sol.

L'ozone peut également être produit naturellement par décharge électrique lors des orages.

La concentration en ozone, dans les régions éloignées des centres urbains et industriels, varie de 0 à 50 ppb (31). SINGH et autres (32) expliquent des teneurs moyennes annuelles dans des régions rurales des Etats-Unis de 50 ppb par des intrusions d'ozone stratosphérique dans la troposphère (entre le sol et 10 km d'altitude). Cette hypothèse a été confirmée par dosage du béryllium 7 qui est un traceur de l'air stratosphérique (33).

Par contre, cette théorie ne peut pas expliquer (34) les teneurs élevées en ozone mesurées dans des sites urbains et industriels. Dans le tableau VI figurent quelques pointes de concentration horaires en ozone observées dans plusieurs pays.

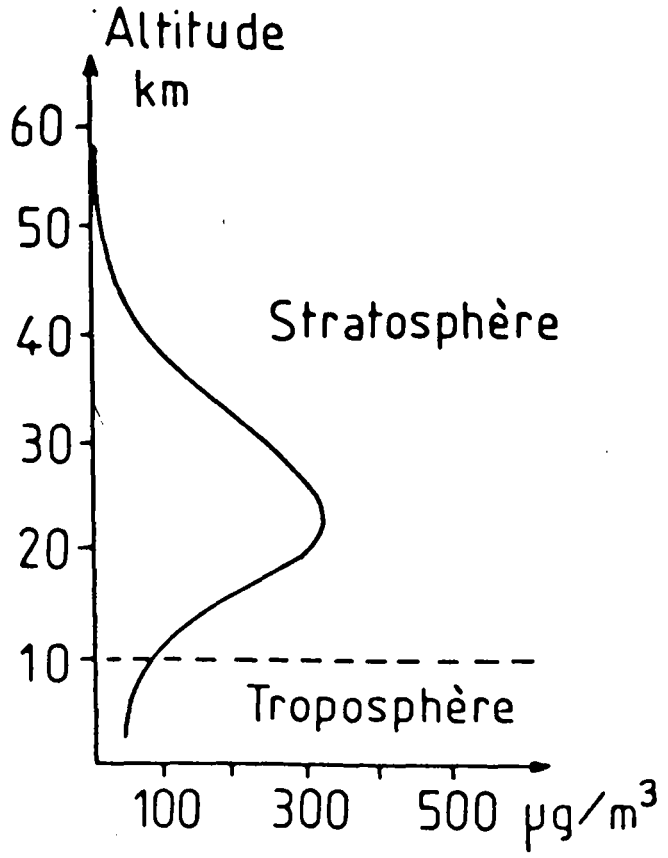


Figure 5 : Variation verticale de la concentration en ozone dans l'atmosphère, à une latitude de 47°N

TABLEAU VI

Quelques pointes de pollution observées dans différents pays

Lieu	Période	Concentration d'ozone moyenne horaire maximale (ppb)
Tokyo (Japon)	1981	250
Passadena (U.S.A.)	1973	590
Claremont (U.S.A.)	1978	450
Upland (U.S.A.)	1980	400
Sydney (Australie)	1977	340
Vlaardingen (Pays-Bas)	1976	270
Port de Bouc (France)	1975	180

Les concentrations élevées sont généralement observées dans des conditions météorologiques particulières : situation anticyclonique (pression atmosphérique élevée), température élevée, ensoleillement important, ciel peu nuageux.

Les concentrations maximales sont le plus souvent mesurées dans le courant de l'après-midi comme l'indiquent les figures 6 et 7 représentant la variation d'ozone au cours de la journée pendant un épisode de pollution photochimique en Californie (35) (figure 6), et dans la forêt landaise (36) (figure 7). Par contre, SINGH et autres (32) ont montré que dans les sites éloignés des centres urbains et industriels, la concentration d'ozone reste pratiquement constante au cours de la journée.

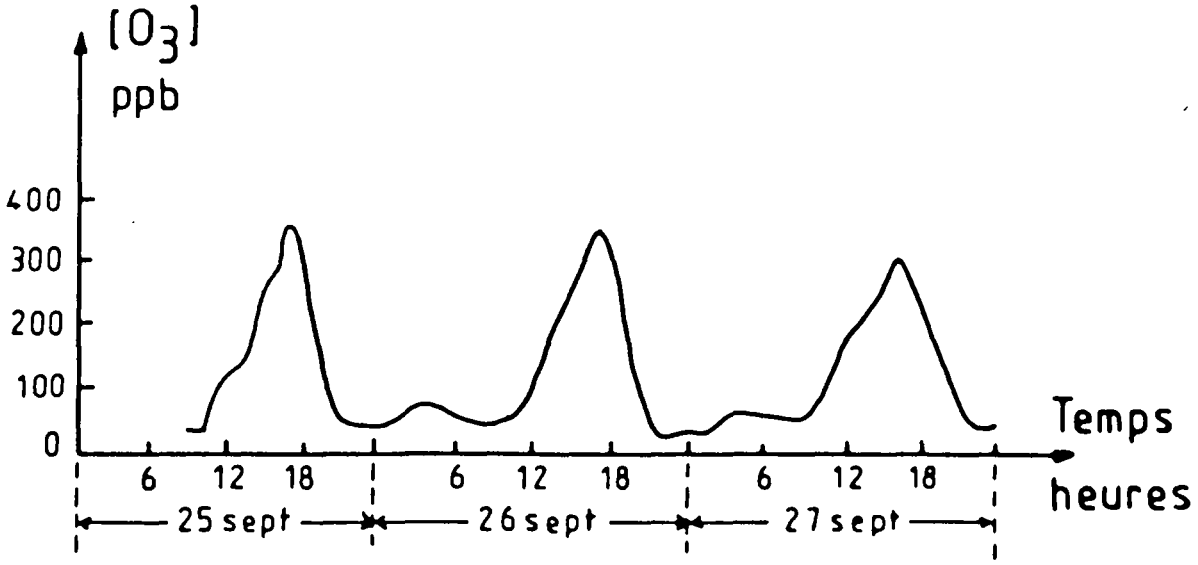


Figure 6 : Variation de la concentration en ozone à Claremont (Californie) du 25 au 27 Septembre 1980 d'après GROSJEAN (35)

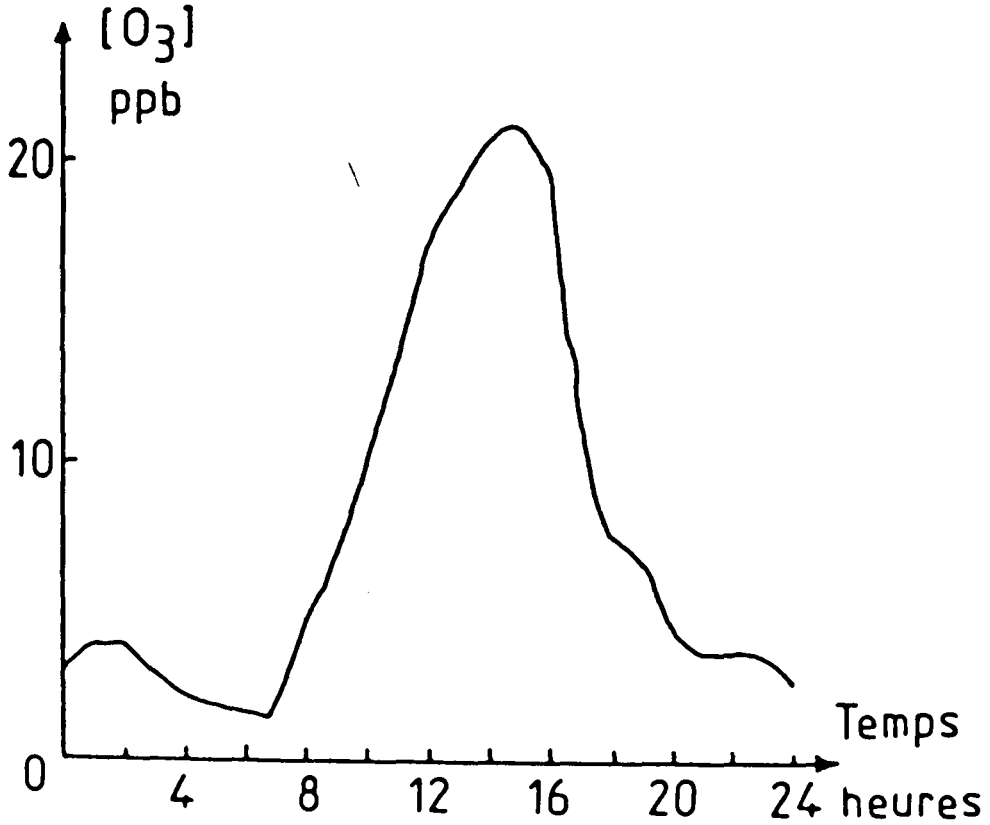


Figure 7 : Variation de la concentration moyenne en ozone sur sept jours en Octobre 1978 dans la forêt des Landes d'après KIM (36)

Les variations diurnes d'ozone ne peuvent être expliquées que par des mécanismes photochimiques semblables à celui décrit au paragraphe 3, les précurseurs étant d'origine anthropogénique en Californie et d'origine naturelle dans les Landes.

L'ozone et ses précurseurs peuvent être transportés par le vent dans des zones rurales ou d'autres zones urbaines. Des précurseurs émis dans une zone urbaine ou industrielle et évoluant dans des conditions météorologiques favorables sont parfois, plusieurs jours après leur émission, à l'origine des teneurs importantes d'ozone dans des sites ruraux. C'est ainsi que WOLFF et LIOY (33) ont décrit un cas de transport des polluants photochimiques à travers toute la partie est des Etats-Unis. L'ozone prend naissance dans l'air chargé d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote du Golfe du Mexique. Cet air pollué, poussé par le vent du sud-ouest atteint New-York six jours après. Les concentrations moyennes d'ozone mesurées le long de la trajectoire de l'air varient entre 120 et 130 ppb, des teneurs de l'ordre de 200 ppb ont été enregistrées dans des zones rurales.

Dans leur lutte contre la pollution atmosphérique, certains pays se sont fixés des concentrations limites en ozone. C'est ainsi que les Etats-Unis ont fixé le seuil à 120 ppb (240 $\mu g/m^3$) en moyenne horaire, cette valeur a été reprise par d'autres pays dont la Belgique, les Pays-Bas. Au Japon, la concentration en oxydants totaux est limitée à 60 ppb (120 μg d'O_3/m^3) pendant une heure (valeur également préconisée par l'O.M.S.), au-dessus de 240 ppb (480 $\mu g/m^3$) une alarme est déclenchée.

5.2 - Les autres produits des réactions photochimiques

Le dioxyde d'azote, formé par réaction de l'ozone et des radicaux avec le monoxyde d'azote, est considéré comme un produit des réactions photochimiques. Le rapport des concentrations $(NO_2)/(NO)$, plus élevé en été, montre que la formation de NO_2 est favorisée par les photons U.V. du soleil. Le niveau de concentration atmosphérique de NO_2 a été abordé au paragraphe 4.

Les aldéhydes et les cétones sont des produits des réactions photochimiques mais ils peuvent être également émis lors de la combustion des hydrocarbures (37). Les principaux aldéhydes détectés en atmosphère urbaine sont le formaldéhyde $H - C^{O} - H$, l'acétaldéhyde $CH_3 - C^{O}_{H}$ et l'acroléine $CH_2 = CH - C^{O}_{H}$. Les teneurs suivantes ont été mesurées en Californie : 41 ppb de formaldéhyde (38), 26 ppb d'acétaldéhyde (38), 14 ppb d'acroléine (39). GROSJEAN (38) a également mis en évidence, à des teneurs très faibles, le propanal $CH_3 - CH_2 - C^{O}_{H}$, le butanal $CH_3 - CH_2 - CH_2 - C^{O}_{H}$, le benzaldéhyde $C_6 H_5 - C^{O}_{H}$, le butanone 2 $CH_3 - CH_2 - C^{O}_{CH_3}$, l'acétone $CH_3 C^{O}_{CH_3}$.

TUAZON et autres (40) ont mis en évidence la présence d'acide formique dans l'atmosphère à des teneurs pouvant atteindre 19 ppb. Cet acide proviendrait de la réaction du formaldéhyde avec les radicaux $HO_2^{\cdot}$ (3).

L'acide nitrique HNO_3 est également un composé du smog photochimique, il peut provenir des réactions suivantes :

$$OH^{\cdot} + NO_2 \longrightarrow HNO_3$$
$$NO_2 + O_3 \longrightarrow NO_3 + O_2$$
$$NO_3 + NO_2 \longrightarrow N_2 O_5$$
$$N_2 O_5 + H_2O \longrightarrow 2\ HNO_3$$

Une concentration maximale de 20 ppb a été mesurée à Riverside (Californie) en 1977 (40).

Les nitrates de peroxyacyle $R - C(=O) - O - O - NO_2$ sont produits principalement par la réaction :

$$NO_2 + R - C(=O) - O^{\cdot} \longrightarrow R - C(=O) - O - O - NO_2$$

Le nitrate de peroxyacétyle ($CH_3 - C(=O) - O - O - NO_2$), noté PAN, est le plus répandu de ce type de composé. La concentration horaire maximale du PAN, mesurée à Delft (Pays-Bas) en 1976, est de 6,1 ppb (17). HANST et autres (41) ont observé une teneur maximale de 53 ppb du PAN à Pasadena (Californie) en 1973. La variation, dans le temps de la concentration du PAN, suit celle de l'ozone comme l'indique la figure 8 d'après GROSJEAN (35).

D'autres nitrates de peroxyacyle ont été mis en évidence mais à des concentrations inférieures à celles du PAN. MEIJER et NIEBOER (42) ont dosé, dans l'atmosphère de Delft, le nitrate de peroxybenzoyle $C_6H_5 - C(=O) - O - O - NO_2$ à une teneur maximale de 4,6 ppb.

SINGH et autres (43) ont mesuré une concentration moyenne à Los Angelès de 0,7 ppb de nitrate de peroxypropionyle (PPN) $CH_3 - CH_2 - C(=O) - O - O - NO_2$.

L'eau oxygénée provient principalement de la réaction $HO_2\cdot + HO_2\cdot \longrightarrow H_2O_2 + O_2$, sa concentration est de l'ordre de 10 à 50 ppb (3).

La formation d'aérosols constitués de sulfates, nitrates et de composés organiques peut être parfois associée à la pollution photochimique (44). Les sulfates peuvent provenir de l'oxydation de SO_2, polluant le plus répandu, par les radicaux qui interviennent dans le mécanisme de formation du smog photochimique.

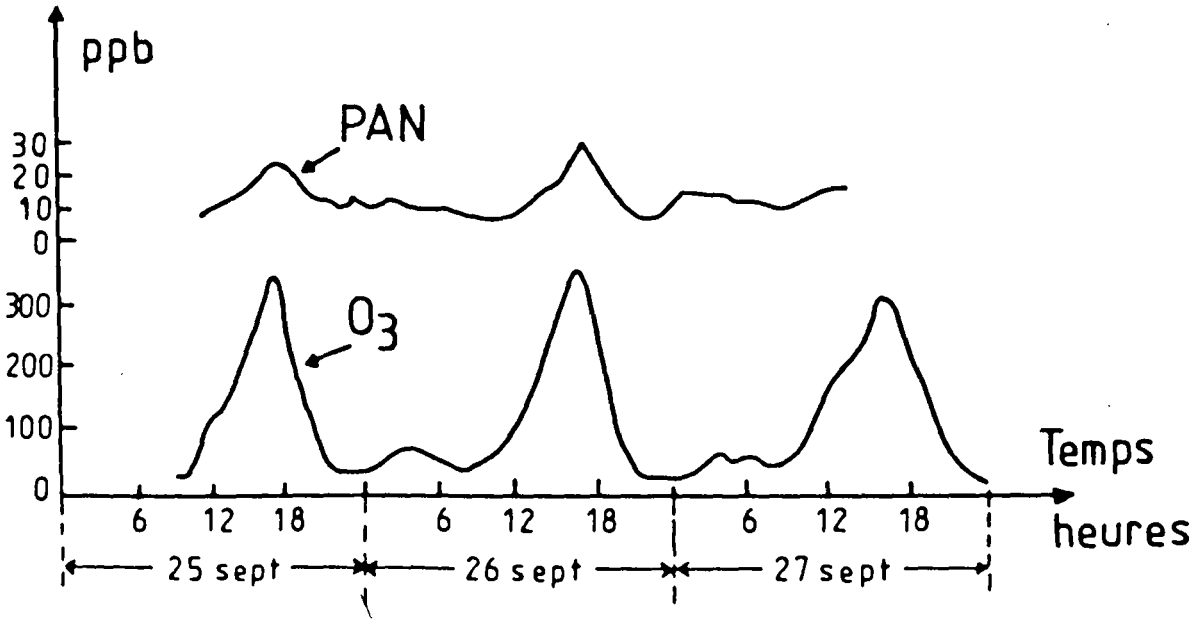


Figure 8 : Variation des concentrations en ozone et PAN à Claremont (Californie) du 25 au 27 Septembre 1980

6 - EFFETS DE L'OZONE ET DES OXYDANTS PHOTOCHIMIQUES SUR L'HOMME ET SON ENVIRONNEMENT

6.1 - Effets sur la santé

Les effets toxiques des oxydants photochimiques se manifestent surtout par des troubles au niveau de l'appareil respiratoire et parfois aussi par une irritation des yeux.

Les polluants les plus étudiés, du point de vue toxicologique, sont le dioxyde d'azote et l'ozone.

D'après une étude de ROUSSEL (45), des lésions pulmonaires importantes ont été constatées chez l'animal exposé à des doses de 50 à 100 ppm de NO_2. Pour des teneurs correspondant à la pollution urbaine (0,1 ppm de NO_2) certains asthmatiques ont une bronchoréactivité anormale. Une enquête épidémiologique menée aux Etats-Unis a montré une relation entre la concentration en NO_2 et la survenue de troubles respiratoires aigus surtout chez les enfants.

Des expériences effectuées aux Etats-Unis (46) ont montré qu'une concentration d'ozone supérieure à 0,25 ppm porte atteinte au fonctionnement normal des poumons chez l'adulte en bonne santé, cette teneur critique est abaissée lorsque l'ozone est inhalé en même temps que des polluants courants de l'atmosphère tels que SO_2 et NO_2 (47, 48).

VOISIN et autres (49) ont exposé des cellules en survie (macrophages alvéolaires de cobaye) à différents polluants gazeux. Ils ont défini un index de cytotoxicité qui peut être assimilé à un pourcentage de mortalité des cellules exposées à l'air pollué par rapport aux cellules témoins cultivées en présence d'air purifié. Le tabeau VII regroupe les résultats obtenus après exposition à différentes teneurs en dioxyde d'azote, ozone et acroléine.

TABLEAU VII

Index de cytotoxicité de macrophages alvéolaires de cobaye après exposition à différents polluants pendant 30 minutes

Dioxyde d'azote		Ozone		Acroléine	
Concentration ppm	Index de cytotoxicité	Concentration ppm	Index de cytotoxicité	Concentration ppm	Index de cytotoxicité
0,3	12,8	0,6	26,4	4	8,8
0,6	26,4	1,95	81	8	32,5
1	55,4	3,25	92,3	12	35,5

D'après ce tableau, l'ozone et le dioxyde d'azote à une teneur de 0,6 ppm ont le même effet sur la mortalité des cellules.

Certains composés de la pollution photochimique peuvent être présents dans les processus industriels, ils ont été classés parmi les substances dangereuses par les hygiénistes américains qui ont fixé des limites de concentration à ne pas dépasser dans les locaux de travail (50). Les valeurs limites de quelques oxydants photochimiques ont été reprises dans le tableau VIII. Ce tableau permet de se faire une idée de la toxicité relative de ces différents composés.

TABLEAU VIII

Valeur limite des concentrations de quelques substances dangereuses dans les locaux de travail pour une exposition quotidienne de 7 à 8 heures

Substance	Valeur limite ppm
Monoxyde d'azote	25
Dioxyde d'azote	3
Ozone	0,1
Aldéhyde formique	2
Aldéhyde acétique	100
Acroléine	0,1
Acide formique	5
Acide nitrique	2
Eau oxygénée	1

Il faut remarquer la faible concentration limite de l'ozone et de l'acroléine par rapport aux autres composés. La valeur limite préconisée par l'ozone (0,1 ppm) est inférieure à celle rencontrée lors de nombreux épisodes de pollution photochimique.

L'irritation des yeux ressentie lors de certains épisodes de smog photochimique n'est due ni à l'ozone ni au dioxyde d'azote qui n'ont pas de pouvoir lacrymogène. Ce phénomène est provoqué par les aldéhydes, l'oeil pouvant être irrité à partir de 10 ppb de formaldéhyde et 250 ppb d'acroléine (31). Les aldéhydes et le PAN irritent également le système respiratoire.

6.2 - Effets sur la végétation

Les oxydants photochimiques peuvent provoquer des dégâts visibles aux feuilles des plantes (brunissement par exemple) et réduire le rendement des plantes cultivées. Ces dégâts ont été constatés surtout au Canada, aux Etats-Unis et aux Pays-Bas (51). Au Canada (52), des plantes ont été exposées à des teneurs en ozone comparables à celles rencontrées dans les villes, c'est ainsi que des doses de 100 ppb pendant six heures par jour ont réduit le poids du grain de maïs de 45 % par rapport aux plantes cultivées dans de l'air filtré.

6.3 - Autres effets

L'ozone accélère la détérioration des matériaux d'origine organique. Il peut couper, au niveau des doubles liaisons, les chaînes de polymères tels que le caoutchouc naturel, le polybutadiène (53). Les fibres de cellulose des textiles et les polymères contenus dans les peintures sont également attaqués par l'ozone.

Lors d'épisodes photochimiques, les aérosols peuvent provoquer la formation d'une brume qui entraîne une réduction de la visibilité.

Tous ces effets ont des conséquences financières importantes et l'effet négatif de la pollution atmosphérique sur l'économie d'une nation n'est plus à démontrer.

CHAPITRE II

Description de l'épisode de pollution photochimique observé à Roubaix en Septembre 1982

I - MESURE DES POLLUANTS ATMOSPHERIQUES DANS LA REGION NORD - PAS-DE-CALAIS

La surveillance de la pollution atmosphérique dans la région Nord - Pas-de-Calais est assurée par un réseau manuel de mesure qui couvre l'ensemble de la région et par deux réseaux automatiques de mesure implantés dans la région de Dunkerque et dans l'agglomération Lille-Roubaix-Tourcoing. L'implantation des appareils de mesure dans la région Nord - Pas-de-Calais est représentée sur la figure 1.

Le réseau manuel de mesure comprend des jauges "Owen" qui recueillent les eaux de pluie et les poussières sédimentables, des capteurs de poussières qui prélèvent les particules en suspension de l'air ambiant par aspiration à travers un filtre, des appareils qui permettent la détermination de l'indice de pollution gazeuse acide (appelé couramment acidité forte de l'atmosphère) par barbotage de l'air dans une solution d'eau oxygénée. Ces appareils sont relevés périodiquement (suivant le type d'appareil : toutes les semaines, tous les 15 jours, tous les mois ou tous les trois mois) pour traitement des échantillons et analyse au laboratoire.

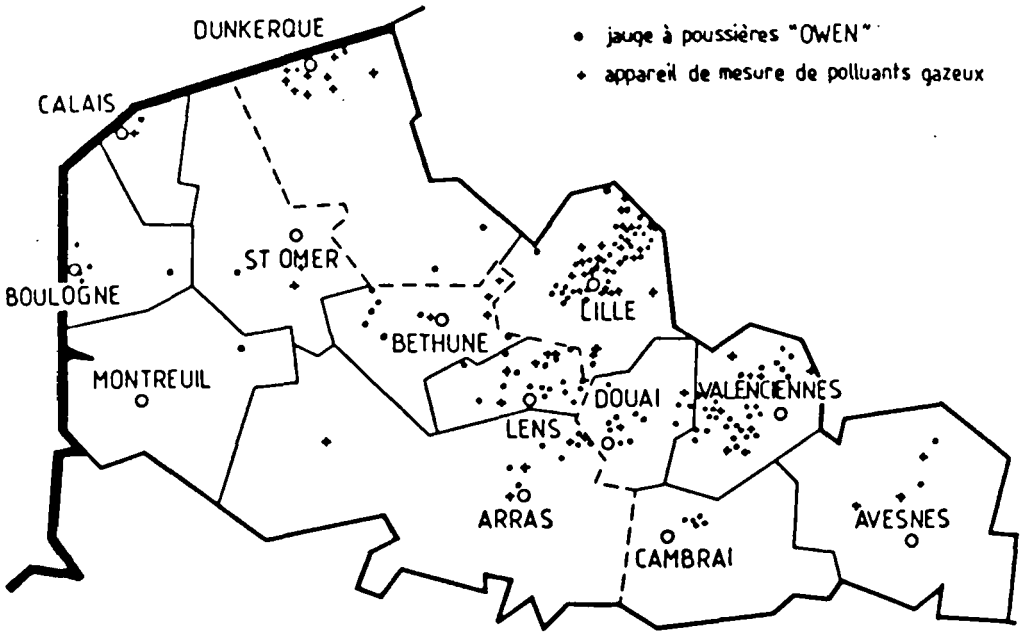


Figure 1 : Implantation des appareils de mesure de la pollution atmosphérique dans la région Nord - Pas-de-Calais

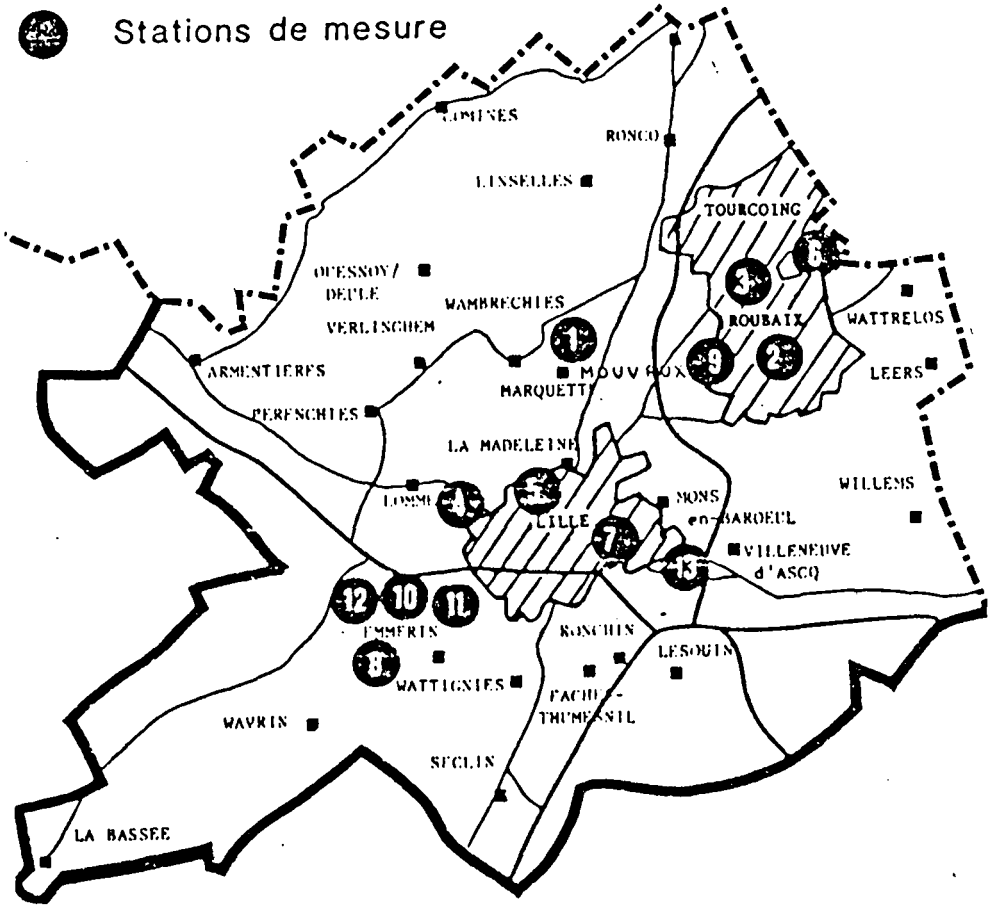


Figure 2 : Localisation des stations de mesure du réseau automatique de surveillance de la pollution atmosphérique dans l'agglomération Lille-Roubaix-Tourcoing

Le traitement du contenu des jauges Owen consiste à séparer les matières en suspension (poussières) de l'eau de pluie. Les anions courants (Cl^-, $SO_4^=$, NO_3^-, HCO_3^- et $CO_3^=$) sont dosés dans l'eau de pluie et certains métaux (Ca, Mg, Pb, Fe, Zn...) sont dosés dans l'eau et dans les poussières.

D'autre part, dans les particules en suspension, le dosage des métaux lourds tel que le plomb est effectué sur des filtres exposés à proximité d'usines polluantes. La mesure de l'acidité forte consiste à neutraliser par une base une solution d'eau oxygénée ayant capté certains acides forts tel que l'acide chlorhydrique HCl ou l'acide nitrique HNO_3 mais ayant surtout transformé le dioxyde de soufre SO_2 en acide sulfurique H_2SO_4.

Les réseaux automatiques sont formés d'un ensemble d'appareils permettant surtout la mesure du dioxyde de soufre mais aussi celle des oxydes d'azote NO et NO_2, de l'ozone O_3, des hydrocarbures totaux, de l'acidité forte et des poussières. Ces appareils, dont le principe est basé sur une mesure physico-chimique des polluants, délivrent des impulsions électriques qui sont traitées par l'informatique dans un poste central de mesures. Le but des réseaux automatiques est de suivre la pollution en temps réel mais aussi, grâce aux données météorologiques, de prévoir la pollution.

2 - LE RESEAU AUTOMATIQUE DE SURVEILLANCE DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE DE L'AGGLOMERATION LILLE-ROUBAIX-TOURCOING

Ce réseau a été créé en novembre 1979, il est constitué de 13 stations de mesure incluant deux stations météorologiques et le poste central, les différentes stations sont répertoriées sur la figure 2. La répartition des différents types d'analyseurs dans chaque station est représentée dans le tableau I.

TABLEAU I

Répartition des analyseurs dans le réseau automatique

Repère de la station	Adresse	Analyseurs
1	Mairie de Marquette Place du Général De Gaulle	SO_2 spécifique Acidité forte Hydrocarbures totaux NO - NO_2
2	Immeuble communal 26, Rue du Château Roubaix	SO^2 spécifique Acidité forte Hydrocarbures totaux NO - NO_2 Ozone
3	Lycée Gambetta Boulevard Gambetta Tourcoing	SO_2 spécifique Acidité forte
4	Piscine Municipale Avenue de Dunkerque Lomme	SO_2 spécifique
5	D.R.I.R. Nord - Pas-de-Calais Groupe de Subdivisions de Lille 5, Boulevard de la Liberté Lille	SO_2 spécifique Acidité forte CO (monoxyde de carbone)
6	Ecole Voltaire Rue Voltaire Wattrelos	SO_2 spécifique Poussières en suspension
7	Ecole Bara Rue Cabanis Fives	SO_2 spécifique
8	Lycée Polyvalent d'Etat Avenue de Beaupré Haubourdin	SO_2 spécifique Poussières en suspension Paramètres météorologiques (vitesse et direction du vent, température, humidité relative)
9	Château d'Eau 1, Rue Vauban Mouvaux	Paramètres météorologiques (vitesse et direction du vent, température, humidité relative, intensité du rayonnement solaire)
10	Ecole Coligny Rue Léon Gambetta Haubourdin (à déplacer dans Loos - Mairie de Loos)	SO_2 spécifique
11	Centre Médico-Scolaire 104, Rue Sadi-Carnot Haubourdin	SO_2 spécifique
12	Services Techniques de la Ville d'Haubourdin Rue A. Vanderhager Haubourdin (à déplacer dans Wasquehal - Croix)	SO_2 spécifique
13	Hôtel de Ville Place Salvador-Allende Villeneuve-d'Ascq	SO_2 spécifique

Le principe de mesure des polluants est décrit ci-après.

Le dioxyde de soufre est mesuré, suivant les stations, soit par photométrie de flamme soit par fluorescence U.V. Dans le premier cas, l'air à analyser passe dans une flamme air-hydrogène, l'hydrogène étant en excès la présence de SO_2 se manifeste par émission de lumière suivant les réactions :

$$SO_2 + 2\,H_2 \longrightarrow S + 2\,H_2O$$

$$S + S \longrightarrow S_2^* \text{ (molécule de soufre dans un état excité)}$$

$$S_2^* \longrightarrow S_2 + \text{photon } (\lambda = 394 \text{ nm})$$

Un photomultiplicateur permet la mesure de l'intensité lumineuse émise qui est fonction de la concentration en SO_2 de l'air analysé.

Dans le cas du dosage de SO_2 par fluorescence U.V., les molécules de SO_2 éventuellement présentes dans l'air échantillonné sont excitées par un rayonnement ultraviolet (λ = 214 nm), puis émettent en revenant à un état plus stable une radiation U.V. ($325 < \lambda < 350$ nm) dont l'intensité est mesurée par un photomultiplicateur.

La concentration en oxydes d'azote est mesurée par chimiluminescence. Dans un premier temps, le monoxyde d'azote, mis en présence d'ozone, réagit suivant la réaction :

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2^* + O_2$$

puis la molécule excitée NO_2^* revient à son état stable en émettant un photon. Un photomultiplicateur mesure l'intensité du rayon lumineux émis à 1,2 µm, ce qui permet le calcul de la concentration en NO, notée $(NO)_1$. Dans un deuxième temps, l'air à analyser passe dans un four contenant du cuivre chauffé à 275°C qui va permettre la réduction du NO_2 en NO. Le monoxyde d'azote initial présent dans l'air et celui provenant de la réduction du dioxyde d'azote vont réagir avec l'ozone, la concentration mesurée est notée $(NO)_2$. La différence $[(NO)_2 - (NO)_1]$ représente la concentration en NO_2.

La teneur en ozone est mesurée par absorption d'un rayon lumineux ultraviolet (λ = 254 nm) par l'ozone contenu dans l'air ambiant. L'intensité lumineuse absorbée est reliée à la concentration en O_3.

Les hydrocarbures totaux sont dosés à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme. L'air à analyser passe dans la flamme d'un brûleur alimenté par de l'air et de l'hydrogène, les molécules d'hydrocarbures éventuellement présentes dans l'atmosphère échantillonné vont s'ioniser au contact de la flamme. Les ions ainsi formés sont récupérés par des électrodes, le signal électrique ainsi obtenu est fonction de la concentration en hydrocarbures.

L'acidité forte est mesurée par barbotage de l'air ambiant dans une solution d'eau oxygénée dont le pH est ajusté initialement à 4,5. Si l'air contient un acide fort ou du dioxyde de soufre le pH devient inférieur à 4,5 ce qui déclenche l'injection d'une solution de tétraborate de sodium par une pompe à impulsions. Le nombre d'impulsions nécessaire pour ramener le pH à 4,5 est relié à une concentration en équivalent SO_2 appelée acidité forte.

La quantité de poussières dans l'air est mesurée par l'absorption d'un rayonnement β par les poussières retenues sur un filtre après aspiration de l'air à analyser.

Au niveau des stations, les analyseurs fonctionnent en continu mais les mesures sont intégrées toutes les trois minutes. Ces moyennes sont transmises immédiatement au poste central où elles s'affichent sur une carte synoptique. A partir de ces moyennes, l'ordinateur calcule les moyennes quarts horaires qui sont stockées sur disquettes et des moyennes trihoraires qui sont éditées systématiquement.

3 - RESULTATS DES MESURES DE POLLUTION ATMOSPHERIQUE A ROUBAIX

La concentration en ozone n'étant mesurée qu'à la station de mesure de Roubaix, nous avons porté un intérêt particulier à ce point de mesure.

Cette station est située dans la rue du château, au centre ville, comme l'indique la figure 3. La figure 4 permet de visualiser le point de prélèvement qui surplombe la rue du château d'une dizaine de mètres.

Les variations des concentrations journalières de différents polluants (O_3, hydrocarbures totaux, NO, NO_2 et SO_2) relevées à Roubaix pendant l'année 82 sont représentées sur les figures 5 à 9.

La concentration journalière en ozone varie généralement de 0 à 100 µg/m³ au cours de l'année 1982 mais des pointes ont été observées aux mois de Juin (175 µg/m³), d'Août (315 µg/m³), de Septembre (450 µg/m³) et d'Octobre (240 µg/m³). A la concentration importante en ozone du mois d'Août correspond une teneur relativement faible en NO, NO_2, HCT et SO_2. Par contre, à la concentration maximale en ozone de l'année, observée à la mi-septembre, correspond une teneur importante des autres polluants. Il est à noter que les valeurs des concentrations en NO, NO_2, HCT et SO_2 enregistrées à cette époque, bien qu'élevées, ne sont pas les valeurs maximales de l'année.

A partir de ces premiers résultats, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux mesures des polluants au mois de Septembre 1982. La variation des concentrations trihoraires en différents polluants est représentée sur les figures 10 à 14. De fortes teneurs en ozone ont été mesurées du 15 au 17 Septembre, la concentration trihoraire s'élevant jusqu'à 576 µg/m³ le 15 Septembre, valeur supérieure au seuil d'alarme retenu au Japon. Pendant trois jours, la concentration en ozone est restée supérieure à 240 µg/m³ (concentration horaire limite aux Etats-Unis). la teneur trihoraire des autres polluants est également élevée, les valeurs maximales relevées le 15 Septembre atteignant 3 500 µg/m³ en HCT, 253 µg/m³ en NO, 472 µg/m³ en NO_2 et 180 µg/m³ en SO_2.

La variation simultanée des concentrations horaires en ozone et en ses précurseurs (HCT et NO_x) du 15 au 17 Septembre est représentée sur les figures 15 à 17.

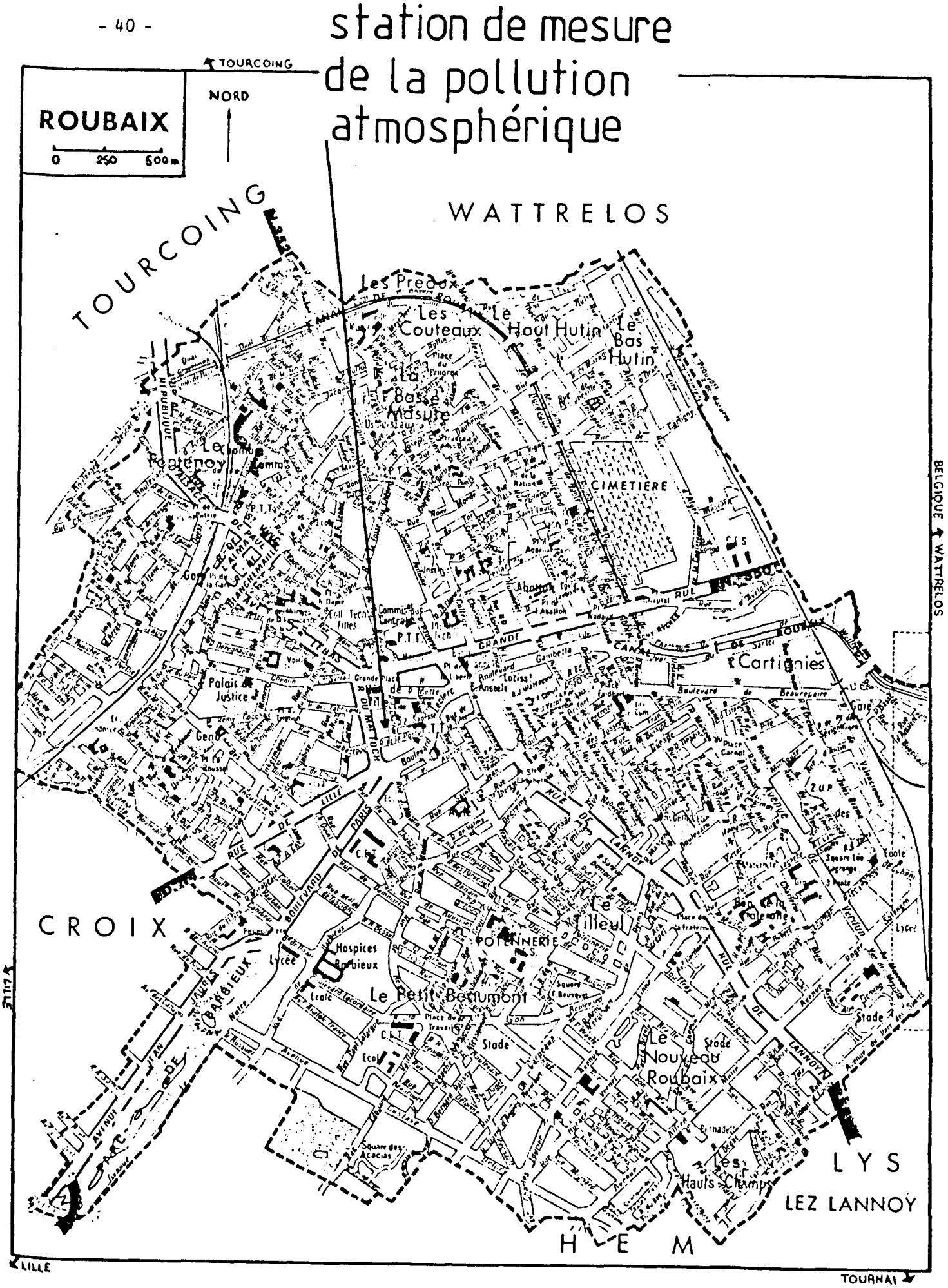


Figure 3 : Localisation de la station de mesure de Roubaix

Figure 4 : Point de prélèvement de l'air analysé à Roubaix

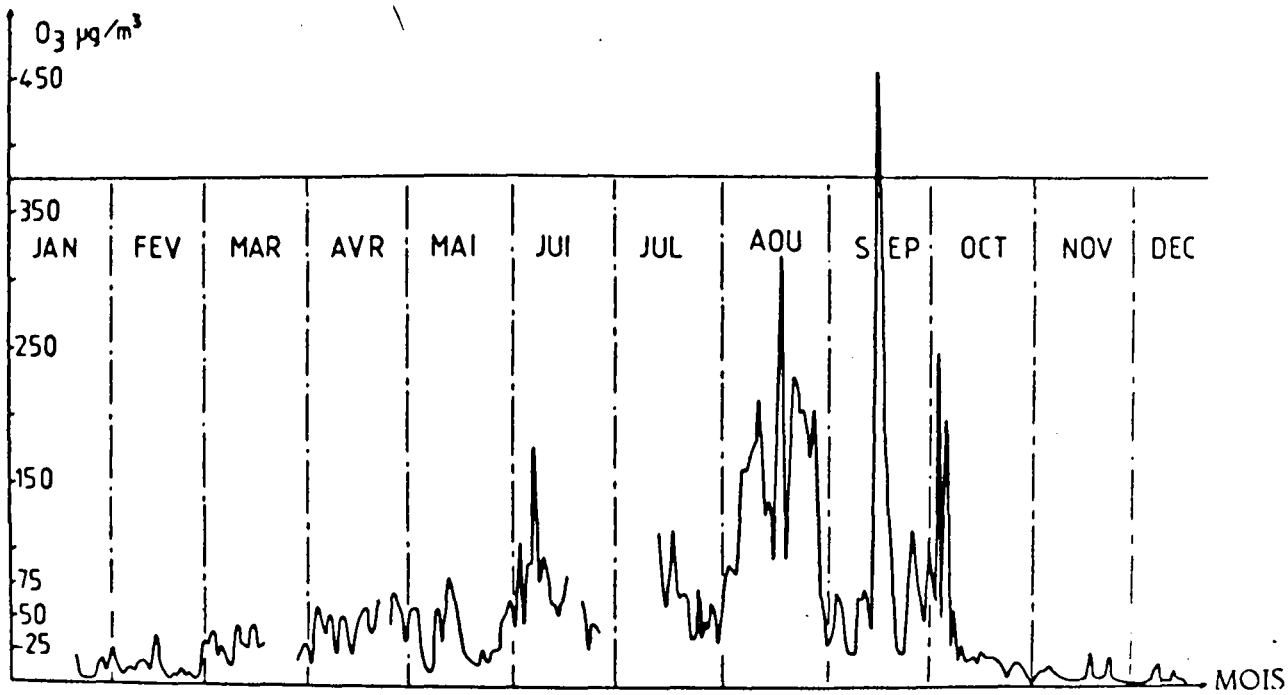


Figure 5 : Variation de la concentration journalière en ozone mesurée à Roubaix en 1982

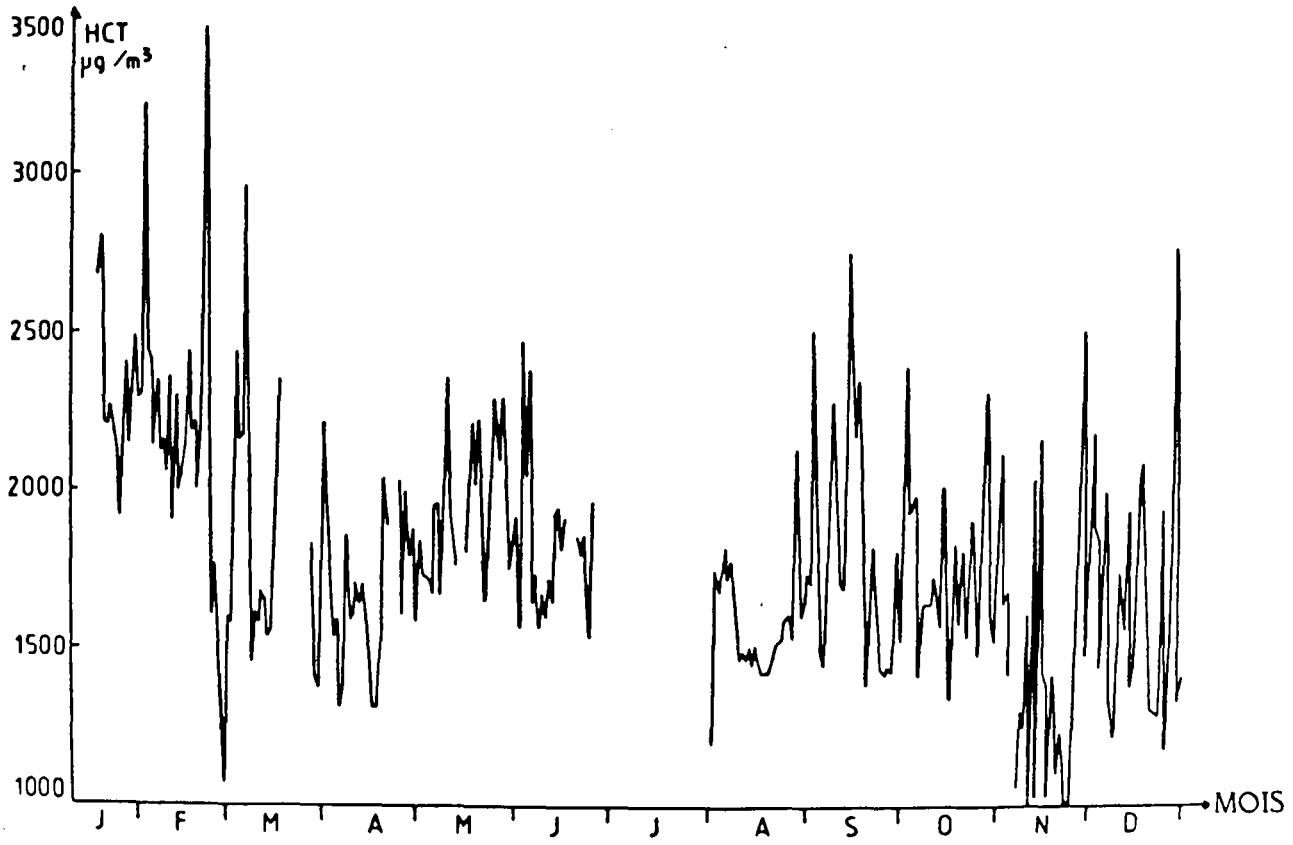


Figure 6 : Variation de la concentration journalière en hydrocarbures totaux mesurée à Roubaix en 1982

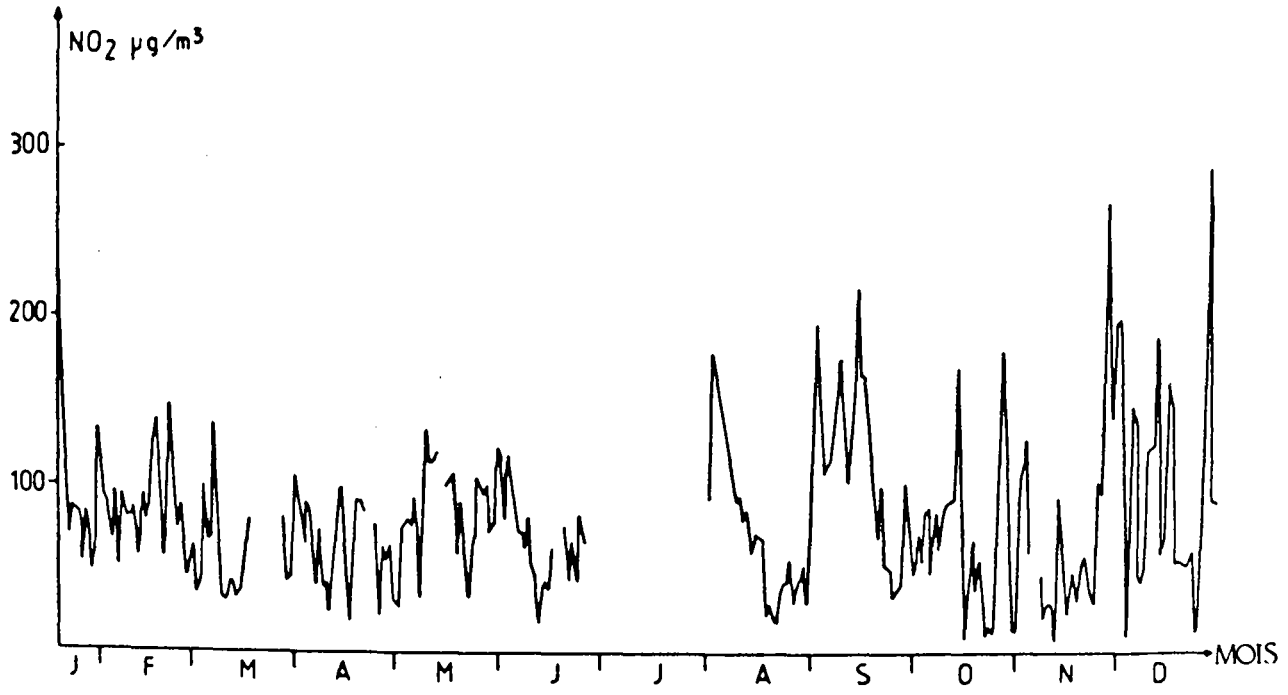


Figure 7 : Variation de la concentration journalière en oxyde d'azote mesurée à Roubaix en 1982

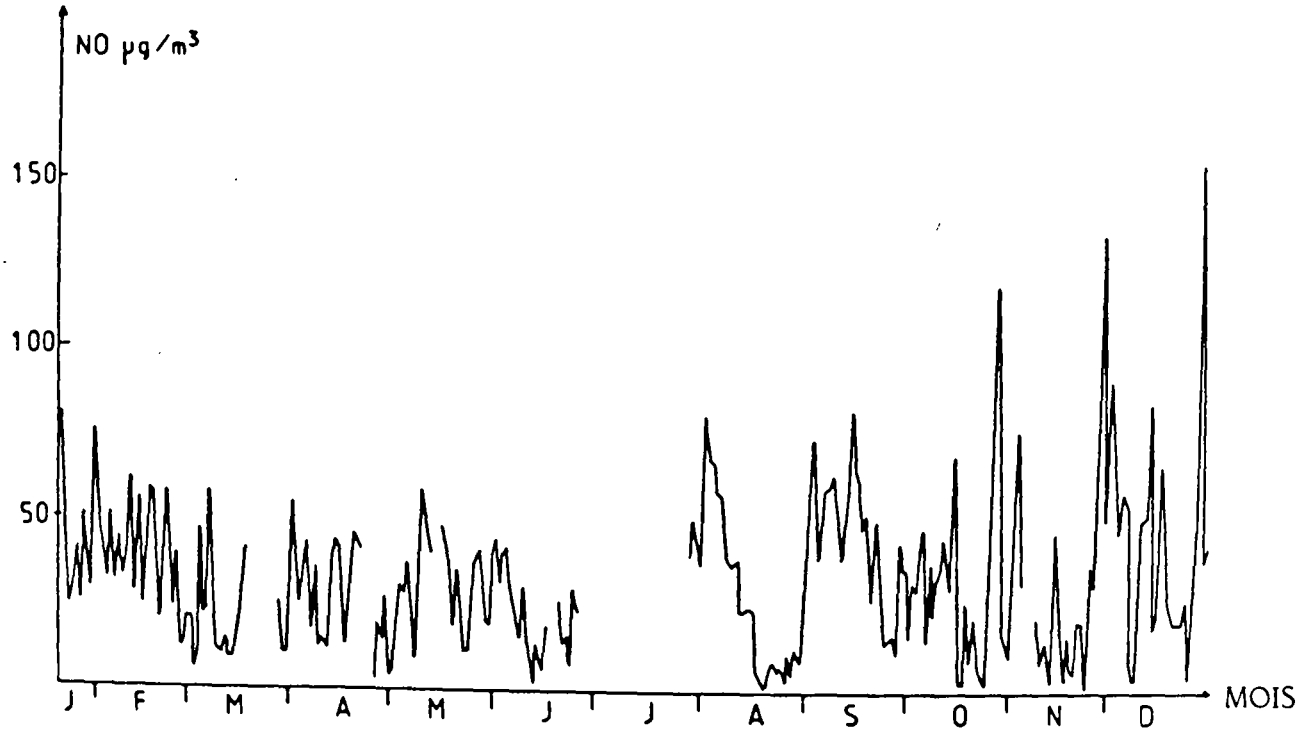


Figure 8 : Variation de la concentration journalière en monoxyde d'azote mesurée à Roubaix en 1982

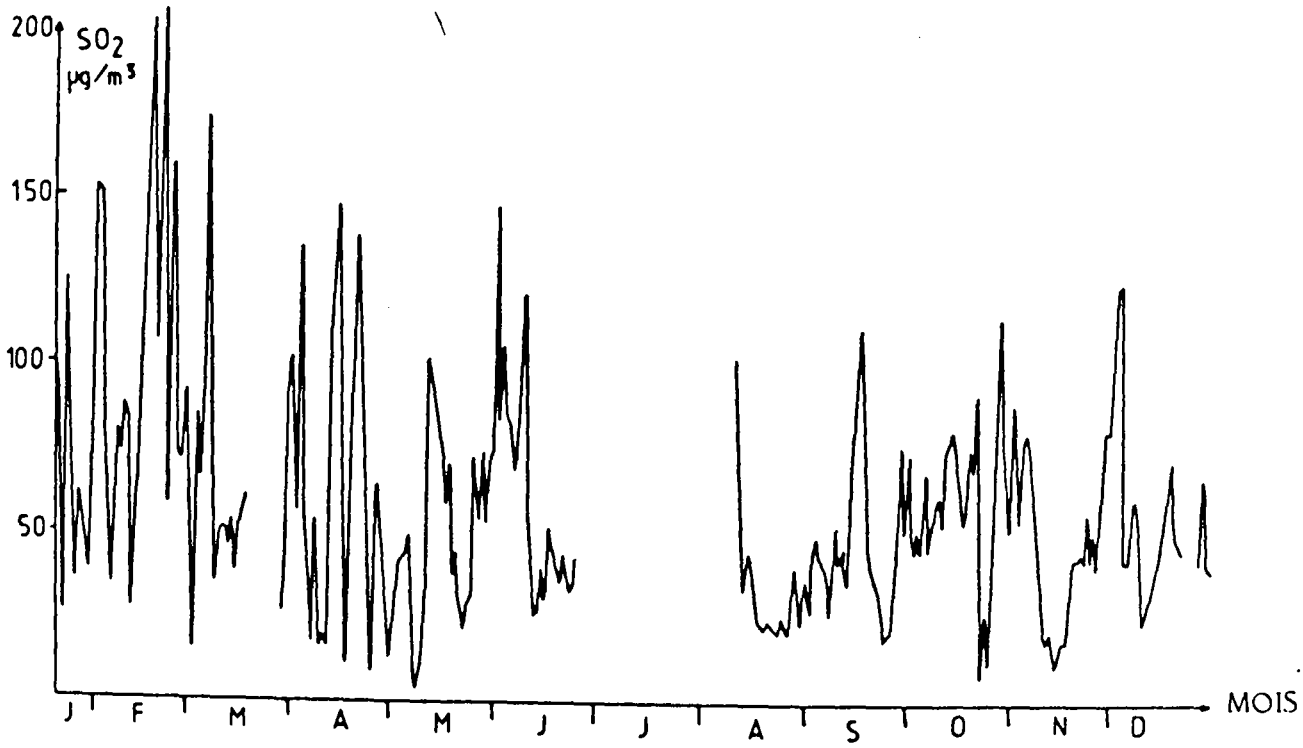


Figure 9 : Variation de la concentration journalière en dioxyde de soufre mesurée à Roubaix en 1982

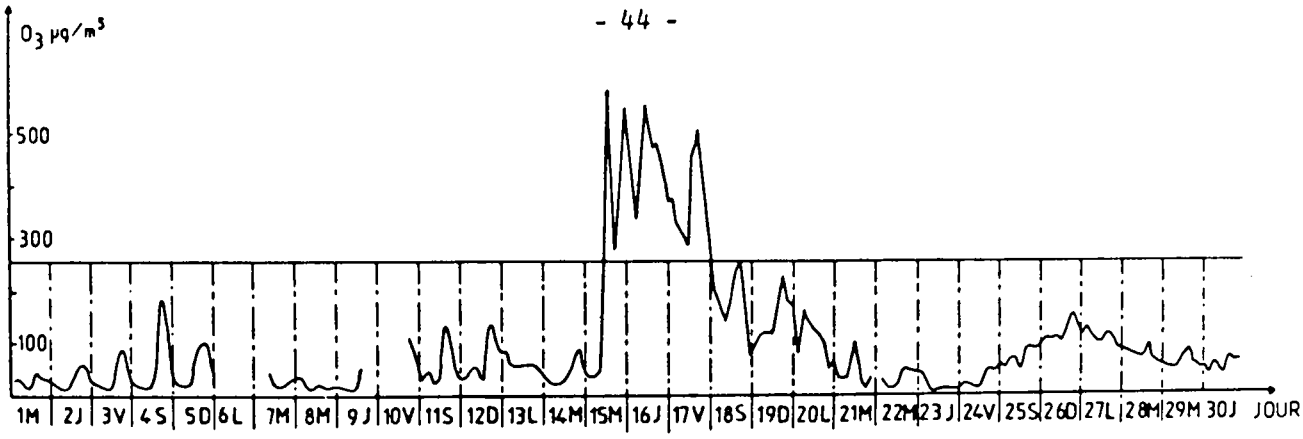


Figure 10 : Variation de la concentration trihoraire en ozone mesurée à Roubaix en Septembre 1982

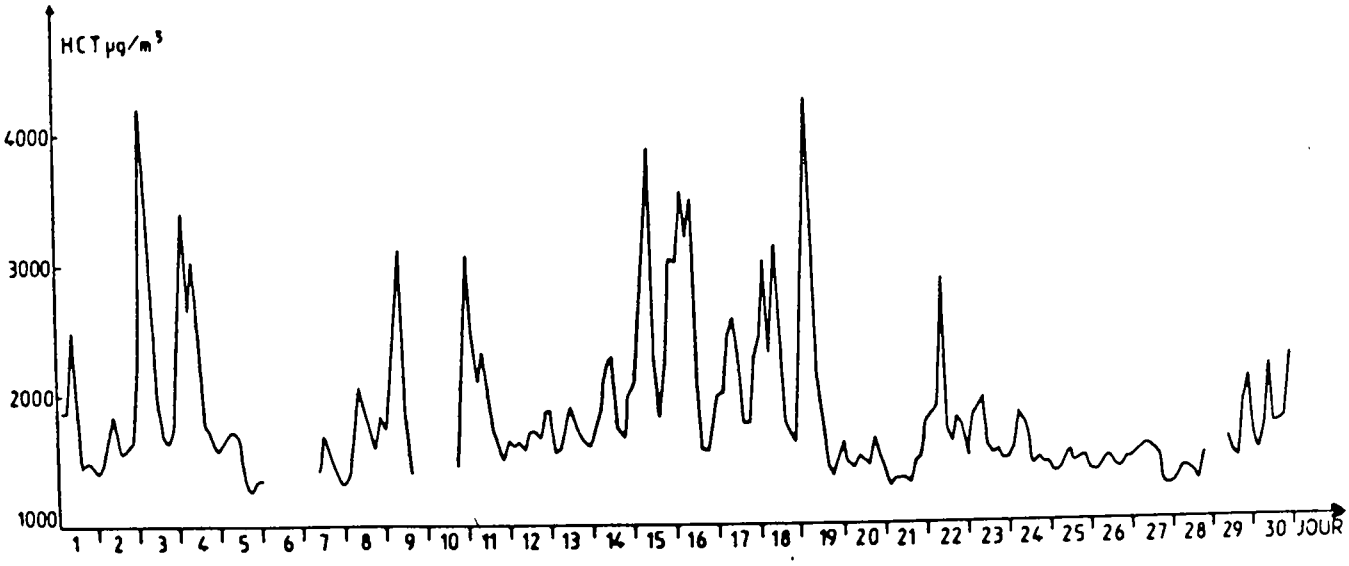


Figure 11 : Variation de la concentration trihoraire en hydrocarbures totaux mesurée à Roubaix en Septembre 1982

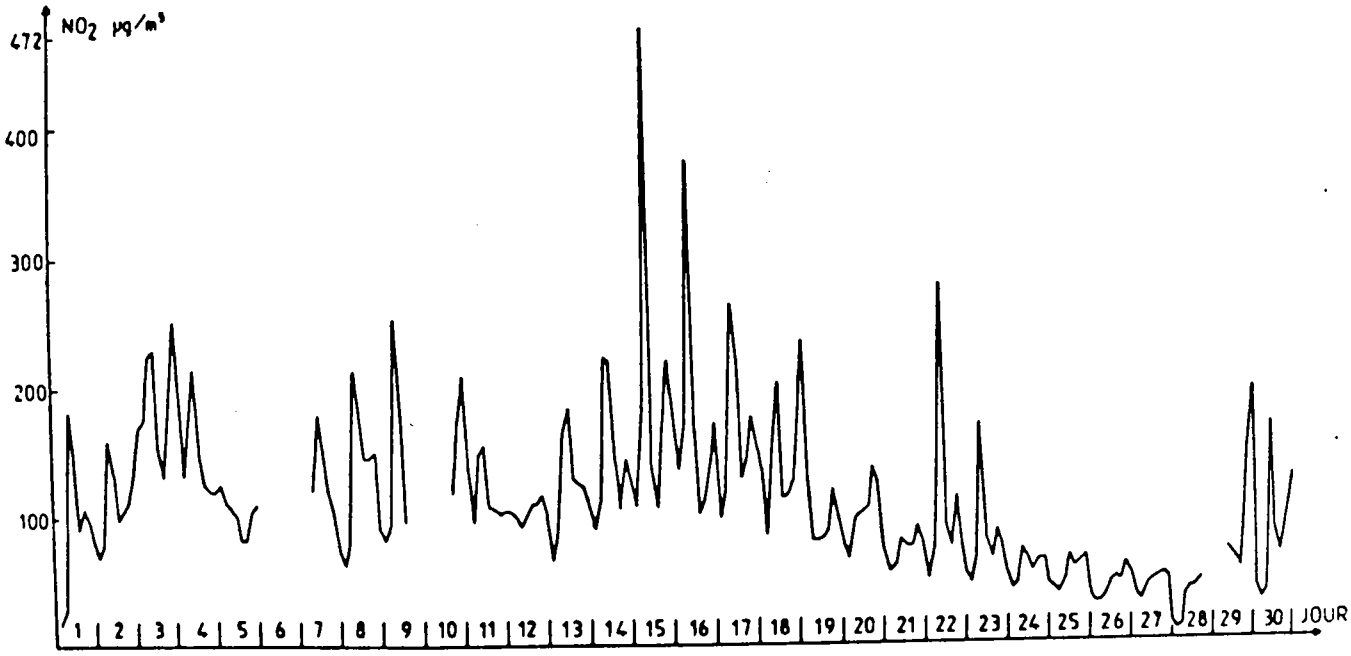


Figure 12 : Variation de la concentration trihoraire en dioxyde d'azote mesurée à Roubaix en Septembre 1982

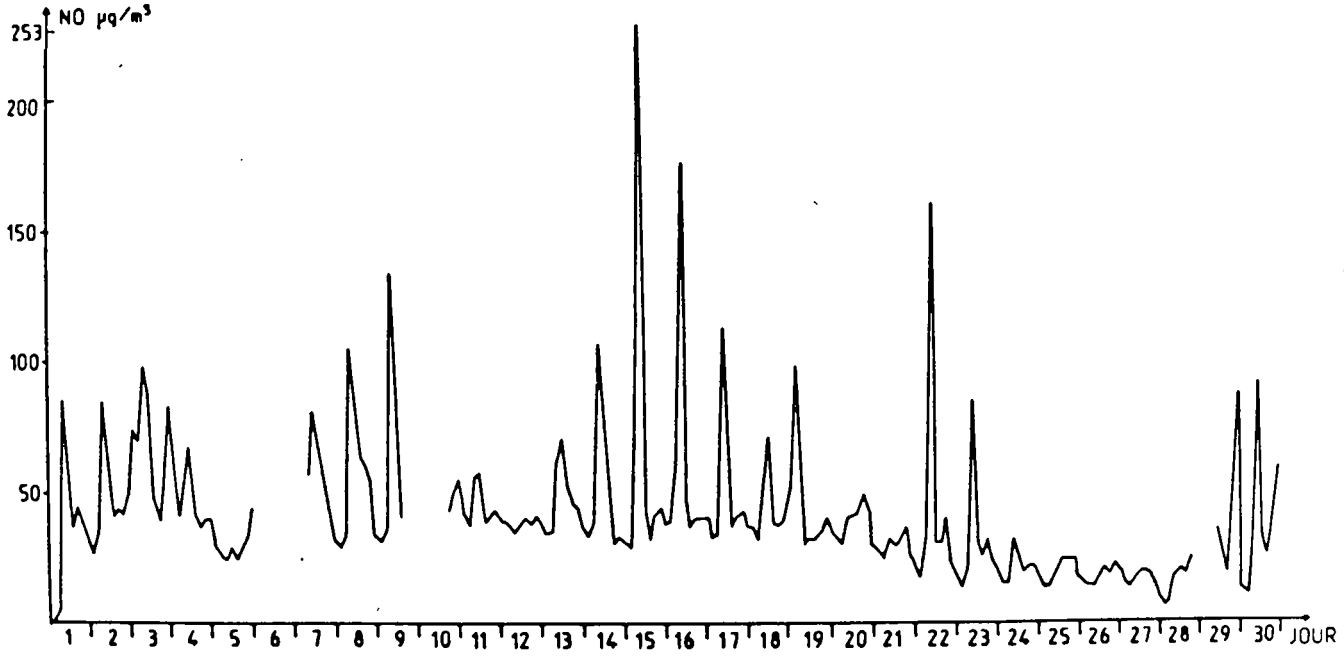


Figure 13 : Variation de la concentration trihoraire en monoxyde d'azote mesurée à Roubaix en Septembre 1982

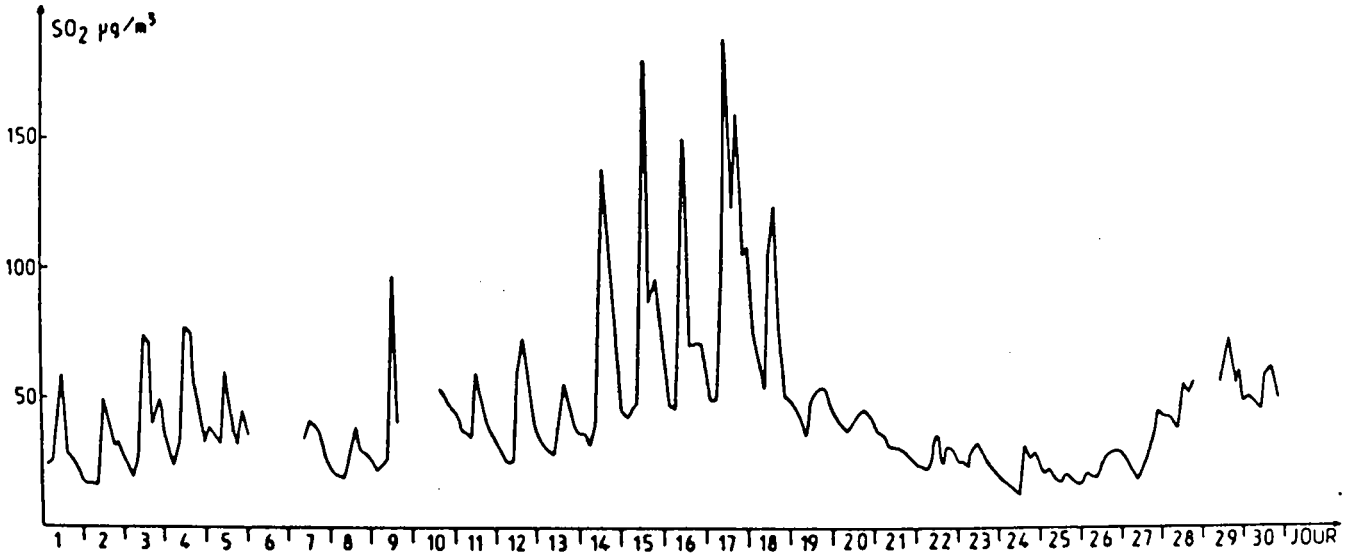


Figure 14 : Variation de la concentration trihoraire en dioxyde de soufre mesurée à Roubaix en Septembre 1982

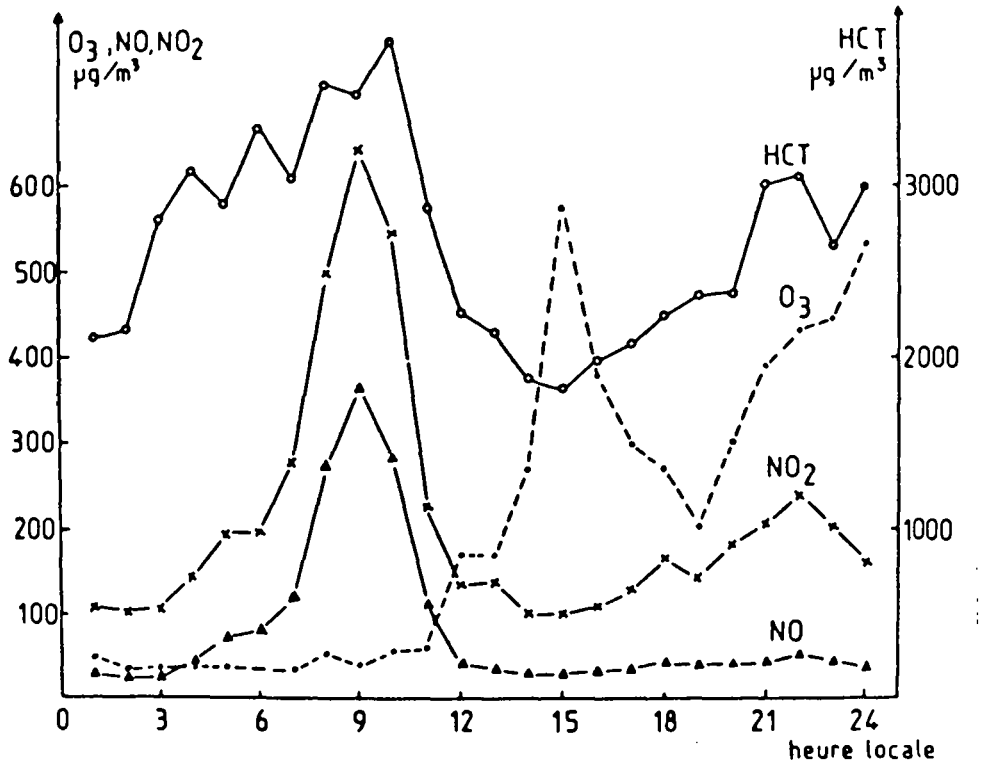


Figure 15 : Variation de la concentration horaire en ozone et en ses précurseurs le 15 Septembre 1982 à Roubaix

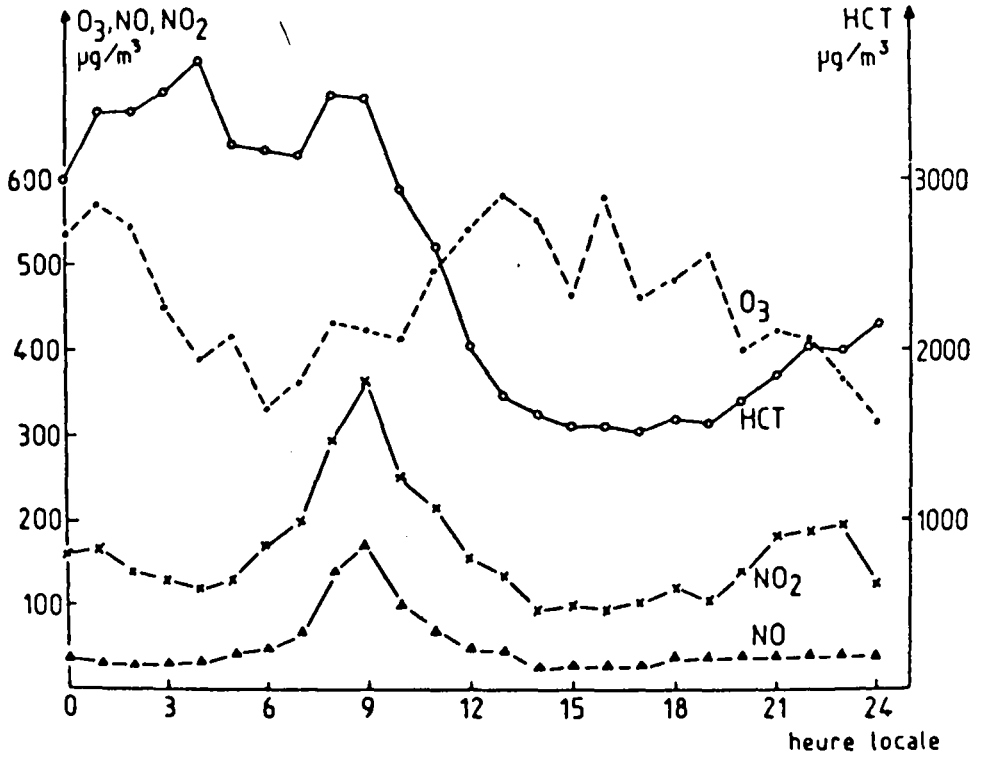


Figure 16 : Variation de la concentration horaire en ozone et en ses précurseurs le 16 Septembre 1982 à Roubaix

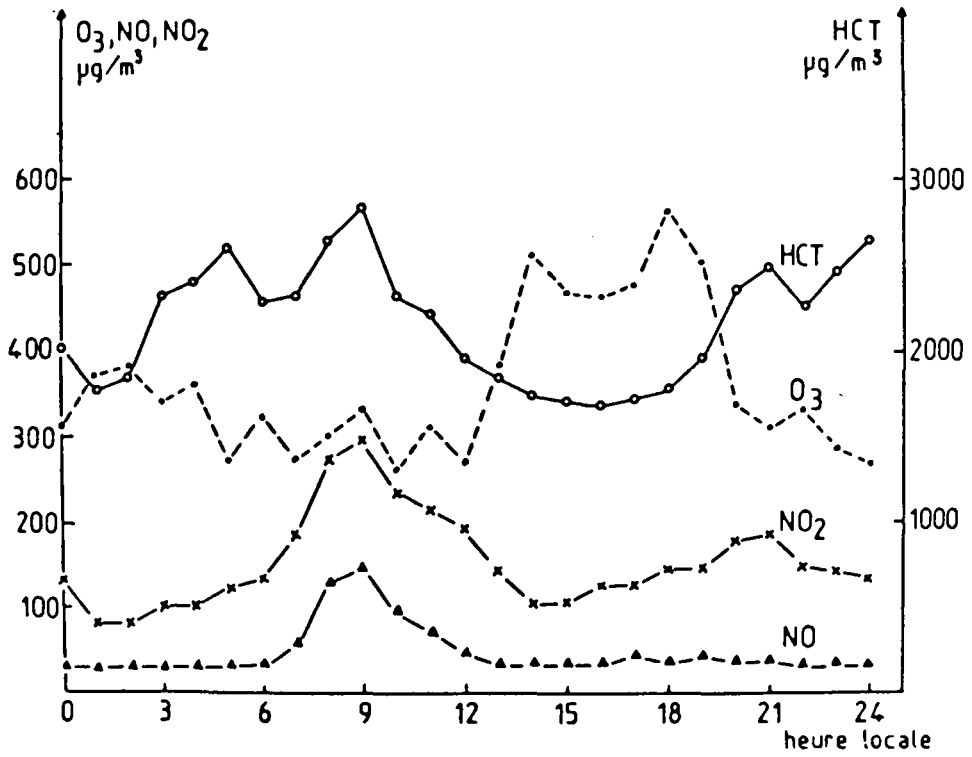


Figure 17 : Variation de la concentration horaire en ozone et en ses précurseurs le 17 Septembre 1982 à Roubaix

D'après ces figures, les concentrations maximales en oxydes d'azote et hydrocarbures totaux ont été détectées de 9 heures à 10 heures le matin, tandis que la teneur maximale en ozone apparaît l'après-midi. Ces variations diurnes, caractéristiques de la pollution photochimique, ont été observées par d'autres auteurs comme il a été décrit dans la première partie. Il est à noter une remontée de la concentration d'ozone dans la nuit du 15 au 16 Septembre, l'apparition d'ozone nocturne a déjà été observée par ailleurs (54) mais elle n'a pas encore reçu d'explication définitive.

4 - MESURES METEOROLOGIQUES

Les fortes teneurs en oxydes d'azote et hydrocarbures totaux ne suffisent pas à elles seules à expliquer l'importante concentration en ozone. Il faut en effet tenir compte des conditions de diffusion des polluants (vent, inversion de température) et des conditions d'ensoleillement. Dans ce but, les résultats des mesures effectuées en Septembre 1982 à la station météorologique de Mouvaux proche de Roubaix sont représentés sur les figures 18 à 23.

Pendant la période du 15 au 17 Septembre, le vent provient principalement de l'est (figure 18), sa vitesse (figure 19) est faible (de 0 à 2,8 m/s), la dilution des polluants par le vent est donc réduite. Les inversions de température au sol, mises en évidence (figure 20) pendant les nuits du 15 au 17 Septembre, empêchent également une bonne diffusion des polluants.

La pression atmosphérique (figure 24), mesurée à Lesquin (située à 14 km de Roubaix), est relativement élevée (de 1 014 à 1 016 millibars du 15 au 17 Septembre) et stable. Les relevés isobariques du 16 Septembre 1982 de la figure 25 montrent l'existence d'un anticyclone centré au-dessus de l'Europe du Nord Ouest ce qui explique la stagnation des masses d'air.

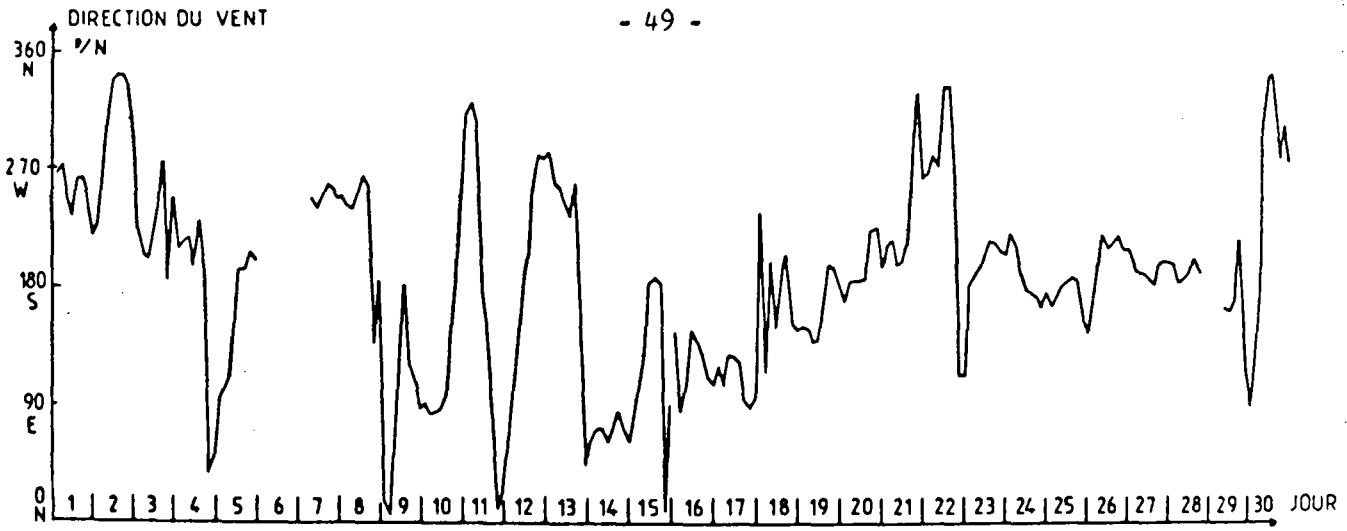


Figure 18 : Variation de la direction du vent au mois de Septembre à Mouvaux

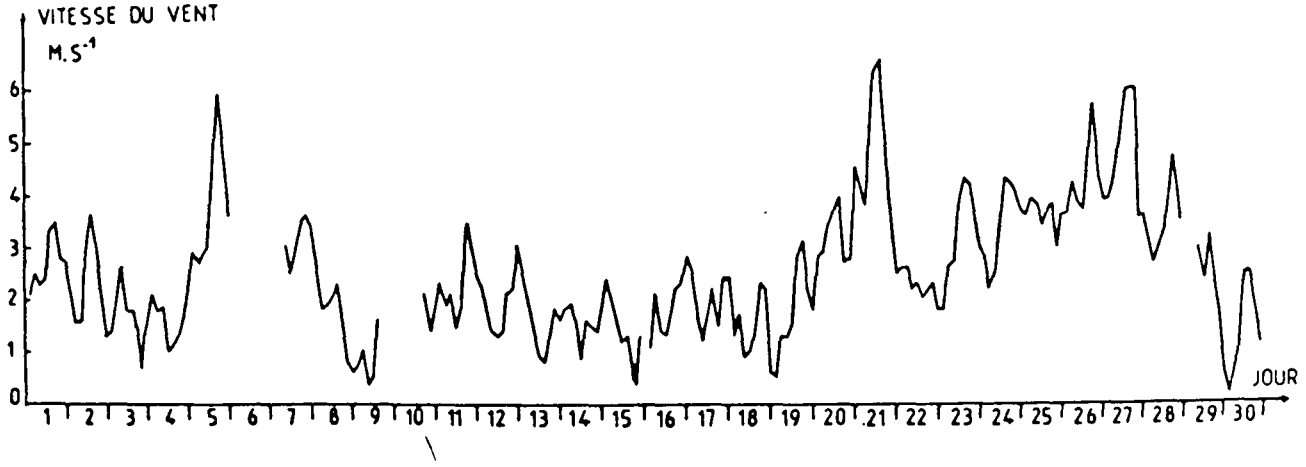


Figure 19 : Variation de la vitesse du vent au mois de Septembre à Mouvaux

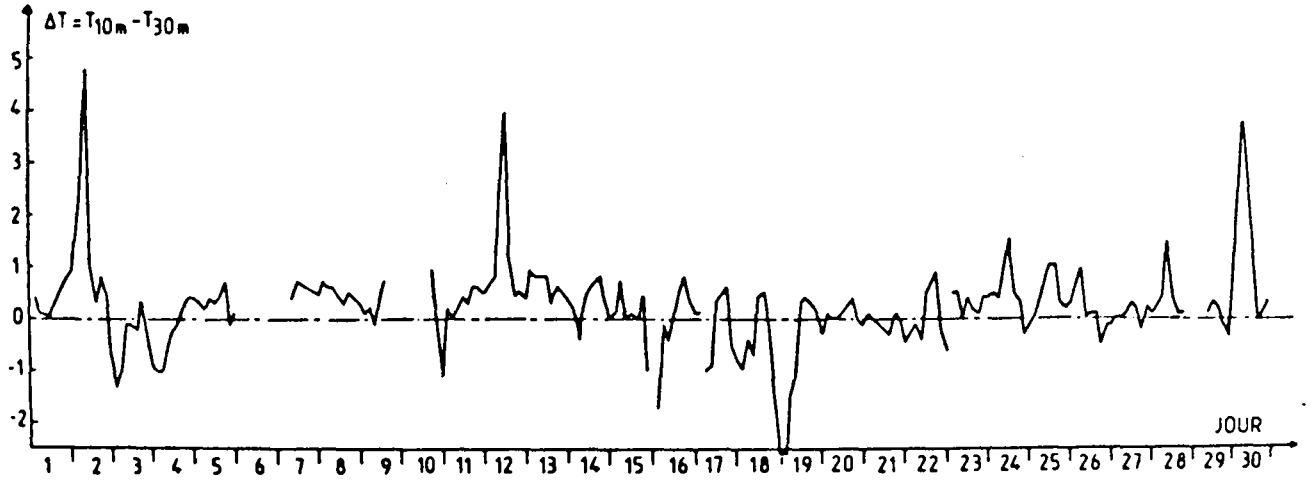


Figure 20 : Variation de la différence entre les températures mesurées à 10 m et 30 m à Mouvaux en Septembre 1982

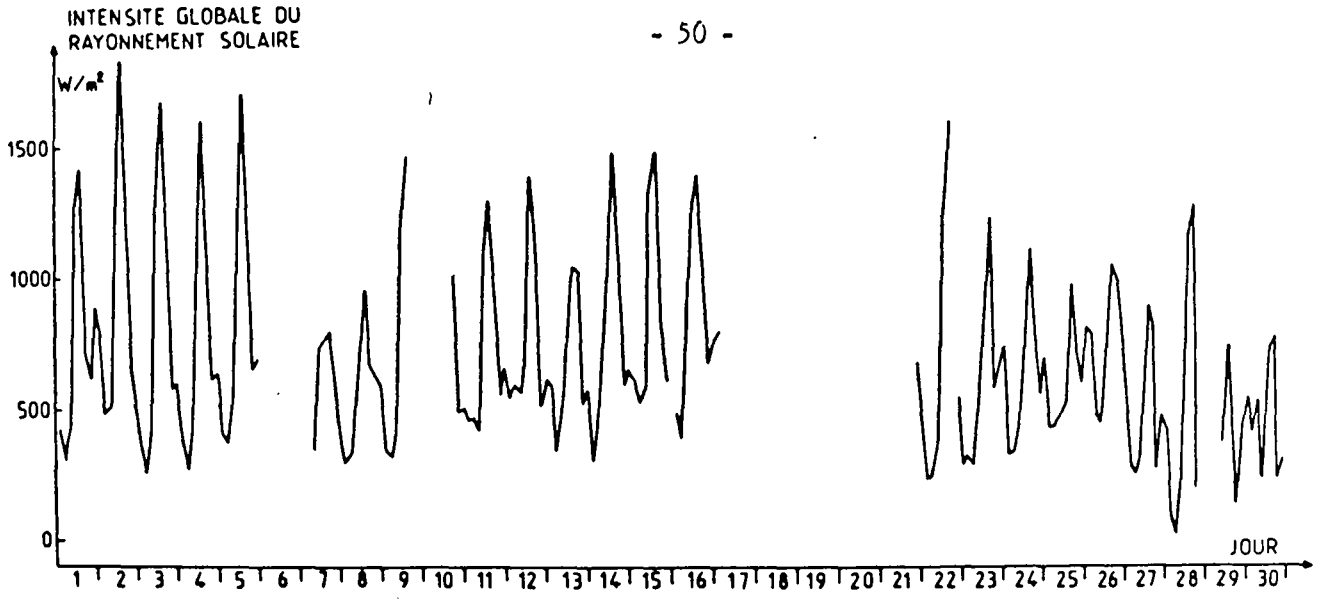


Figure 21 : Variation de l'intensité de la lumière solaire globale mesurée à Mouvaux en Septembre 1982

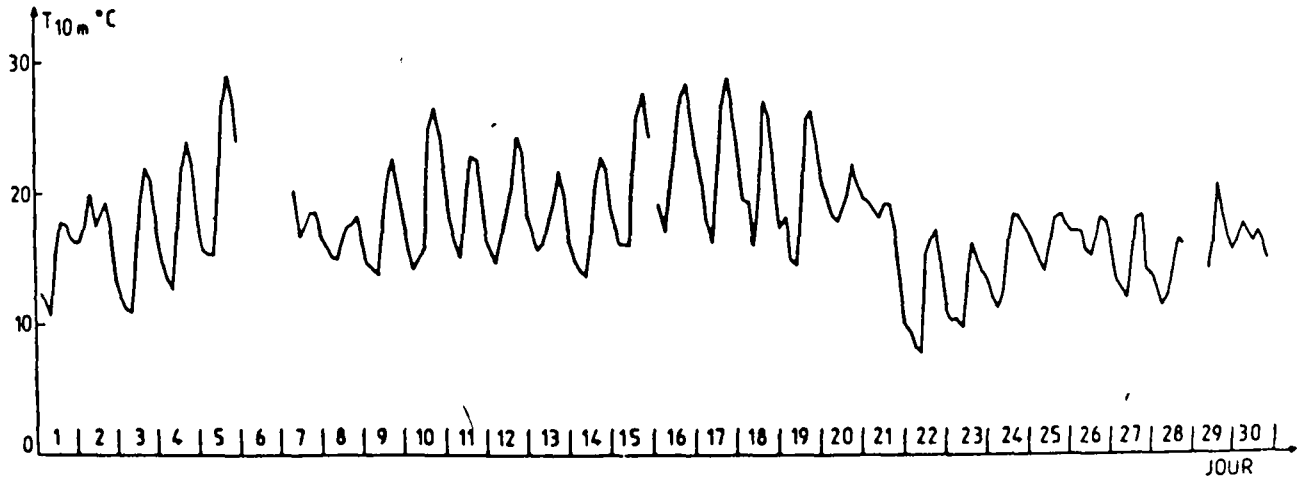


Figure 22 : Variation de la température mesurée à Mouvaux en Septembre 1982

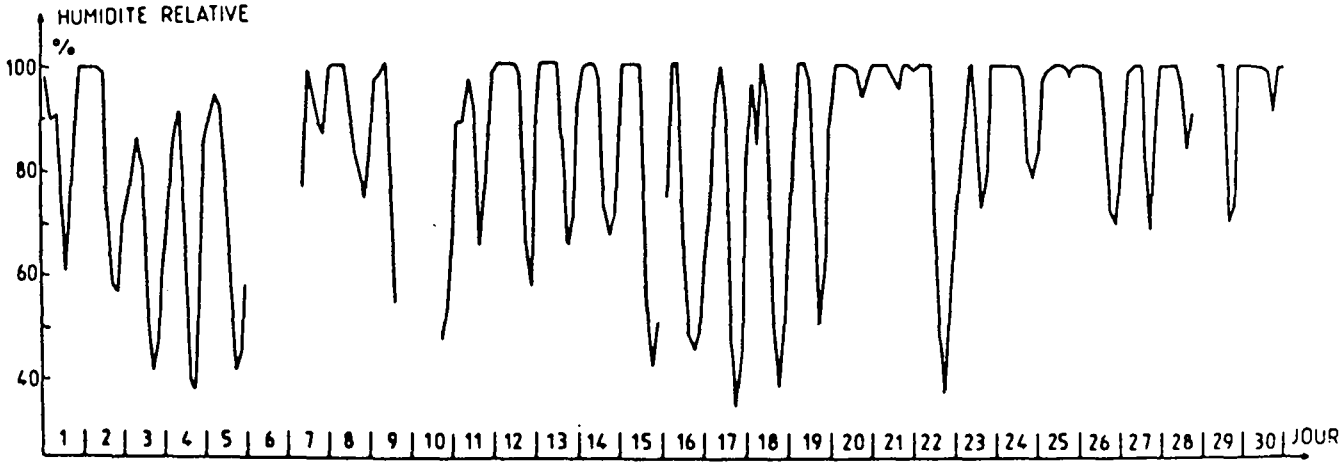


Figure 23 : Variation de l'humidité relative mesurée à Mouvaux en Septembre 1982

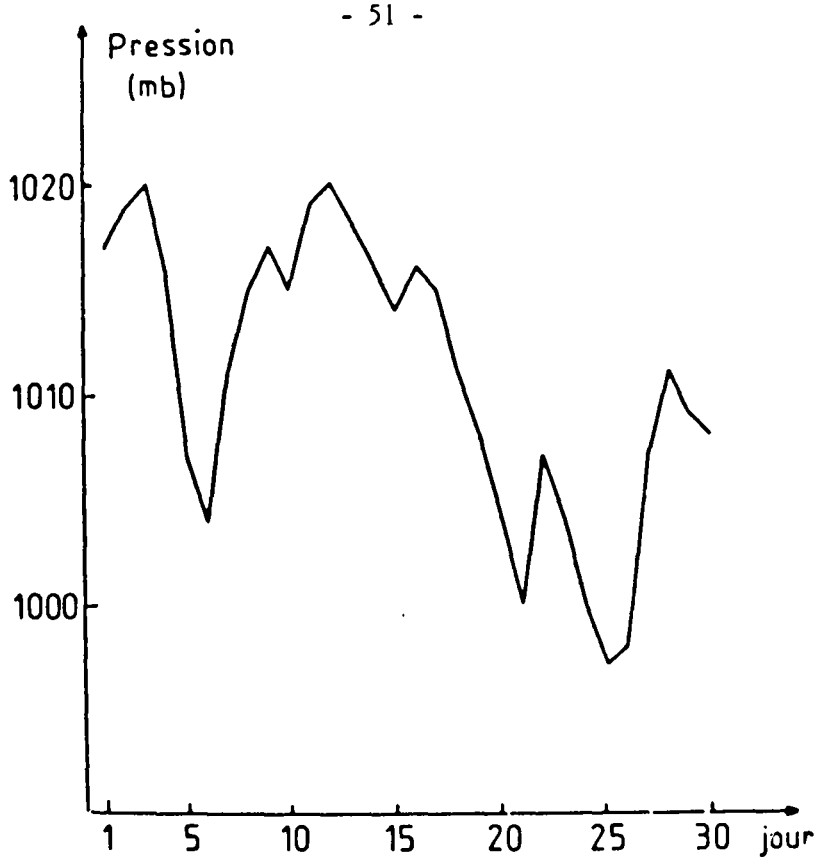


Figure 24 : Variation de la pression atmosphérique moyenne à Lesquin en Septembre 1982

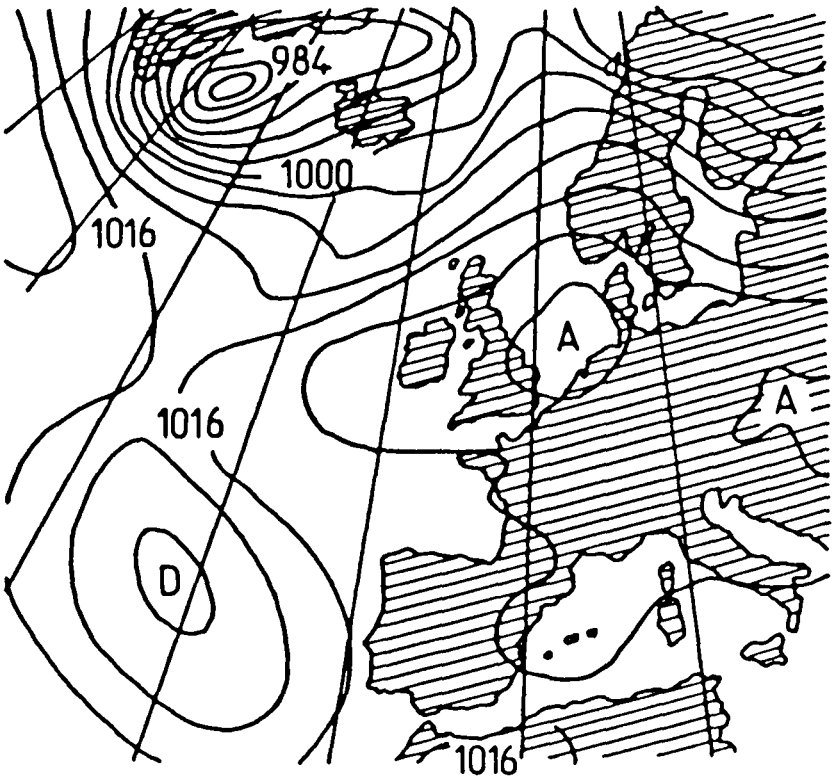


Figure 25 : Carte isobarique de l'Europe le 16 Septembre 1982

Du 15 au 17 Septembre, l'intensité du rayonnement solaire (figure 21) est importante et d'après la station météorologique de Lesquin, malgré des brumes matinales, la durée d'insolation est très bonne (de l'ordre de 8 heures) et le ciel est clair (peu de nuages). Les températures maximales enregistrées pendant cette période (figure 22) avoisinent 30°C et l'humidité relative (figure 23) est faible pendant le jour. Dans ces conditions, l'intensité du rayonnement solaire U.V. est maximale, ce qui permet aux réactions photochimiques de se développer au mieux.

5 - AUTRES MESURES DE POLLUTION EFFECTUEES EN FRANCE ET EN EUROPE AU MOIS DE SEPTEMBRE 1982

Dans les tableaux II et III, figurent les concentrations maximales horaires en ozone mesurées dans différentes villes françaises et européennes pendant le mois de Septembre 1982 ; les points de mesure sont localisés sur la figure 26.

Au mois de Septembre, les concentrations maximales d'ozone ont été mesurées dans de nombreuses stations du 15 au 17. Des concentrations élevées ont été enregistrées en Allemagne à Francfort (286 µg/m³), aux Pays-Bas à Leewaarden (267 µg/m³), dans le midi de la France à Rognac (252 µg/m³), en Angleterre à Stodday (214 µg/m³), en Italie à Rome (214 µg/m³) et en Belgique à Anvers (208 µg/m³).

TABLEAU II

Concentrations horaires maximales en ozone mesurées dans plusieurs villes françaises en Septembre 1982

Site	Repérage sur la carte (Figure 26)	Période prospectée au mois de Septembre 1982	Concentration horaire maximale d'ozone µg/m³	Jour correspondant à la concentration maximale
Roubaix	1	1-30	576	15
Rouen	2	14-18	80	15
Le Havre	3	14-17	160	15
Paris L H V	4	15-17	190	15
Paris Créteil	4	15-17	160	17
Paris Picpus	4	16-17	75	17
Toulouse	5	10-20	146	15
Sète	6	1-30	200	16
Montpellier	7	1-30	171	17
Rognac	8	14-16	252	16
Port de Bouc	8	14-16	175	16
Vitrolles	8	14-16	215	16

TABLEAU III

Concentrations horaires maximales en ozone mesurées dans plusieurs villes européennes en Septembre 1982

Site	Pays	Repérage sur la carte (Figure 26)	Période prospectée au mois de Septembre 1982	Concentration horaire maximale d'ozone µg/m³	Jour correspondant à la concentration maximale
Leewaarden	Pays-Bas	9	10-20	267	15
Maastrich	Pays-Bas	10	10-20	180	12
Anvers	Belgique	11	10-20	208	18
Francfort	Allemagne	12	8-21	286	16
Genève	Suisse	13	11-21	130	12
Rome	Italie	14	10-19	214	18
Turin	Italie	15	10-20	196	19
Londres	Grande-Bretagne	16	10-20	124	15
Stodday	Grande-Bretagne	17	10-20	214	17
Bottesford	Grande-Bretagne	18	10-20	196	17
Sibton	Grande-Bretagne	19	10-20	193	17
Langsund	Norvège	20	1-25	149	19
Jeloya	Norvège	21	14-27	137	15
Grimstad	Norvège	22	1-30	135	15

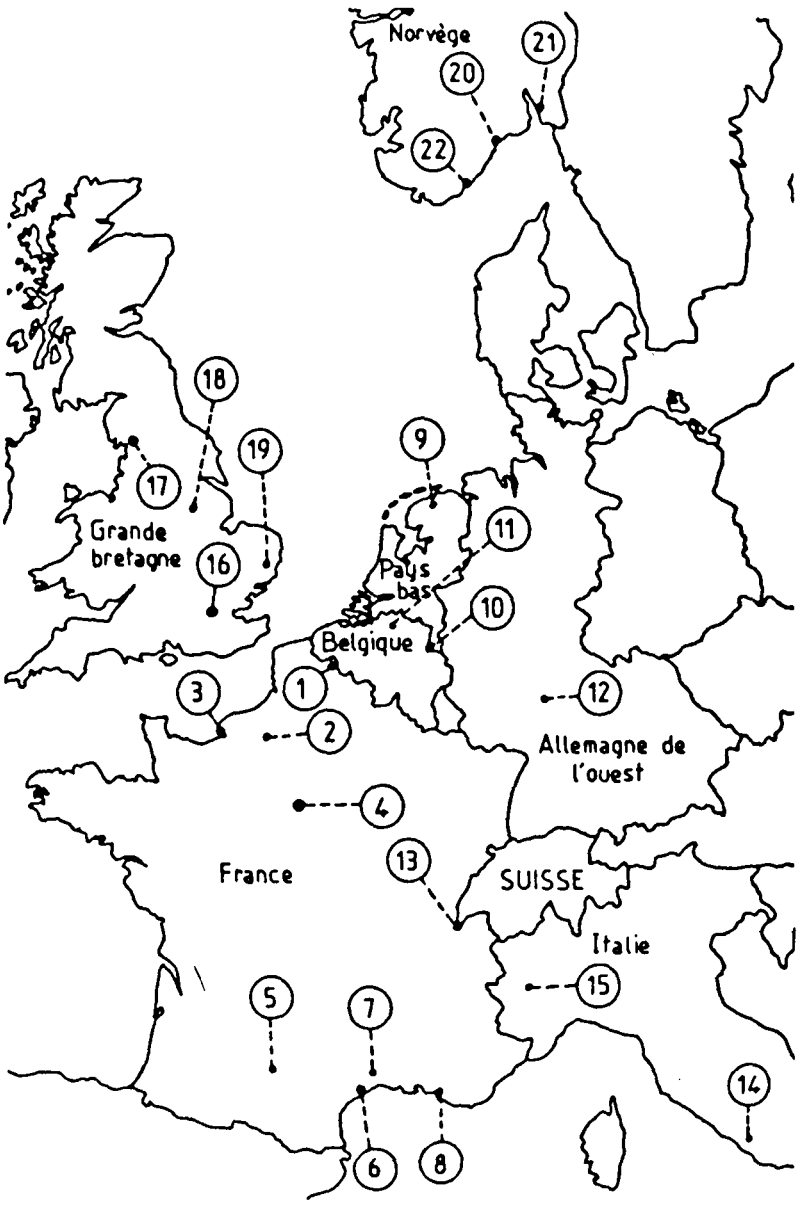


Figure 26 : Localisation des points de mesure de l'ozone en Septembre 1982

6 - DESCRIPTION DE L'EPISODE DE POLLUTION PHOTOCHIMIQUE DE ROUBAIX DE SEPTEMBRE 1982

En résumé, du 15 au 17 Septembre 1982, des concentrations importantes d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures émis par la circulation automobile et l'activité industrielle se sont accumulées dans l'atmosphère de Roubaix du fait de conditions météorologiques ne favorisant pas la diffusion des polluants.

Un ensoleillement important a favorisé les réactions photochimiques qui ont permis la formation d'ozone en grande quantité.

La variation diurne de la concentration en ozone permet d'exclure l'hypothèse d'intrusion dans la troposphère d'ozone stratosphérique.

D'après les tableaux II et III, il apparaît que des concentrations relativement importantes en ozone ont été observées dans toute l'Europe de l'Ouest, du 15 au 17 Septembre.

L'épisode de Roubaix sera l'objet de notre travail de simulation au moyen du modèle EKMA. Dans le chapitre suivant, nous allons examiner les modèles les plus connus relatifs à la pollution par les oxydants photochimiques.

CHAPITRE III

Les modèles de simulation de la pollution photochimique

I - UTILITE DES MODELES DE SIMULATION DANS LE DOMAINE DE LA POLLUTION PHOTOCHIMIQUE

Le sort des polluants qui sont émis dans l'atmosphère est assez complexe. Les principaux paramètres régissant la pollution atmosphérique sont les suivants :

- les caractéristiques des émissions : composition qualitative et quantitative, répartition temporelle et spatiale des polluants.

- la diffusion des polluants : variation spatiale et temporelle du champ de vents et de l'épaisseur de la couche de mélange.

- les réactions chimiques des polluants primaires qui donnent naissance à d'autres polluants.

- la variation diurne de l'intensité du rayonnement U.V. qui intervient dans les réactions photochimiques.

- la disparition des polluants par "déposition sèche" : absorption par les matériaux du sol ou des aérosols, sédimentation.

- la disparition des polluants par déposition humide : entraînement par les gouttelettes des nuages ou par la pluie.

- la concentration naturelle des polluants tels que l'ozone, les oxydes d'azote, le méthane, les poussières.

- les phénomènes d'échange de polluants entre les différentes couches de l'atmosphère.

La formation de l'ozone est principalement liée à l'existence de précurseurs (hydrocarbures et oxydes d'azote) et aux conditions météorologiques. L'action humaine en vue d'une diminution de la concentration en ozone ne peut porter que sur la modification des émissions des précurseurs.

Les autorités nationales ou internationales qui doivent prendre des décisions concernant les émissions de précurseurs aimeraient connaître, avec le plus de précision possible, l'impact des mesures qui seront prises.

Les réactions photochimiques conduisant à la formation du smog photochimique ont été étudiées (4 à 13) au cours de l'irradiation U.V. de mélanges constitués de un ou plusieurs hydrocarbures et d'oxydes d'azote dans des gros réacteurs appelés chambres de simulation. Le but de ces expériences est de mettre au point un mécanisme chimique (ensemble de réactions et constantes de vitesse s'y rapportant) permettant d'expliquer la formation de certains composés (O_3, PAN).

Cependant, les simulations en chambre ne prennent pas en compte tous les paramètres de l'atmosphère réelle. Quant aux mesures directes dans l'atmosphère, elles se rapprochent plus de la réalité mais ne permettent pas de généraliser les phénomènes.

La relation entre l'ozone et ses précurseurs dans l'atmosphère est complexe, ce qui a conduit à l'utilisation de modèles mathématiques simulant les phénomènes réels. Les modèles doivent être testés avec le plus grand soin avant d'être validés. Les résultats des modèles validés serviront de base à une politique de modification des émissions des précurseurs qui mettra en jeu des intérêts économiques importants (modifications des moteurs des véhicules, des processus industriels...).

2 - LES PRINCIPAUX MODELES EXISTANTS

Les modèles peuvent être classés en deux grands types : modèle eulérien et modèle lagrangien.

Dans le modèle eulérien, l'espace à étudier est divisé en parallélépipèdes dans un système de coordonnées fixes. La concentration d'un polluant donné est calculée dans chacun des volumes élémentaires en établissant l'équation de conservation de la matière, compte tenu du déplacement de l'air à travers les différents parallélépipèdes.

Dans le système lagrangien, un volume d'air défini par un système de coordonnées se déplace à la vitesse et dans la direction du vent comme une bouffée de gaz émise par une cheminée. Les émissions de polluants rencontrées lors du déplacement de la colonne d'air sont prises en compte.

2.1 - Le modèle EKMA

2.1.1 - But du modèle

Le programme informatique de simulation OZIPP (ozone isopleths plotting package) correspondant au modèle EKMA (empirical kinetic modeling approach) a été mis au point en 1978 par WHITTEN et HOGO (55), à la demande de l'agence de protection de l'environnement (E.P.A.) des Etats-Unis.

La version 2 modifiée du programme est parue en Avril 1981, c'est cette dernière que nous appliquerons à l'épisode de pollution photochimique de Roubaix.

Le programme OZIPP permet :

- de calculer les concentrations maximales d'ozone susceptibles d'apparaître dans la journée à partir de concentrations initiales données en oxydes d'azote (NO_x) et hydrocarbures non méthaniques (HCNM).

- de tracer des courbes d'égale concentration en O_3 en fonction de différentes teneurs initiales en NO_x et HCNM, ces courbes appelées aussi isopleths sont représentées sur la figure 1.

Il est à noter que ce programme ne peut être appliqué qu'à la formation d'ozone dans les agglomérations urbaines et (ou) industrielles, ou dans les zones se trouvant immédiatement sous le vent de ces agglomérations. Il ne peut pas être utilisé pour les problèmes :

- de transport d'ozone ou de ses précurseurs sur des longues distances,
- de l'ozone en zone rurale éloignée,
- de l'ozone nocturne.

2.1.2 - Description du modèle

Le principe du modèle EKMA est schématisé sur les figures 2 et 3. Le volume réactionnel est assimilé à une colonne d'air, limitée à sa partie inférieure par le sol et à sa partie supérieure par la hauteur de mélange qui correspond à une inversion de température. La section de cette colonne est supposée constante tandis que sa hauteur varie suivant la hauteur de mélange. Les différentes espèces chimiques à l'intérieur du volume réactionnel sont réparties de façon homogène. La colonne va se déplacer à la vitesse et dans la direction du vent. Le modèle EKMA est donc un modèle lagrangien.

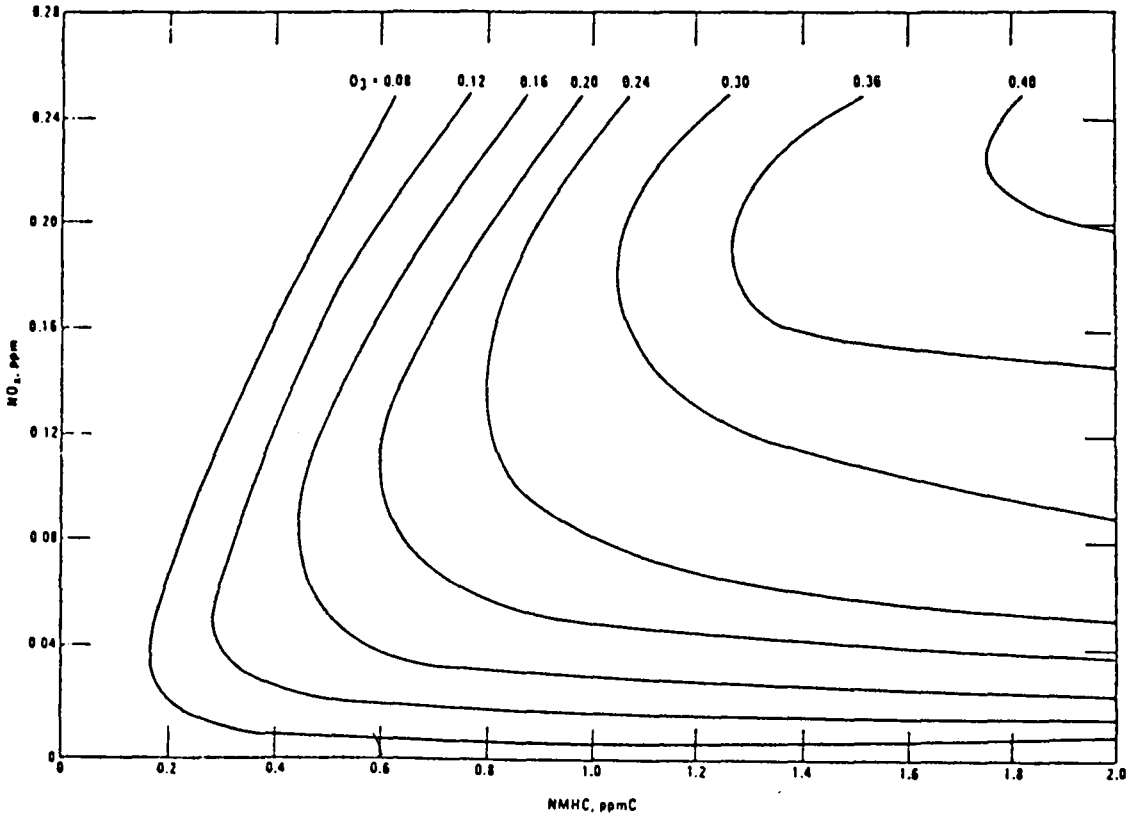


Figure 1 : Courbes d'égales concentrations en ozone appelées isopleths

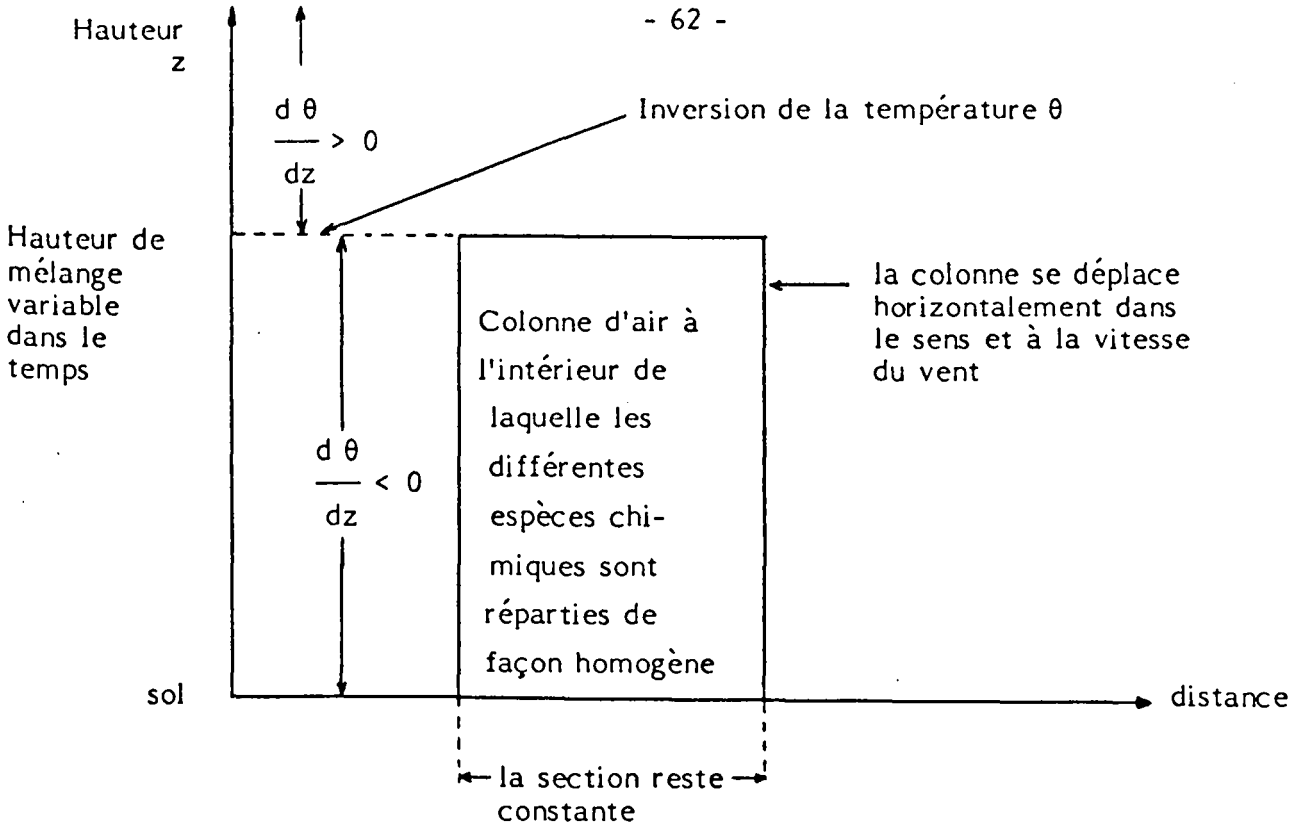


Figure 2 : Principe du modèle EKMA

C_A : ensemble des concentrations en O_3 et HCNM au-dessus du volume réactionnel, C_A = constante.

C_{to} : ensemble des concentrations initiales en O_3, NO_x et HCNM dans le volume réactionnel.

C_{tn} : ensemble des concentrations des différentes espèces en présence après n heures de simulation.

E_{tn} : émissions rencontrées lors de la nième heure de simulation.

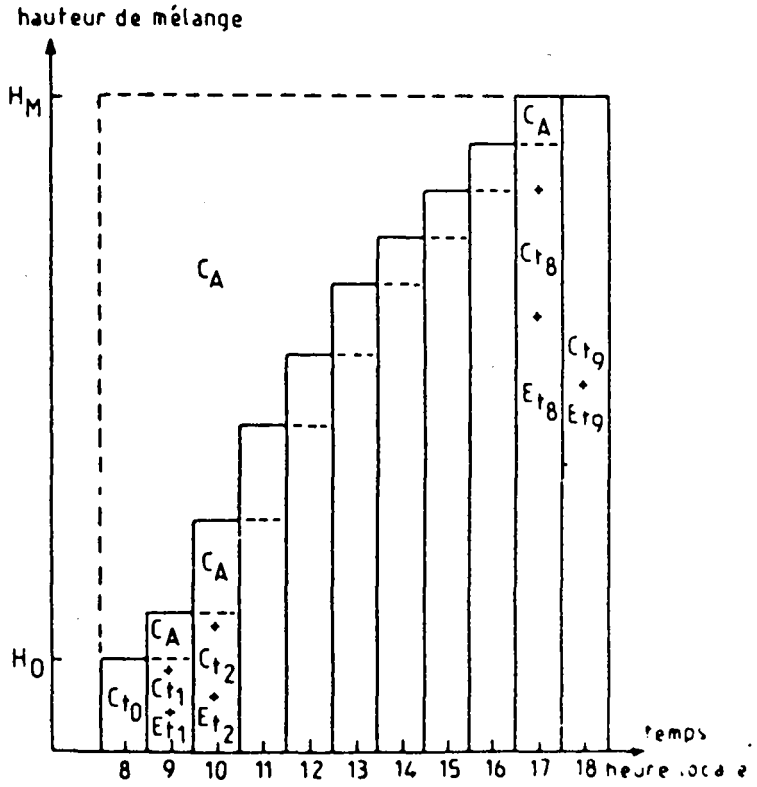


Figure 3 : Evolution des concentrations dans la colonne d'air

La colonne contient initialement de l'ozone, des hydrocarbures non méthaniques et des oxydes d'azote. La hauteur de mélange augmente au cours du temps et les polluants (O_3, HCNM et NO_x) se trouvant initialement au-dessus du volume réactionnel sont entraînés dans celui-ci. L'augmentation de la hauteur de mélange provoque également un accroissement du volume réactionnel et en conséquence une dilution des différentes espèces. D'autre part, au cours de son déplacement, la colonne d'air rencontre des émissions d'hydrocarbures non méthaniques et d'oxydes d'azote qui sont prises en compte dans le modèle. La période simulée s'étend de 8 heures à 18 heures. A l'intérieur de la colonne, se produisent des réactions chimiques en phase gazeuse, parmi elles des réactions photochimiques se développent sous l'influence d'un rayonnement U.V. d'intensité variable dans le temps.

Afin de simplifier le mécanisme chimique, l'ensemble des hydrocarbures non méthaniques est assimilé à un mélange de propène, butane, formaldéhyde et acétaldéhyde, ce mélange ayant une réactivité équivalente à celle des gaz d'échappement. Les oxydes d'azote sont constitués de monoxyde et de dioxyde d'azote. Les autres espèces présentes initialement dans le mécanisme sont O_3, O_2 et H_2O. Le mécanisme chimique utilisé dans le programme OZIPP est représenté sur la figure 4, il est constitué de 76 réactions parmi lesquelles huit réactions photochimiques dont les constantes de vitesse ont une valeur variant avec l'intensité du rayonnement U.V.

Numéro	Réaction	Constante de vitesse*
1	$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O(^3P)$	$k_{variable}$
2	$O(^3P) + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M$	2.0×10^{-5} ppm^{-2} min^{-1}
3	$O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2$	25.0
4	$NO_2 + O_3 \longrightarrow NO_3 + O_2$	0.045
5	$NO_2 + O(^3P) \longrightarrow NO + O_2$	1.3×10^4
6	$NO_3 + NO \longrightarrow 2\ NO_2$	1.3×10^4
7	$NO_2 + NO_3 \longrightarrow N_2O_5$	5.6×10^3
8	$N_2O_5 \longrightarrow NO_2 + NO_3$	22.0 min^{-1}
9	$N_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2\ HNO_3$	2.5×10^{-6}
10	$NO + NO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ HONO$	1.0×10^{-9} ppm^{-2} min^{-1}
11	$2\ HONO \longrightarrow NO + NO_2 + H_2O$	1.0×10^{-3}
12	$HONO + h\nu \longrightarrow OH + NO$	$k_{variable}$
13	$OH + NO_2 \xrightarrow{M} HNO_3$	8.0×10^3
14	$OH + NO \xrightarrow{M} HONO$	3.0×10^3
15	$HO_2 + NO \longrightarrow NO_2 + OH$	1.2×10^3
16	$HO_2 + HO_2 \longrightarrow HOOH + O_2$	8.4×10^3
17	$HOOH + h\nu \longrightarrow 2\ OH$	$k_{variable}$
18	$O_3 + h\nu \longrightarrow O(^1D)$	$k_{variable}$
19	$O_3 + h\nu \longrightarrow O(^3P)$	$k_{variable}$
20	$O(^1D) + M \longrightarrow O(^3P) + M$	8.7×10^4
21	$O(^1D) + H_2O \longrightarrow 2\ OH$	5.1×10^5
22	$OH + O_3 \longrightarrow HO_2 + O_2$	84.0
23	$O_3 + HO_2 \longrightarrow OH + 2\ O_2$	2.4
24	$PROP + OH \longrightarrow ADD$	2.5×10^4
25	$ADD + NO \longrightarrow X + NO_2$	1.0×10^3
26	$ADD + ADD \longrightarrow 2\ X$	1.2×10^4
27	$ADD + MeO_2 \longrightarrow X + MeO$	1.0×10^3
28	$ADD + C_2O_2 \longrightarrow X + C_2O$	1.0×10^3
29	$ADD + C_3O_2 \longrightarrow X + C_3O$	1.0×10^3
30	$X \longrightarrow HCHO + ALD\ 2 + HO_2$	1.0×10^5 min^{-1}
31	$PROP + O_3 \longrightarrow OH + HO_2 + ALD2$	8.0×10^{-3}
32	$PROP + O_3 \longrightarrow OH + C_2O_3 + HCHO$	8.0×10^{-3}
33	$BUT + OH \longrightarrow ScO_2$	1.8×10^3
34	$BUT + OH \longrightarrow C_4O_2$	1.8×10^3
35	$NO + C_4O_2 \longrightarrow NO_2 + C_4O$	1.8×10^3
36	$NO + ScO_2 \longrightarrow NO_2 + ScO$	1.8×10^3
37	$NO + C_3O_2 \longrightarrow NO_2 + C_3O$	1.8×10^3
38	$NO + C_2O_2 \longrightarrow NO_2 + C_2O$	1.8×10^3

Numéro	Réaction	Constante de vitesse
39	$NO + MeO_2 \longrightarrow NO_2 + MeO$	1.8×10^3
40	$C_4O \longrightarrow HCHO + C_3O_2$	7.5×10^4 min^{-1}
41	$ScO \longrightarrow ALD\ 2 + C_2O_2$	1.0×10^5 min^{-1}
42	$C_3O \longrightarrow HCHO + C_2O_2$	8.0×10^3 min^{-1}
43	$C_2O \longrightarrow HCHO + MeO_2$	4.0×10^3 min^{-1}
44	$C_4O + O_2 \longrightarrow ALD\ 4 + HO_2$	0.7
45	$ScO + O_2 \longrightarrow MEK + HO_2$	1.4
46	$C_3O + O_2 \longrightarrow ALD\ 3 + HO_2$	0.5
47	$C_2O + O_2 \longrightarrow ALD\ 2 + HO_2$	0.4
48	$MeO + O_2 \longrightarrow HCHO + HO_2$	0.4
49	$HCHO + h\nu \longrightarrow$ Prod. stables	$k_{variable}$
50	$HCHO + h\nu \longrightarrow 2\ HO_2$	$k_{variable}$
51	$HCHO + OH \longrightarrow HO_2$	1.5×10^4
52	$ALD\ 2 + h\nu \longrightarrow$ Prod. stables	4.2×10^{-6} min^{-1}
53	$ALD\ 2 + h\nu \longrightarrow MeO_2 + HO_2$	$k_{variable}$
54	$ALD\ 2 + OH \longrightarrow C_2O_3$	1.5×10^4
55	$ALD\ 3 + h\nu \longrightarrow$ Prod. stables	6.0×10^{-5} min^{-1}
56	$ALD\ 3 + h\nu \longrightarrow C_2O_2 + HO_2$	2.5×10^{-3} min^{-1}
57	$ALD\ 3 + OH \longrightarrow C_3O_3$	4.5×10^4
58	$ALD\ 4 + h\nu \longrightarrow$ Prod. stables	6.0×10^{-5} min^{-1}
59	$ALD\ 4 + h\nu \longrightarrow C_3O_2 + HO_2$	1.9×10^{-3} min^{-1}
60	$ALD\ 4 + OH \longrightarrow C_4O_3$	4.5×10^4
61	$ADD + C_4O_2 \longrightarrow X + C_4O$	1.0×10^3
62	$ADD + ScO_2 \longrightarrow X + ScO$	1.0×10^3
63	$C_4O_3 + NO \longrightarrow C_3O_2 + NO_2$	8.0×10^2
64	$C_3O_3 + NO \longrightarrow C_2O_3 + NO_2$	8.0×10^2
65	$C_2O_3 + NO \longrightarrow MeO_2 + NO_2$	8.0×10^2
66	$C_4O_3 + NO_2 \longrightarrow PAN$	1.0×10^2
67	$C_3O_3 + NO_2 \longrightarrow PAN$	1.0×10^2
68	$C_2O_3 + NO_2 \longrightarrow PAN$	1.0×10^2
69	$C_4O_2 + HO_2 \longrightarrow$ Prod. stables	4.0×10^3
70	$C_3O_2 + HO_2 \longrightarrow$ Prod. stables	4.0×10^3
71	$ScO_2 + HO_2 \longrightarrow$ Prod. stables	4.0×10^3
72	$C_2O_2 + HO_2 \longrightarrow$ Prod. stables	4.0×10^3
73	$MeO_2 + HO_2 \longrightarrow$ Prod. stables	4.0×10^3
74	$C_4O_3 + HO_2 \longrightarrow$ Prod. stables	4.0×10^3
75	$C_3O_3 + HO_2 \longrightarrow$ Prod. stalbes	4.0×10^3
76	$C_2O_3 + HO_2 \longrightarrow$ Prod. stables	4.0×10^3

* Unité : ppm^{-1} min^{-1} si il n'y a pas d'autre indication

Figure 4 : Mécanisme chimique utilisé dans le programme OZIPP

Symbole	Définition
$k_{variable}$	Moyenne horaire de la constante de vitesse photolytique
PROP	C_3H_6
BUT	n-C_4H_{10}
ADD	$CH_3CH(OH)CH_2OO$
X	$CH_3CH(OH)CH_2O$
MeO_2	CH_3O_2
C_2O_2	$CH_3CH_2O_2$
C_3O_2	$CH_3CH_2CH_2O_2$
C_4O_2	$CH_3CH_2CH_2CH_2O_2$
ScO_2	$CH_3CH(O_2)CH_2CH_3$
ALD 2	CH_3CHO
ALD 3	CH_3CH_2CHO
ALD 4	$CH_3CH_2CH_2CHO$
C_2O_3	CH_3CO_3
C_3O_3	$CH_3CH_2CO_3$
C_4O_3	$CH_3CH_2CH_2CO_3$

Figure 4 (suite) : Signification des symboles

Le programme fonctionne avec les données d'entrée suivantes :

- la date, la situation géographique (latitude et longitude) de l'endroit étudié qui sont des paramètres permettant de tenir compte de l'intensité du rayonnement U.V.

- la hauteur de mélange initiale (à 8 heures) et la hauteur de mélange maximale qui servent à calculer la dilution.

- la concentration des HCNM, des NO_x et de O_3 au-dessus de la hauteur de mélange et qui sont entraînés dans le volume réactionnel lors de l'élévation de la hauteur de mélange.

- les émissions horaires des HCNM et des NO_x dans la colonne d'air qui sont quantifiées sous forme de rapport d'émission (émissions au temps t/émissions à 8 heures).

- les réactivités des hydrocarbures et des oxydes d'azote qui sont introduites sous forme de trois rapports de concentrations initiales en polluants $[(\text{Propylène})_o/(\text{HCNM})_o$, $(\text{Aldéhydes})_o/(\text{HCNM})_o$ et $(NO_2)_o/(NO_x)_o]$.

- les concentrations initiales dans le volume réactionnel en HCNM, NO_x et O_3.

2.1.3 - Formulation mathématique du modèle

Au point de vue calcul, l'ordinateur doit résoudre un système d'équations différentielles prenant en compte les processus suivants : les réactions chimiques, la dilution, l'entraînement des polluants se trouvant au-dessus de la hauteur de mélange et les émissions.

Une espèce chimique i peut intervenir dans différentes réactions et y jouer le rôle de produit ou de réactif. La vitesse $\left[\frac{d\,Ci}{dt}\right]_R$ de variation de la concentration de l'espèce i est égale à la somme des vitesses $\Sigma\, v_{if}$ de formation de i diminuée de la somme des vitesses Σv_{id} de disparition de i

$$\left[\frac{d\,Ci}{dt}\right]_R = \Sigma\, v_{if} - \Sigma v_{id}$$

L'espèce i est diluée du fait de la variation de la hauteur de mélange, dans ce cas $\left[\frac{d\,Ci}{dt}\right]_D = -\,D\,Ci$ avec $D = \frac{d\,\mathrm{Log}\;H_t}{dt}$

$\left[\frac{d\,Ci}{dt}\right]_D$: contribution de la dilution à la vitesse de variation de la concentration de i

D : facteur de dilution

H_t : hauteur de mélange au temps t

Si le constituant i est présent au-dessus de la hauteur de mélange, il s'y trouve à une concentration constante $(Ci)_T$. L'espèce i est entraînée dans le volume réactionnel au cours de l'élévation de la hauteur de mélange, la contribution de ce phénomène à la vitesse de variation de la concentration de i est notée $\left[\frac{d\,Ci}{dt}\right]_T$.

$$\left[\frac{d\,Ci}{dt}\right]_T = D\,(Ci)_T$$

Si i est émis pendant la durée de la simulation, l'influence de cette émission sur la vitesse de variation de la concentration de i notée $\left[\frac{d\,Ci}{dt}\right]_E$ est reliée au rapport d'émissions $(Ei)_t$ par la relation suivante :

$$\left[\frac{d\,Ci}{dt}\right]_E = f_t \cdot (Ei)_t \cdot (Ci)_o$$

$$f_t = \frac{H_t}{H_{to}}$$

$$(Ei)_t = \frac{\text{masse de i émis au temps t}}{\text{masse de i émis au temps to}}$$

$(Ci)_o$ = concentration initiale (à to) de i

H_{to} = hauteur de mélange au temps to.

2.1.4 - Applications du modèle

STERN et SCHERER (56) ont appliqué le modèle EKMA à la région de Cologne qui est un site industriel important. Dans cette zone, les émissions de 95 % des hydrocarbures non méthaniques ont lieu au-dessous de 30 m tandis que 80 % des oxydes d'azote sont émis au-dessus de 60 m. Les variations diurnes des concentrations d'ozone simulées et mesurées sont représentées sur la figure 5, ces courbes correspondent aux observations effectuées le 21 Juin 1979. Le vent étant faible, les auteurs ont considéré que la colonne d'air ne se déplaçait pas. La teneur en ozone simulée étant inférieure à celle calculée, STERN et SCHERER mettent en cause le principe d'homogénéité des espèces à l'intérieur du volume réactionnel, surtout dans le cas où les émissions ont lieu en altitude comme c'est le cas ici pour les oxydes d'azote.

Un rapport de l'O.C.D.E. (57) décrit les résultats de l'application du modèle EKMA aux villes de Gothenberg (Suède), Oslo (Norvège) et Vancouver (Canada). Il ressort de ces résultats que la concentration en ozone peut être diminuée en réduisant les émissions en hydrocarbures.

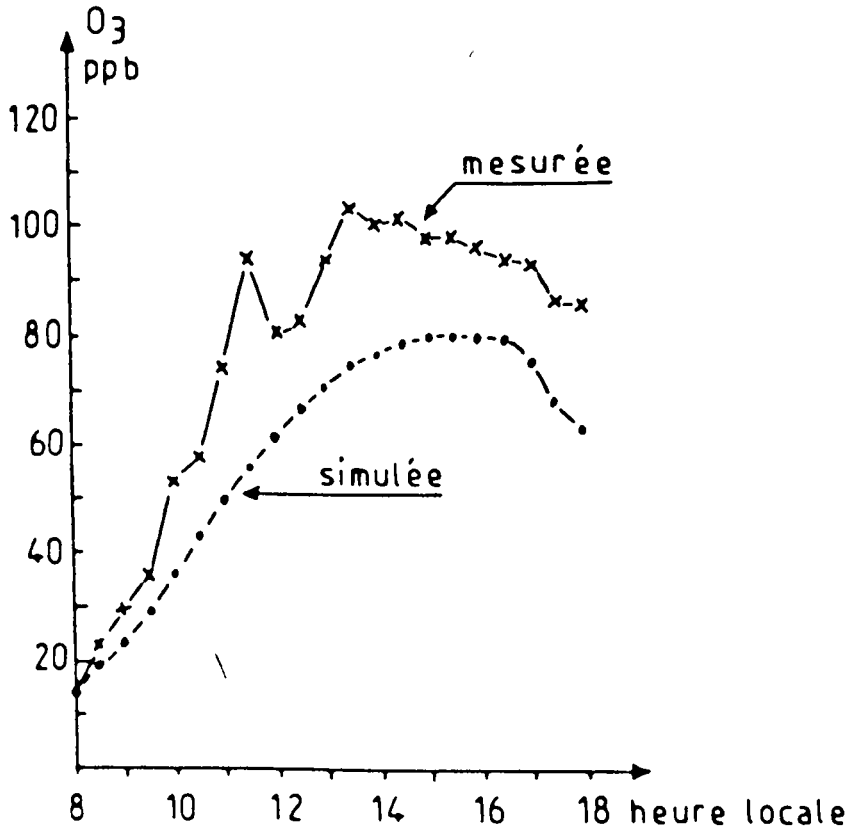


Figure 5 : Variation diurne de la concentration mesurée et simulée en ozone à Cologne le 21 Juin 1979

2.2 - Le modèle TNO 1978

Ce modèle a été décrit par NIEBOER et autres (58) du laboratoire néerlandais TNO. Le concept de base représenté sur la figure 6, est comparable à celui du modèle EKMA. Il s'agit d'une boîte parallélépipédique qui ne se déplace pas et dont la hauteur varie avec la hauteur de mélange.

Le mécanisme chimique est consitué de 59 réactions parmi lesquelles des réactions photochimiques, des réactions en phase gazeuse mais aussi des réactions hétérogènes entre les polluants gazeux et les matériaux solides des aérosols et du sol. Ce dernier type de réaction n'est pas pris en compte dans EKMA.

Afin de simplifier le mécanisme, les hydrocarbures ont été regroupés dans des familles : alcanes, alcènes et aromatiques au lieu d'être considérés individuellement. Le mécanisme chimique est un peu moins développé que celui du modèle EKMA.

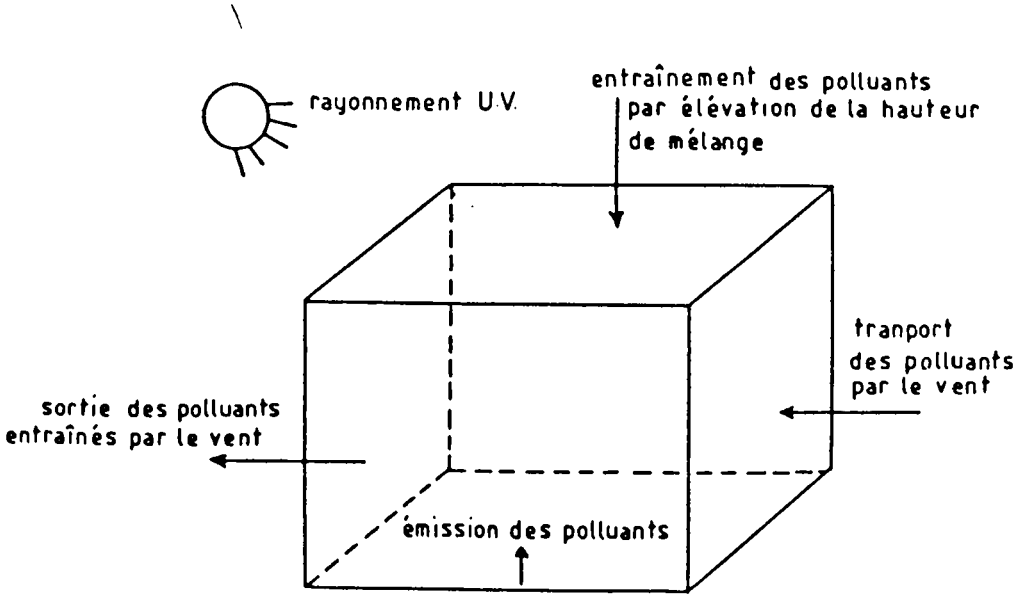


Figure 6 : Présentation schématique du modèle TNO 1978

2.3 - Le modèle AERE

Ce modèle, mis au point par DERWENT et HOV (20, 59) au laboratoire britannique AERE, est basé sur le même principe que celui du modèle EKMA mais le mécanisme chimique est plus élaboré. Par contre, l'évolution diurne de la hauteur de mélange est fixée une fois pour toute.

Le mécanisme de EKMA contient neuf espèces initiales, celui de AERE en comprend 43 regroupées dans le tableau I.

Le modèle prend également en compte la condensation et l'adsorption des espèces inorganiques au contact des aérosols. La température et la nébulosité, non incluses dans le modèle EKMA, sont introduites dans le modèle AERE.

D'après ce modèle, une réduction des hydrocarbures entraînerait une forte diminution de la concentration en polluants photochimiques dans le Royaume-Uni (60).

2.4 - Le modèle SAI

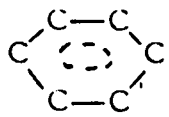
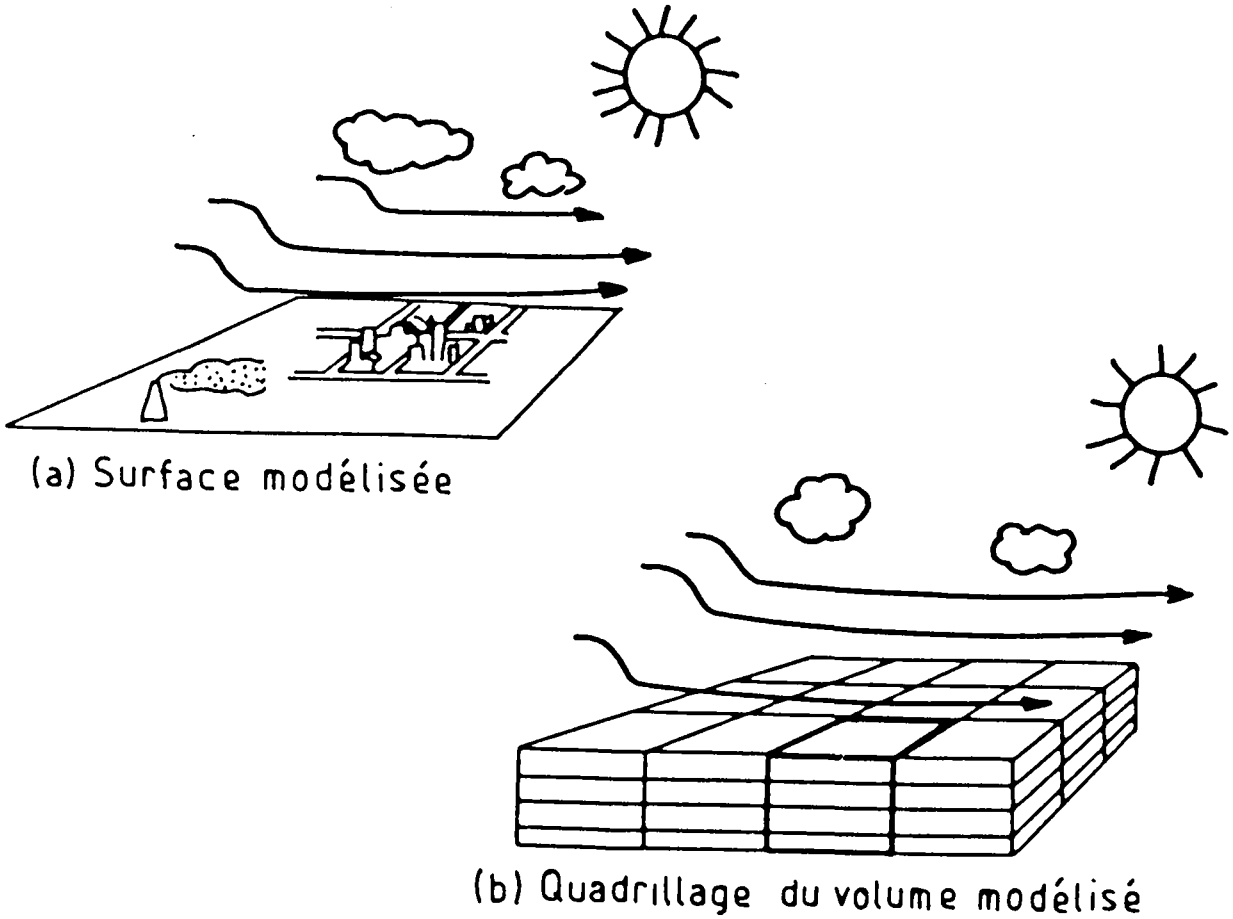
En 1979, REYNOLDS et autres (61) ont décrit ce programme mis au point par la Société SAI. Dans ce modèle eulérien, l'espace à étudier est découpé en parallélépipèdes comme l'indique la figure 7. Ces volumes élémentaires ont des dimensions horizontales de l'ordre de 1 à 10 km, qui restent constantes pendant la durée de la simulation tandis que la hauteur varie avec la hauteur de mélange. Dans chaque parallélépipède, il est tenu compte des réactions chimiques, des émissions, de l'entraînement vertical et horizontal des polluants. Le mécanisme chimique est simplifié en regroupant les espèces organiques suivant le type de liaison auquel sont rattachés les atomes de carbone (C - C, C = C,  , C = O).

TABLEAU I

Les différentes espèces chimiques présentes initialement dans le mécanisme du modèle AERE

Types de molécules	Molécules
inorganique	monoxyde et dioxyde d'azote, dioxyde de soufre, ozone, oxygène, eau, monoxyde de carbone.
alcane	méthane, éthane, propane, n-butane, isobutane, n-pentane, isopentane.
alcène	éthylène, propène, butène 1, butène 2 pentène 1, pentène 2, isobutène, méthyl-2 butène 1, méthyl-3 butène 1, méthyl-2 butène 2.
aromatique	toluène, o-xylène, n-xylène, p-xylène, éthlylbenzène
aldéhyde	formol, méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, butanol, benzaldéhyde
cétone	acétone, méthyl-éthyl cétone, diéthyl cétone, méthyl propyl cétone, méthyl isopropyl cétone.
alcool	méthanol, éthanol.



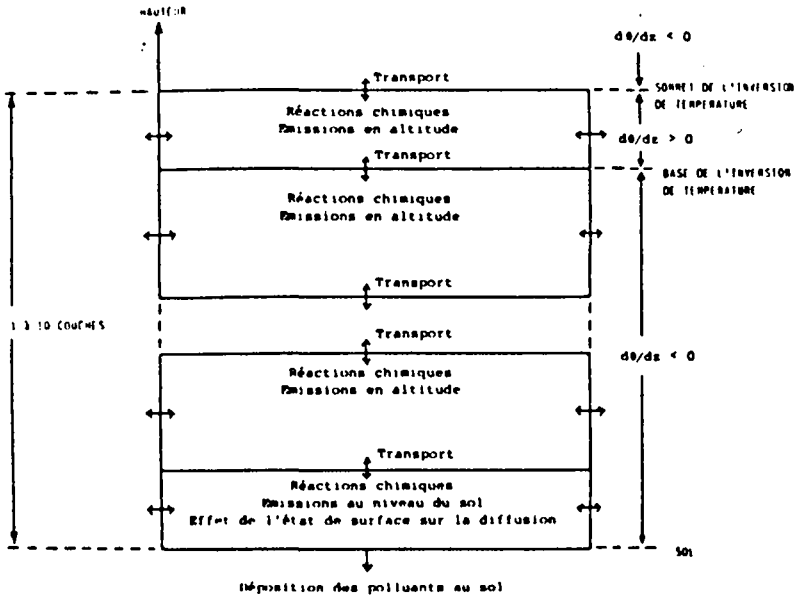


Figure 7 : Principe du modèle S A I

La prise en compte des entraînements horizontal et vertical des polluants nécessite la connaissance des composantes verticales et horizontales du vent dans chaque parallélépipède. La diffusion verticale dépend également du gradient de température suivant l'altitude. Le modèle SAI fait intervenir la rugosité du sol qui joue un rôle dans la diffusion verticale des polluants au niveau du sol.

Comme l'indique le tableau II, le modèle SAI fait appel à un grand nombre de données se rapportant à chacun des parallélépipèdes, ce qui implique de nombreux points de mesure au sol mais aussi en altitude.

Le modèle SAI a été utilisé en Europe par le laboratoire néerlandais TNO (62 à 65) qui a modélisé une région englobant, comme l'indique la figure 8, une grande partie des Pays-Bas, une partie de la Belgique et de l'Allemagne. Le modèle couvre une surface de 71 300 km² divisée en carrés de 10 km de côté, l'espace étant découpé verticalement en cinq couches s'étendant du sol à 2 100 m de hauteur. La période étudiée correspond aux 7 et 8 Juin 1976. La pression atmosphérique est élevée, la température maximale atteint 28°C, le vent est faible le 7 Juin puis souffle du sud-est à 5 m/s le 8 Juin. les émissions ont été recensées en 226 points. Le champ de vent a été calculé à partir des mesures effectuées dans 60 stations.

La comparaison entre les concentrations maximales d'ozone mesurées et celles calculées est représentée sur la figure 9.

Ce modèle permet de traiter les problèmes d'ozone sur une grande échelle, il peut donc être utilisé pour les problèmes de transport.

TABLEAU II

Principales données d'entrée du modèle SAI

Type de données	Paramètres introduits pour chacun des parallélépipèdes du modèle
Quadrillage de l'espace modélisé	Nombre et dimensions des parallélépipèdes Localisation dans l'espace
Emission des véhicules	Emissions horaires des polluants Description des routes (nombre de véhicules et vitesse moyenne)
Emissions ponctuelles	Emissions horaires des polluants Flux de chaleur calculé à partir des débits d'émission et de la température des gaz émis
Etat de surface du sol	Estimation de la rugosité Type de végétation
Météorologie	Valeurs horaires de la vitesse et de la direction du vent, de la température, de l'humidité, de la pression atmosphérique et de l'ensoleillement
Qualité de l'air	Concentrations horaires initiales des polluants Concentrations des polluants aux limites du modèle (sur les côtés et au-dessus de l'espace modélisé)

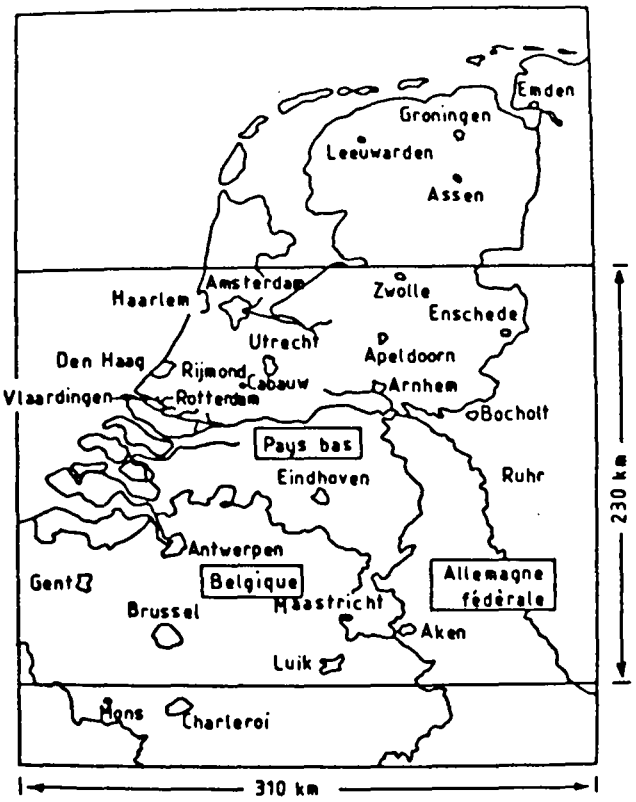


Figure 8 : Région modélisée par le modèle S A I

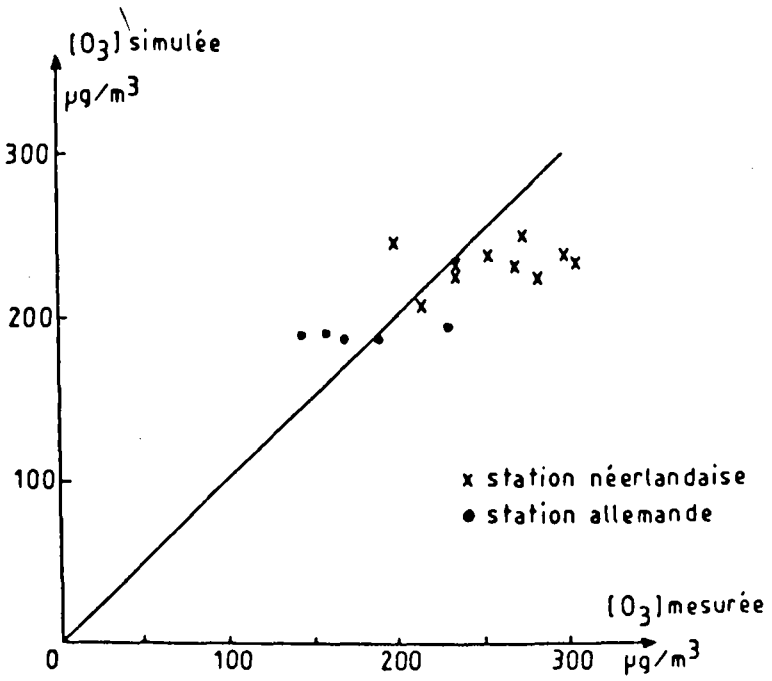


Figure 9 : Comparaison entre les concentrations maximales en ozone mesurées et celles calculées à l'aide du modèle S A I

CHAPITRE IV

Application du modèle EKMA à l'épisode de pollution photochimique de Septembre 1982 à Roubaix

Le modèle EKMA et son programme OZIPP est, parmi les modèles dont on peut disposer, l'un des plus au point. C'est cette raison, alliée au fait que c'est le modèle qui s'accommode le mieux des mesures effectuées à Roubaix, qui a guidé notre choix.

Le programme OZIPP nous a été fourni grâcieusement par l'agence de protection de l'environnement (E.P.A.) des Etats-Unis. Il est rédigé en fortran et constitué d'un programme principal et de 39 sous programmes. Il a été adapté au centre de calcul de l'Ecole des Mines de Douai sur un ordinateur Mini 6,92, CII Honeywell Bull. Puis le programme a été testé sur l'épisode de pollution de Roubaix.

Nous décrivons ci-après la préparation des données d'entrée, la présentation du listing de sortie et les résultats des simulations.

I - DESCRIPTION ET SIGNIFICATION DES DONNEES D'ENTREE DU PROGRAMME OZIPP

L'ensemble des données d'entrée est divisé en sous ensembles appelés options, chaque option étant repérée par un titre.

Les données d'entrée peuvent être introduites sur cartes perforées (une ou plusieurs cartes par option) ou introduites au clavier et visualisées sur écran (une ligne de l'écran correspondant à une carte perforée). C'est cette dernière solution que nous avons adoptée. Les données d'entrées de chaque simulation ont été stockées dans un fichier. Le positionnement exact des données sur chaque ligne de l'écran est décrit dans le manuel d'utilisation du programme OZIPP (55).

Les données d'entrée que nous avons utilisées sont les résultats de mesures effectuées à Roubaix ou aux environs, ou bien des estimations ou en dernier recours, des valeurs (par défaut) préprogrammées. Ces dernières valeurs remplacent les données d'entrée manquantes.

Les différentes lignes du listing des données d'entrée, reproduit dans le tableau I, sont explicitées dans les paragraphes qui suivent.

TABLEAU I

Listing des données d'entrée

TITL ROUBAIX 15/9/82						
PLAC ESSAI ROU 216	50.68	356.83	- 1.0	1982.	9.	15.
DILU	100.0	2080.0				
EMIS 1.28	10.0 1.34	1.20 1.38	1.04 1.55	0.98 1.69	1.25	1.35
TRAN	0.026	0.018		1.4		0.077
REAC	0.25	0.54	0.05			
PLOT			20.0	14.0	0.3	0.3
CALC	3.1	0.48				
ISOP 0.26	7.0 0.30	0.56 0.34	6.0 0.36	0.38	0.4	

1.1 - Option TITL

Cette option permet l'introduction d'un titre qui est indiqué sur la ligne suivant celle de TITL :

TITL
ROUBAIX 15/9/82

Le titre préprogrammé est : STANDARD OZONE ISOPLETH CONDITIONS.

1.2 - Option PLAC

Elle concerne la situation géographique de l'endroit étudié et la date de la simulation. Ces paramètres vont permettre au programme de calculer les valeurs des constantes de vitesse des réactions photochimiques. L'une des principales réactions est :

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O$$
(constante de vitesse k_1)

conduisant à la formation d'ozone suivant :

$$O + O_2 \longrightarrow O_3$$

Les valeurs des constantes de vitesse des réactions photochimiques varient suivant l'intensité de la lumière solaire et en particulier du rayonnement ultraviolet.

La figure 1 représente les variations de k_1 liées aux variations de l'intensité du rayonnement U.V. suivant l'heure de la journée et l'époque de l'année aux Pays-Bas (28) sous une latitude de 52 degrés Nord.

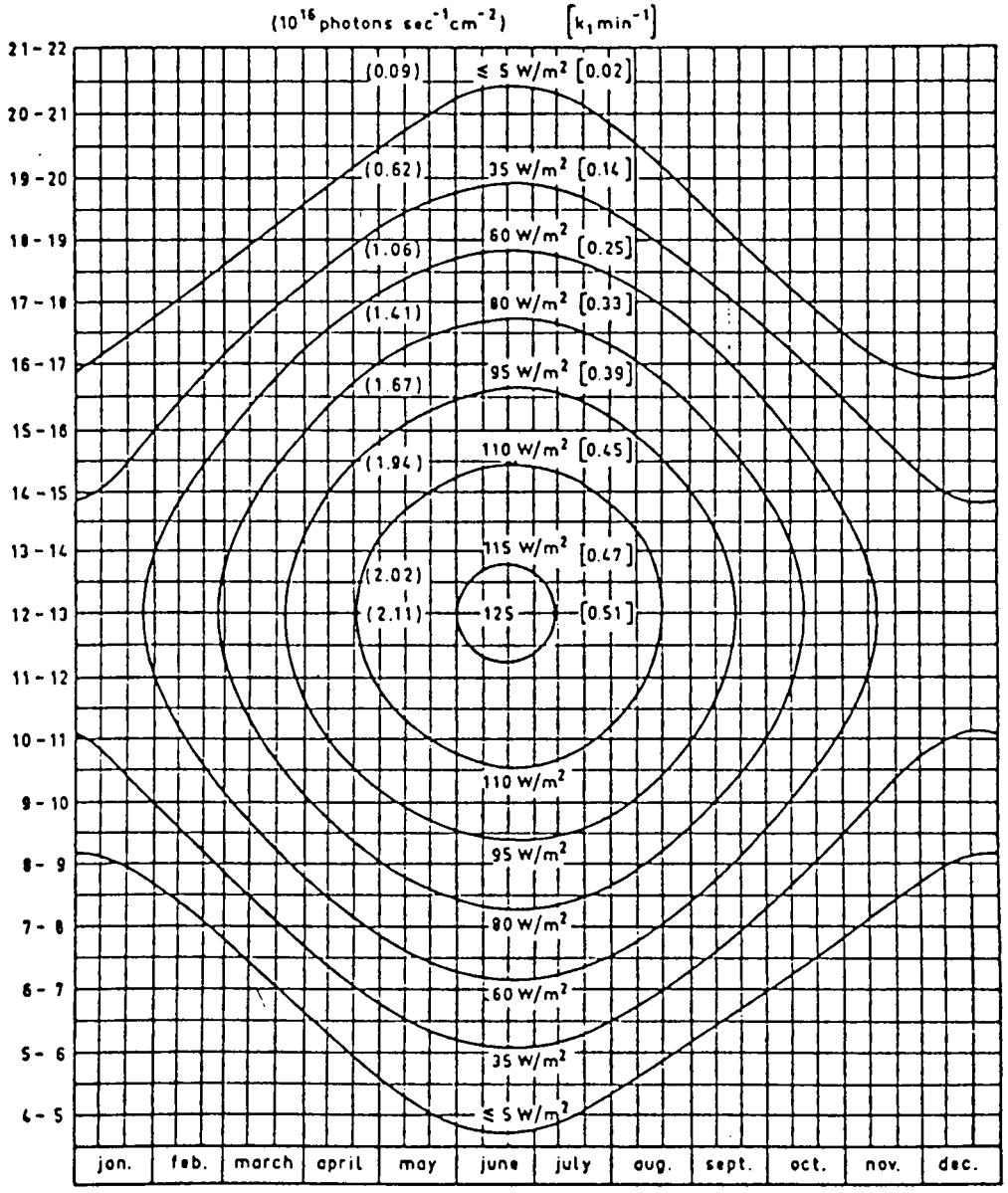


Figure 1 : Variation des valeurs maximales de l'intensité du rayonnement U.V. et de la constante de vitesse k_1 en fonction de l'heure de la journée et de l'époque de l'année aux Pays-Bas

Pour un essai de simulation concernant Roubaix le 15 Septembre 1982, les données d'entrée de l'option PLAC sont :

PLAC 50.68 356.83 - 1.0 1982. 9. 15.
ESSAI ROU 216

Les différents nombres représentent :

- la latitude : 50,68 degrés nord,
- la longitude : 356,83 degrés ouest,
- le décalage horaire par rapport au méridien de Greenwich : - 1 heure (le midi solaire a lieu à 14 heures, heure locale),
- l'année : 1982
- le mois : 9
- le jour : 15

Sur la deuxième ligne de cette option est indiqué le repère de l'essai de simulation : ESSAI ROU 216.

Les valeurs préprogrammées de cette option correspondent aux caractéristiques de Los Angelès le 21 Juin 1975.

1.3 - Option DILU

Elle permet de tenir compte de la dilution due à la variation de la hauteur de mélange qui représente la hauteur de la colonne d'air dans laquelle se déroulent les différentes réactions chimiques.

La hauteur de mélange est définie (66) d'après le gradient vertical de température $\frac{d\theta}{dz}$, θ étant la température et z la hauteur.

Si à partir du sol la température diminue quand l'altitude augmente ($d\theta/dz < 0$), la couche d'air est brassée par des mouvements convectifs assurant une répartition homogène des polluants (l'air chaud au voisinage du sol monte).

Cette couche, appelée couche de mélange, est limitée dans sa partie supérieure par une inversion de température $d\theta/dz > 0$ ou par $d\theta/dz = 0$. La hauteur qui caractérise la couche de mélange est appelée hauteur de mélange H_m.

La partie de l'atmosphère dans laquelle $d\theta/dz > 0$ est appelée couche d'inversion, elle peut avoir comme base la hauteur de mélange (figure 2) ou le sol (figure 3).

Dans ce dernier cas, la hauteur de la couche est appelée hauteur d'inversion Hi.

L'atmosphère est très stable dans une couche d'inversion, les déplacements verticaux sont freinés et même bloqués (67).

La couche d'inversion joue donc le rôle de "couvercle thermique" qui limite la diffusion des polluants.

L'atmosphère peut être stratifiée en plusieurs couches de mélange et d'inversion (68), (figure 4).

Les couches de mélange et d'inversion évoluent au cours du temps. Au lever du soleil, le sol se réchauffe et il se développe à partir du sol une couche de mélange qui détruit la couche d'inversion de la nuit. La hauteur de mélange s'accroît au cours de la journée et atteint un maximum en milieu d'après-midi. Le soir, le sol se refroidit plus vite que l'air, par émission de rayonnements infrarouge, le refroidissement se propage en altitude et il se crée une couche d'inversion dont la hauteur se stabilise pendant la nuit. Le schéma correspondant (figure 5) a été proposé par LETTEAU et DAVIDSON (69).

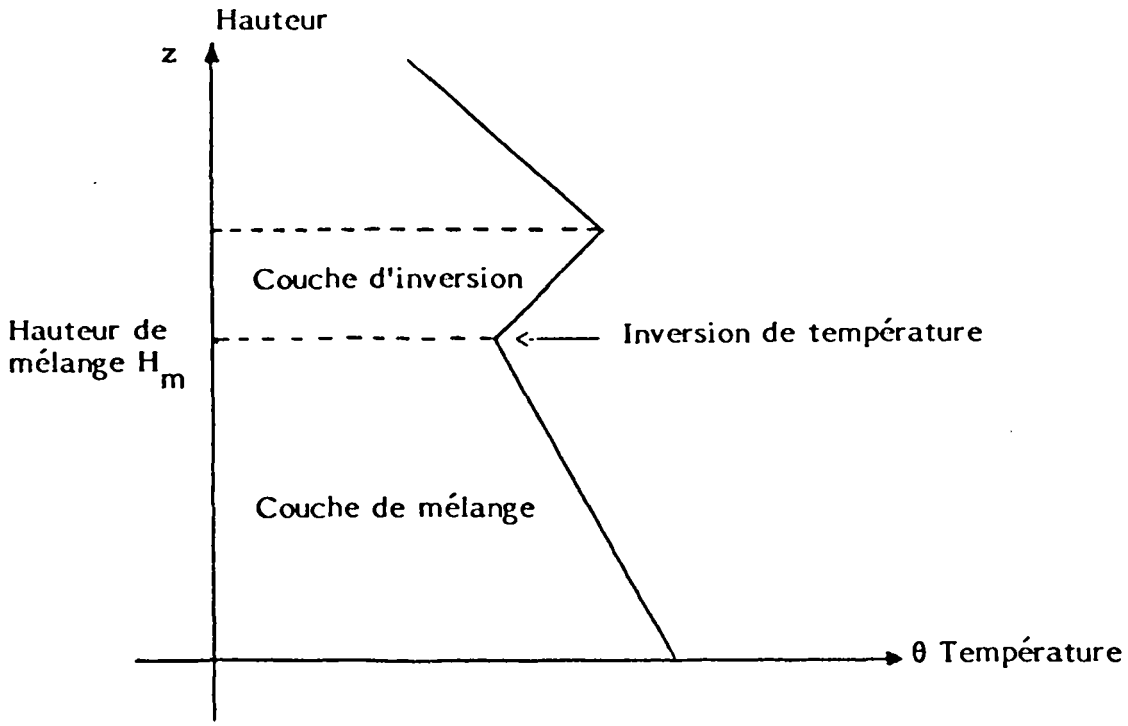


Figure 2 : Inversion de température en altitude

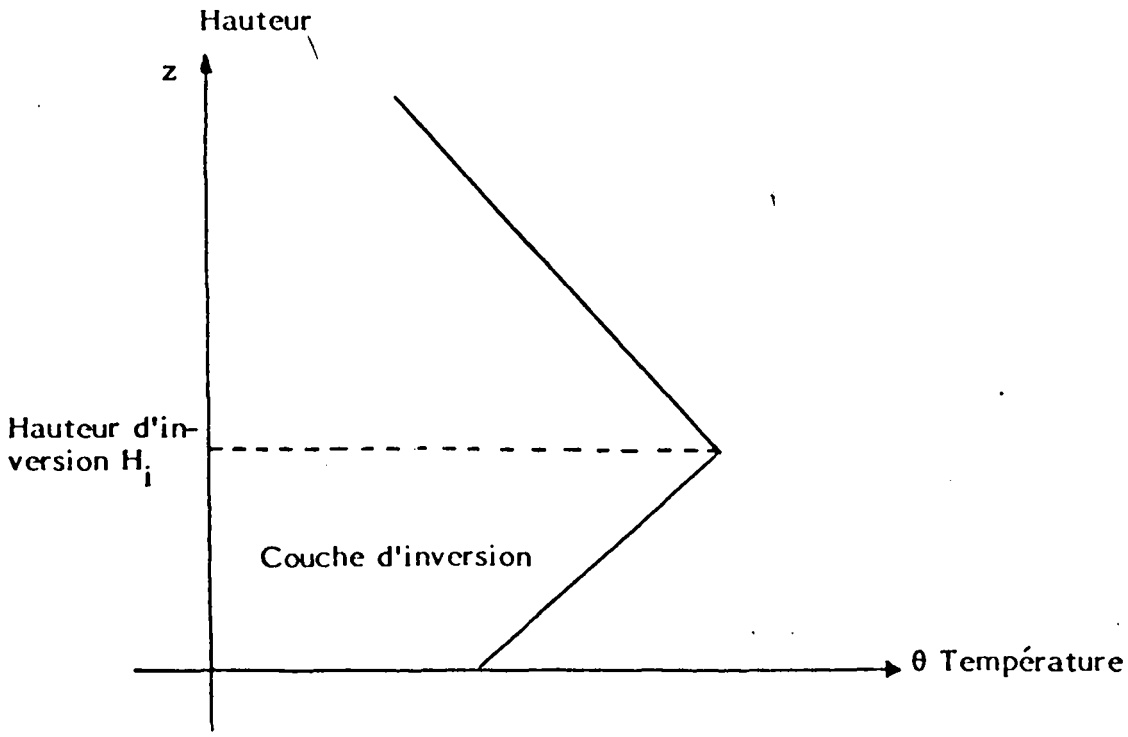


Figure 3 : Inversion de température au sol

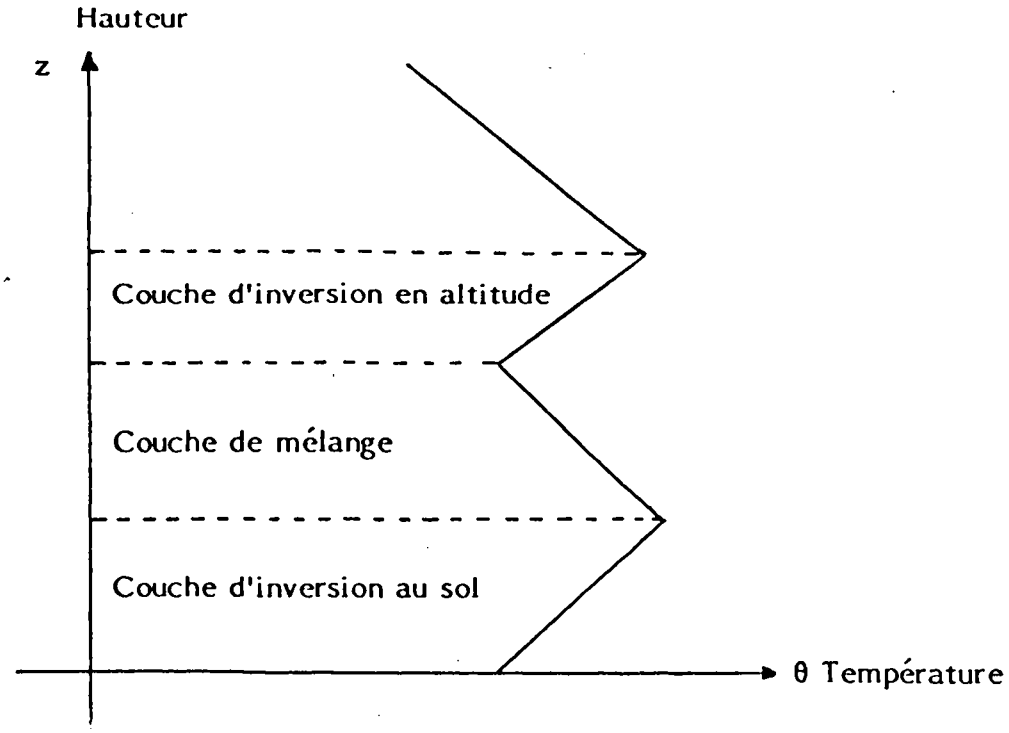


Figure 4 : Stratification de l'atmosphère

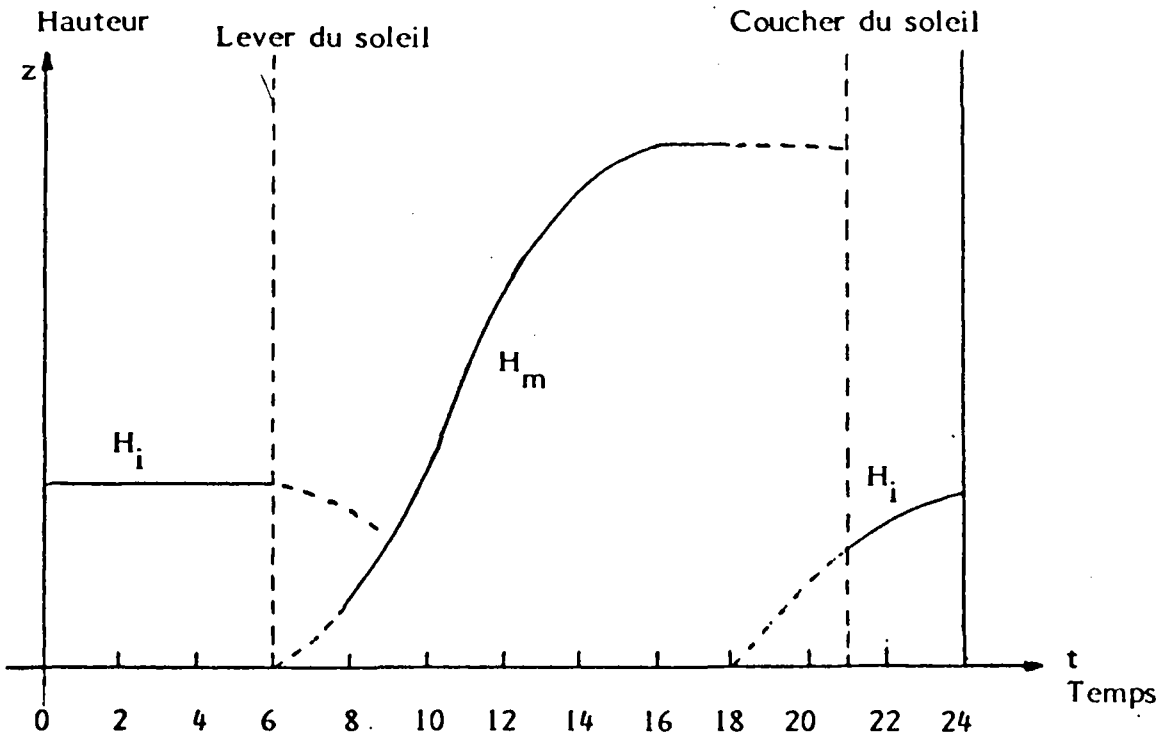


Figure 5 : Evolution des hauteurs de mélange et d'inversion au cours de la journée

Un tel profil peut se concevoir par temps peu nuageux et pour un sol assez homogène (70).

Dans les données d'entrée d'OZIPP, il est nécessaire d'introduire la valeur initiale (à 8 heures) de la hauteur de mélange H_o ainsi que celle de la hauteur de mélange maximale H_M atteinte l'après-midi.

La plupart des utilisateurs de modèles sont amenés à estimer l'évolution diurne de la couche de mélange car ils disposent rarement de mesures se rapportant aux jours qui les intéressent.

C'est ainsi que STERN et SCHERER (56), lors de l'application du modèle EKMA au bassin industriel de Cologne, supposent que la hauteur de mélange a varié le 21 Juin 1979 de 400 m à 8 heures jusqu'à 1 900 m à 16 heures. Les valeurs préprogrammées de OZIPP (55) correspondant au 1er Août à Los Angelès varient de 425 m à 8 heures jusqu'à 1 900 m à 16 h 08. Ces valeurs sont les moyennes des mesures effectuées pendant certains épisodes de smog photochimique. LURMANN, LYOYD et NITTA (71) supposent une variation de hauteur de mélange de 300 à 600 m, utilisant l'algorithme de DEMERJIAN et SCHERE (72).

NIEBOER, EIKHOFF et WITTEBROOD (58) supposent que la hauteur de mélange H_m du coucher du soleil jusqu'au lever est constamment égale à 150 m, l'évolution diurne de H_m étant régie par une formule mathématique qui prend en compte des coefficients de turbulence. En appliquant cette théorie, la hauteur de mélange maximale peut varier de 600 à 1 500 m.

Nous avons essayé de déterminer la hauteur de mélange initiale H_o et maximale H_M à partir des mesures de température à notre disposition en Septembre 1982 et à partir de la courbe d'évolution diurne de la hauteur de mélange décrite dans l'additif (73) du manuel d'utilisation de OZIPP.

La mise en évidence des hauteurs de mélange et d'inversion peut être effectuée de plusieurs façons :

- par la mesure de la température sur un mat ou une tour, dans ce cas, la hauteur est très vite limitée.

- par la mesure de la température par radiosondage effectué à l'aide d'un ballon ascendant, la hauteur de sondage pouvant atteindre 20 km.

- à l'aide d'un sodar (79) qui émet une onde sonore. L'analyse du signal rétrodiffusé par les couches de turbulence thermique permet de mettre en évidence la présence d'une couche d'inversion. La hauteur prospectée se limite généralement à 500 m.

Nous disposons, pour le mois de Septembre 1982, des données suivantes :

- mesure des températures à 10 et 30 m sur un mat situé à la station météorologique de Mouvaux (station 2F) intégrée dans le réseau automatique de surveillance de la pollution atmosphérique de la région lilloise. Ces mesures nous permettent de repérer les inversions de température au sol.

- des mesures effectuées par des ballons ascendants lachés chaque jour à 2 heures et 14 heures (heure locale) par les stations météorologiques française de Trappes (région parisienne) et belge de Uccle (région bruxelloise).

Les relevés de température à 10 et 30 m à Mouvaux indiquent l'existence d'une couche d'inversion au sol avant le lever du soleil les 15, 16 et 17 Septembre, ce qui est confirmé par les radiosondages de Trappes et de Uccle effectués à 2 heures (figures 6 à 10).

Le 15 Septembre 1982, la destruction de la couche d'inversion s'est produite entre 7 h 30 et 8 h 00, c'est-à-dire au lever du soleil, comme l'indique le tableau II. Le même phénomène a été observé les 16 et 17 Septembre 1982.

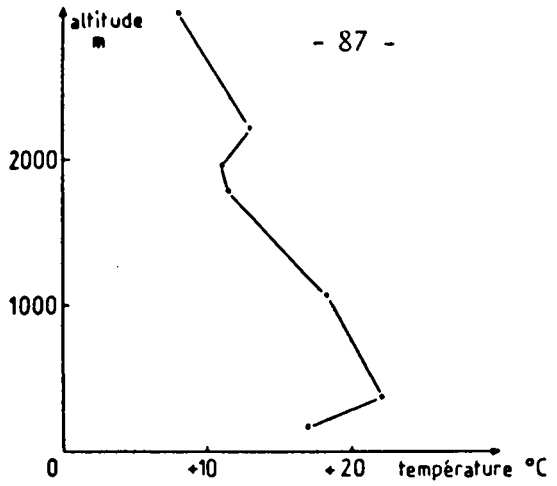


Figure 6 : Radiosondage de Trappes le 15 Septembre 1982 à 2 heures
Altitude de Trappes : 167 m

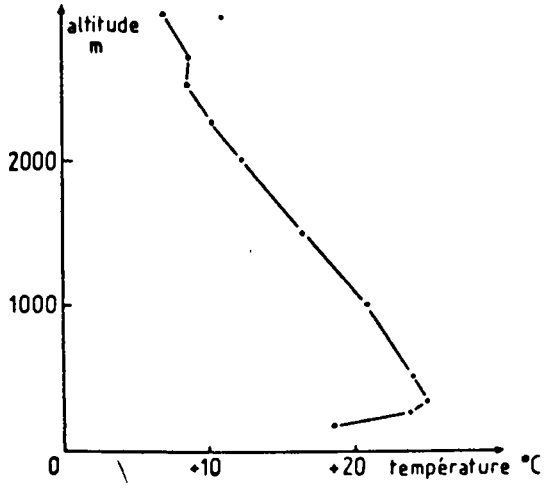


Figure 7 : Radiosondage de Trappes le 16 Septembre 1982 à 2 heures

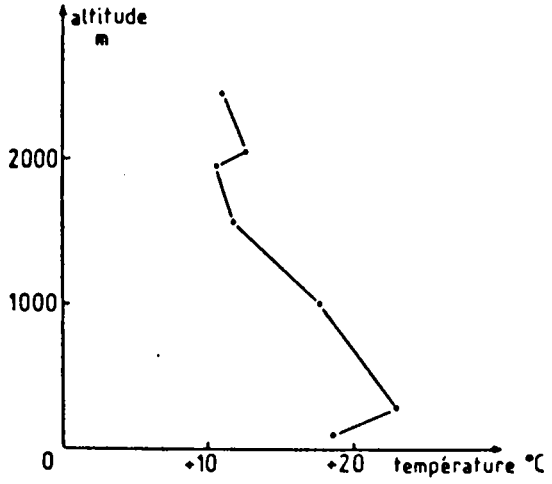


Figure 8 : Radiosondage de Uccle le 16 Septembre 1982 à 2 heures
Altitude de Uccle : 100 m

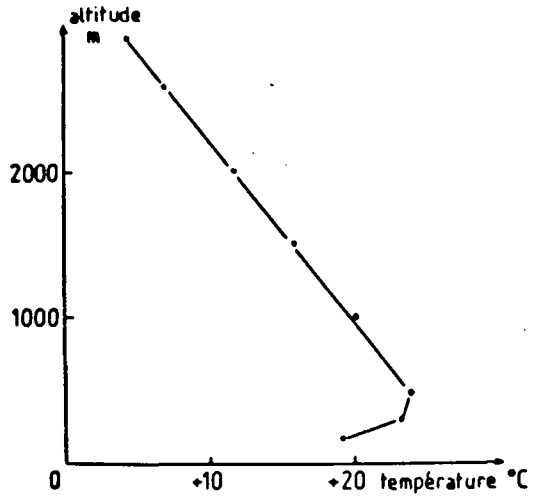


Figure 9 : Radiosondage de Trappes le 17 Septembre 1982 à 2 heures

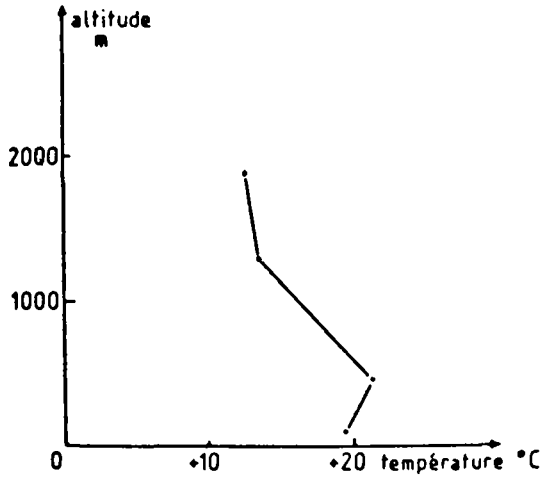


Figure 10 : Radiosondage de Uccle le 17 Septembre 1982 à 2 heures

TABLEAU II

Relevé de températures (moyennes quart-horaires) à Mouvaux (station 2F) le 15 Septembre 1982

Heure	Température à 10 m	Température à 30 m	$\frac{d\theta}{dz}$
7 h 00	15,7	15,8	> 0
7 h 15	15,7	15,9	> 0
7 h 30	15,7	16,3	> 0
7 h 45	15,9	16,0	> 0
8 h 00	16	15,6	< 0

Les radiosondages de Uccle, effectués à 14 heures les 15, 16 et 17 Septembre (figures 11 à 13), indiquent la présence de couches de mélange limitées en altitude respectivement à 1 798 m, 1 989 m et 1 705 m.

Etant donné l'altitude de Roubaix (30 m), on peut estimer les hauteurs de mélange à 14 heures à 1 768 m le 15 Septembre, 1 959 m le 16 Septembre et 1 675 m le 17 Septembre.

Les hauteurs de mélange maximales H_M sont calculées à partir des hauteurs Ht_1 estimées à 14 heures (t_1) et de l'évolution diurne typique de la couche de mélange qui est préprogrammée dans OZIPP et représentée graphiquement sur la figure 14.

D'après cette courbe et connaissant les hauteurs de mélange H_ℓ au lever du soleil et H_{t_1} au temps t_1, il est possible de calculer la hauteur de mélange maximale H_M puis la hauteur de mélange à 8 heures Ht_o.

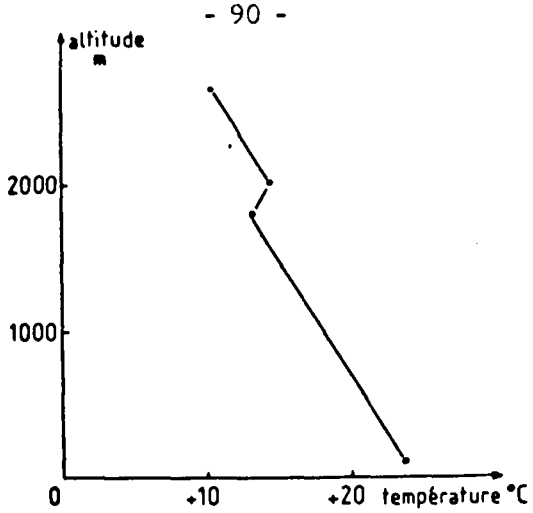


Figure 11 : Radiosondage de Uccle le 15 Septembre 1982 à 14 heures
Altitude de Uccle : 100 m

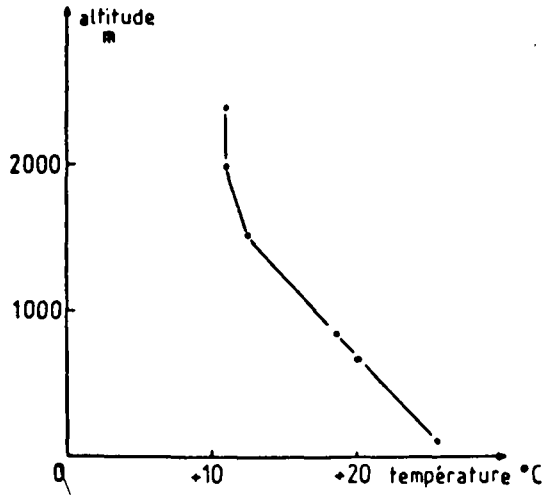


Figure 12 : Radiosondage de Uccle le 16 Septembre 1982 à 14 heures

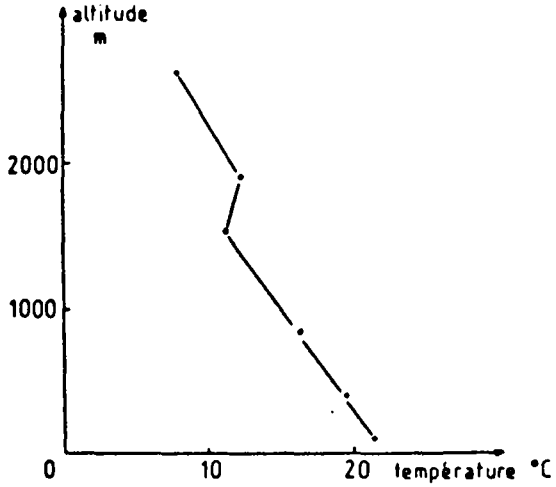


Figure 13 : Radiosondage de Uccle le 17 Septembre 1982 à 14 heures

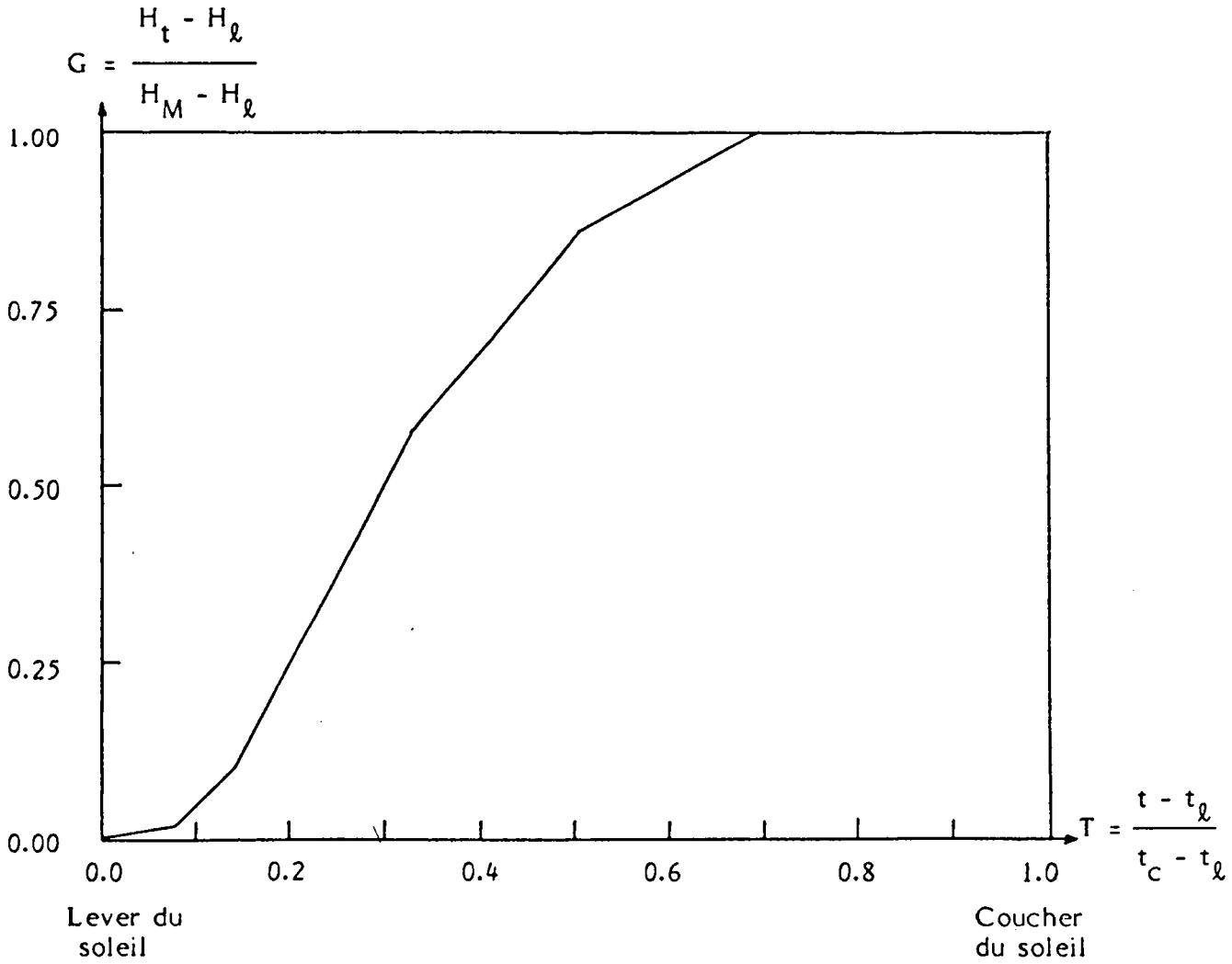


Figure 14 : Variation diurne de la hauteur de mélange suivant OZIPP (73)

H_ℓ : hauteur de mélange au lever du soleil

H_t : hauteur de mélange au temps t

H_M : hauteur de mélange maximale

t_ℓ : heure du lever du soleil

t : heure quelconque de la journée

t_c : heure du coucher du soleil

En effet, à partir de cette courbe :

- à H_{t_1} mesurée au temps t_1 correspond en abscisse $T_1 = \frac{t_1 - t_\ell}{t_c - t_\ell}$ (paramètre sans dimension variant entre 0 et 1) et en ordonnée $G_1 = \frac{H_{t_1} - H_\ell}{H_M - H_\ell}$,

d'où l'on tire :

$$H_M = \frac{H_{t_1} - H_\ell}{G_1} + H_\ell \qquad (1)$$

- à t_o = 8 heures correspondent T_o et $G_o = \frac{H_{to} - H_\ell}{H_M - H_\ell}$, d'où l'on tire :

$$H_{to} = G_o (H_M - H_\ell) + H_\ell \qquad (2)$$

Les hauteurs de mélange maximales H_M, introduites dans le programme sont répertoriées dans le tableau III. Etant donné l'existence d'une couche d'inversion au sol, la hauteur de mélange au lever du soleil H_ℓ est considérée comme nulle.

TABLEAU III

Détermination des hauteurs de mélange maximales H_M

Date	t_1	t_ℓ	t_c	T_1	G_1	H_ℓ (m)	H_{t_1} (m)	H_M (m)
15/9/82	14 h 00	7 h 26	20 h 03	0,52	0,85	0	1 768	2 080
16/9/82	14 h 00	7 h 28	20 h 01	0,52	0,85	0	1 959	2 305
17/9/82	14 h 00	7 h 29	19 h 59	0,52	0,85	0	1 675	1 971

D'après le tableau II, la hauteur de mélange H_{to} à 8 heures est supérieure à 30 m. La valeur de H_{to} extrapolée en utilisant la courbe de la figure 14 et l'équation (2) est de l'ordre de 50 m, mais il faut reconnaître que l'extrapolation sur la courbe est délicate au voisinage de l'origine. Pour H_{to}, nous introduirons une valeur de 100 m, valeur intermédiaire entre celle précédemment calculée et celle utilisée par NIEBOER et autres (58) qui est égale à 150 m lors de l'application du modèle EKMA aux Pays-Bas.

Par ailleurs, un document de l'OTAN (74) indique que, généralement, malgré l'existence de fortes inversions nocturnes de température à l'extérieur des villes, la couche d'air urbaine est chauffée par la ville (effet d'île) ce qui crée une couche de mélange nocturne peu profonde de l'ordre de 100 m.

Les données d'entrée de l'option DILU, correspondant au 15 Septembre 1982, se présentent de la façon suivante :

DILU	100.0	2080.0

Les deux nombres qui suivent DILU indiquent respectivement la valeur, exprimée en mètres, de la hauteur de mélange initiale H_{to} et celle de la hauteur de mélange maximale H_M.

Les valeurs préprogrammées sont de : 530 m pour H_{to} et 610 m pour H_M.

1.4 - Option EMIS

Elle permet de tenir compte de la variation des émissions en précurseurs (hydrocarbures et oxydes d'azote) au cours de la journée dans le volume réactionnel modélisé. Les fluctuations des émissions sont introduites dans le programme pour chaque heure de simulation, de 9 heures à 18 heures, sous forme de rapport E_t/E_o entre les émissions moyennes horaires E_t à l'heure t et les émissions moyennes horaires E_o à 8 heures.

La vitesse du vent étant très faible du 15 au 17 Septembre 1982 à Roubaix, nous avons considéré, comme l'a fait STERN (56) lors de l'application du modèle EKMA au bassin de Cologne, que la colonne d'air modélisé ne se déplace pas. Les émissions prises en compte sont donc celles de Roubaix.

Nous avons essayé d'estimer les rapports moyens d'émissions E_t/E_o pour Roubaix. Les émissions peuvent être réparties en émissions industrielles et émissions urbaines (circulation automobile, chauffage). Le tableau IV indique, d'après la Direction Régionale de l'Industrie et de la Recherche du Nord - Pas-de-Calais (75), la répartition de la consommation annuelle de combustibles par les industries de la zone Roubaix-Tourcoing (secteur L 4).

TABLEAU IV

Répartition de la consommation d'énergie industrielle (moyenne annuelle de 1976 à 1982) par type de combustible dans la zone Roubaix-Tourcoing

Type de combustibles	Charbon	Fuel lourd	Gaz naturel	Total combustibles fossiles	Electricité
Consommation en Tep (a)	2 556	51 875	44 795	99 226	109 590

(a) 1 Tep = 1 tonne équivalent pétrole = 10^{10} calories

La consommation de carburant automobile a été évaluée à partir de statistiques régionales (76). La consommation annuelle dans la région Nord - Pas-de-Calais est de 0,44 Tep de produits pétroliers par habitant. La zone L 4, regroupant les communes de Roubaix, Tourcoing, Mouvaux, Wattrelos, Neuville-en-Ferrain, Roncq et Linselles, compte 293 902 habitants (77). La consommation annuelle de carburant dans cette zone peut donc être estimée à 129 317 Tep qui se répartissent (76) de la façon suivante : 39 % de gazole (50 434 Tep) et 61 % d'essence ordinaire et de super carburant (78 883 Tep).

Dans cette étude, nous négligeons les émissions dues au chauffage dans les secteurs résidentiel et tertiaire. En effet, les pointes de pollution photochimique intervenant par beau temps, les émissions dues aux appareils de chauffage sont faibles sinon inexistantes.

La masse des oxydes d'azote ou des hydrocarbures, émis lors de la combustion d'une tonne équivalent pétrole, est appelée facteur d'émission des oxydes d'azote ou des hydrocarbures. A partir des consommations de combustibles et connaissant les facteurs d'émissions des oxydes d'azote et des hydrocarbures par type de combustible et par secteur d'activité, il est possible d'évaluer les quantités d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures émis dans la zone Roubaix-Tourcoing.

Les moyennes annuelles d'émissions d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures sont rassemblées respectivement dans les tableaux V et VI.

TABLEAU V

Détermination des émissions annuelles d'oxydes d'azote dans la zone Roubaix-Tourcoing

Secteur d'activité	Type de combustibles	Consommation annuelle Tep	Facteur (a) d'émission de NO_x Kg/Tep	Moyenne des émissions de NO_x Kg
Industrie	Charbon	2 556	11	28 116
	Fuel	51 875	6	311 250
	Gaz	44 795	4	179 180
			Total Industrie	518 546
Transport	Gazole	50 434	35	1 765 177
	Essence	78 883	20	1 577 660
			Total Transport	3 342 837

(a) Données du CITEPA (16)

TABLEAU VI

Détermination des émissions annuelles d'hydrocarbures dans la zone Roubaix-Tourcoing

Secteur d'activité	Type de combustibles	Consommation annuelle Tep	Facteur d'émissions des hydrocarbures Kg/Tep	Moyenne des émissions d'hydrocarbures Kg
Industrie (c)	Charbon	2 556	0,25 (a)	639
	Fuel	51 875	0,13 (a)	6 744
	Gaz	44 795	0,04 (a)	1 792
			Total Industrie	9 175
Transport (c)	Gazole	50 434	11 (b)	605 208
	Essence	78 883	44 (b)	3 470 852
			Total Transport	4 076 060

(a) Données du CITEPA pour les chaudières industrielles (78)

(b) Taux applicables aux véhicules particuliers qui représentent 88 % du parc automobile régional (76)

(c) Les émissions d'hydrocarbures provenant de l'évaporation lors de l'utilisation de solvants, des carburants lors de leur stockage ou au niveau des véhicules n'ont pas été comptabilisées

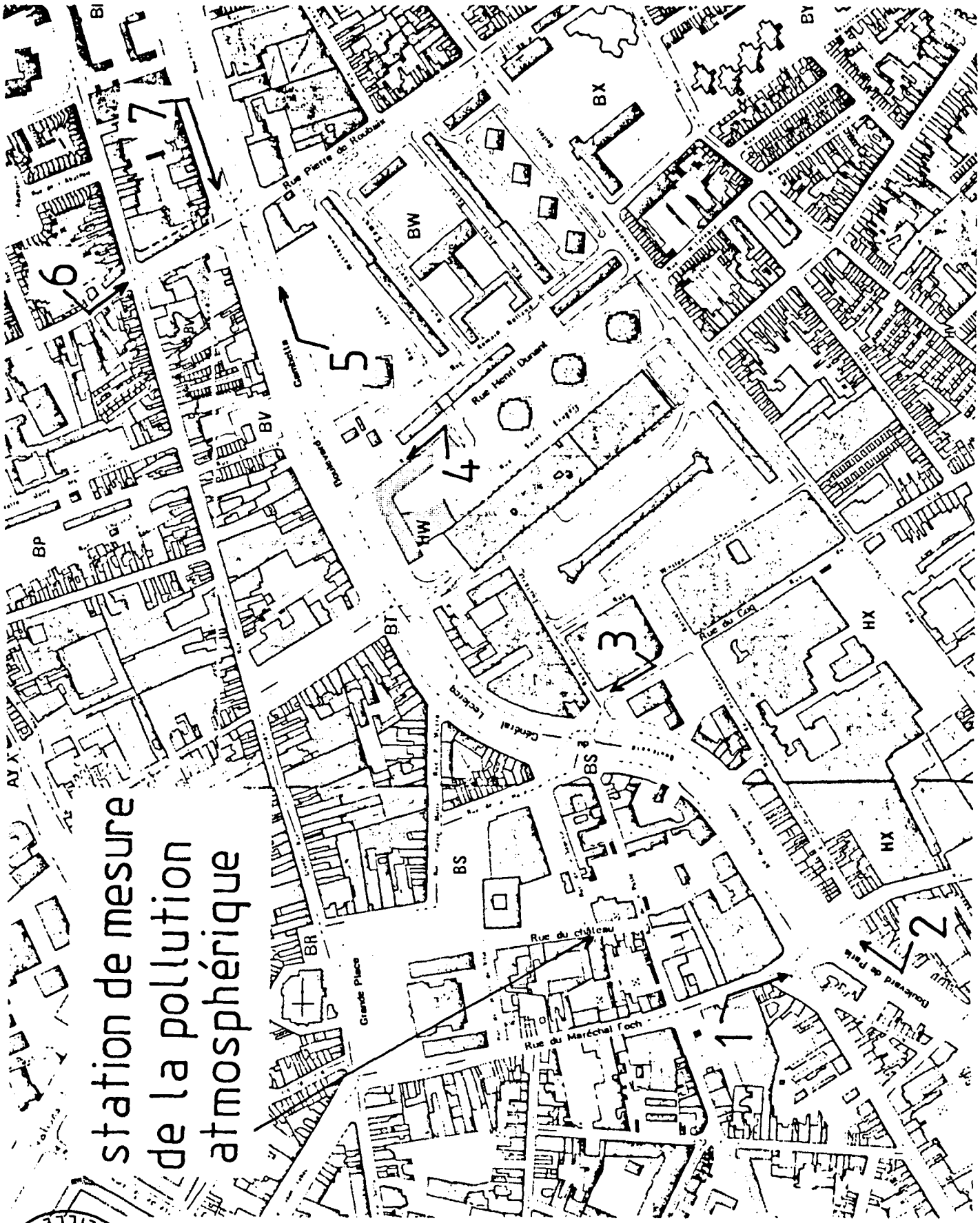
Les tableaux V et VI indiquent assez clairement que, dans la zone Roubaix-Tourcoing, les émissions d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures sont dues principalement à la circulation automobile (87 % pour les oxydes d'azote et près de 100 % pour les hydrocarbures). D'autre part, les émissions industrielles ont un caractère plus constant dans le temps que les émissions automobiles.

La variation du rapport d'émission E_t/E_o est donc reliée directement à la fluctuation du trafic automobile.

Afin d'évaluer la variation de la circulation automobile au cours de la journée, nous avons utilisé les résultats des comptages de véhicules effectués du 15 au 22 Décembre 1982, par la Communauté Urbaine de Lille, à Roubaix aux alentours de la station de mesures de la pollution atmosphérique. Les points de comptage sont repérés sur le plan de Roubaix (figure 15).

Comme l'indiquent le tableau VII et la figure 16, les résultats sont présentés sous forme de tableaux de mesures et de graphes.

A partir des comptages horaires moyens pour un jour ouvrable (noté $MJO_{(t)}$), nous avons calculé, pour chaque point de comptage i, le rapport $f_{i\,(t)} = \frac{MJO_{(t)}}{MJO_{(o)}}$, $MJO_{(o)}$ étant la valeur de $MJO_{(t)}$ à 8 heures.



BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE LILLE
SECTION DE SCIENCES

Figure 15 : Repérage des points de comptage des véhicules au centre de Roubaix

COMMUNAUTE URBAINE DE LILLE
DIRECTION DE LA VOIRIE ET DES TRANSPORTS URBAINS
SERVICE DES ETUDES DE CIRCULATION

COMPTAGE AUTOMATIQUE
DU MER 15 / 12 / 82
AU MER 22 / 12 / 82

VILLE DE : ROUBAIX VOIE : BD.DE PARIS
LOCALISATION : CHANZY/BD.LECLERC (P.4/34)
RUE EN DOUBLE SENS
TYPE DE VEHICULE : TOUS VEHICULES
RESULTATS BRUTS

COMPTAGE : VERS LECLERC

FICHIER N.RBX821126

	SER 15	JEU 16	VEN 17	SAM 18	DIM 19	LUN 20	MAR 21	MER 22	JEU	VEN	MJO	MJA
0H00	--	52	68	143	172	56	72	59	--	--	61	89
1H00	--	38	40	142	168	38	32	47	--	--	39	72
2H00	--	28	21	86	109	11	23	31	--	--	23	44
3H00	--	16	11	58	90	16	7	11	--	--	12	30
4H00	--	100	90	62	48	50	92	89	--	--	84	76
5H00	--	61	72	77	41	59	61	68	--	--	64	63
6H00	--	126	131	84	35	120	132	142	--	--	130	110
7H00	--	678	654	245	33	620	620	597	--	--	616	490
8H00	--	787	778	426	118	725	905	642	--	--	747	611
9H00	--	724	681	617	172	527	746	--	--	--	682	600
10H00	594	657	704	595	312	524	636	--	--	--	643	603
11H00	641	621	647	520	493	554	658	--	--	--	624	633
12H00	568	547	618	509	381	532	560	--	--	--	565	529
13H00	727	679	745	443	250	725	700	--	--	--	715	613
14H00	949	935	839	771	229	931	880	--	--	--	871	765
15H00	938	759	915	839	494	792	801	--	--	--	803	751
16H00	984	734	924	790	422	797	820	--	--	--	928	765
17H00	969	851	833	754	353	882	851	--	--	--	861	773
18H00	726	718	709	541	375	645	708	--	--	--	701	632
19H00	459	378	509	430	317	348	412	--	--	--	421	407
20H00	323	290	383	333	238	271	303	--	--	--	314	306
21H00	177	147	210	235	153	115	155	--	--	--	161	170
22H00	128	116	140	296	154	86	111	--	--	--	120	149
23H00	93	78	191	240	91	71	91	--	--	--	106	123
24H00												
TOTAL	9079	10041	10883	9636	5157	9415	10266	1596	0	0	10191	9394

Tableau VII : Résultats du comptage effectué au point de mesure n° 2, représenté sur la figure 15

COMMUNAUTE URBAINE DE LILLE
DIRECTION DE LA VOIRIE ET DES TRANSPORTS URBAINS
SERVICE DES ETUDES DE CIRCULATION

COMPTAGE AUTOMATIQUE
DU MER 15 / 12 / 82
AU MER 22 / 12 / 82

VILLE DE : ROUBAIX VOIE : BD.DE PARIS
LOCALISATION : CHANZY/BD.LECLERC (P.4/34)
RUE EN DOUBLE SENS
TYPE DE VEHICULE : TOUS VEHICULES
RESULTATS BRUTS

COMPTAGE : VERS LECLERC

FICHIER N.RBX821126

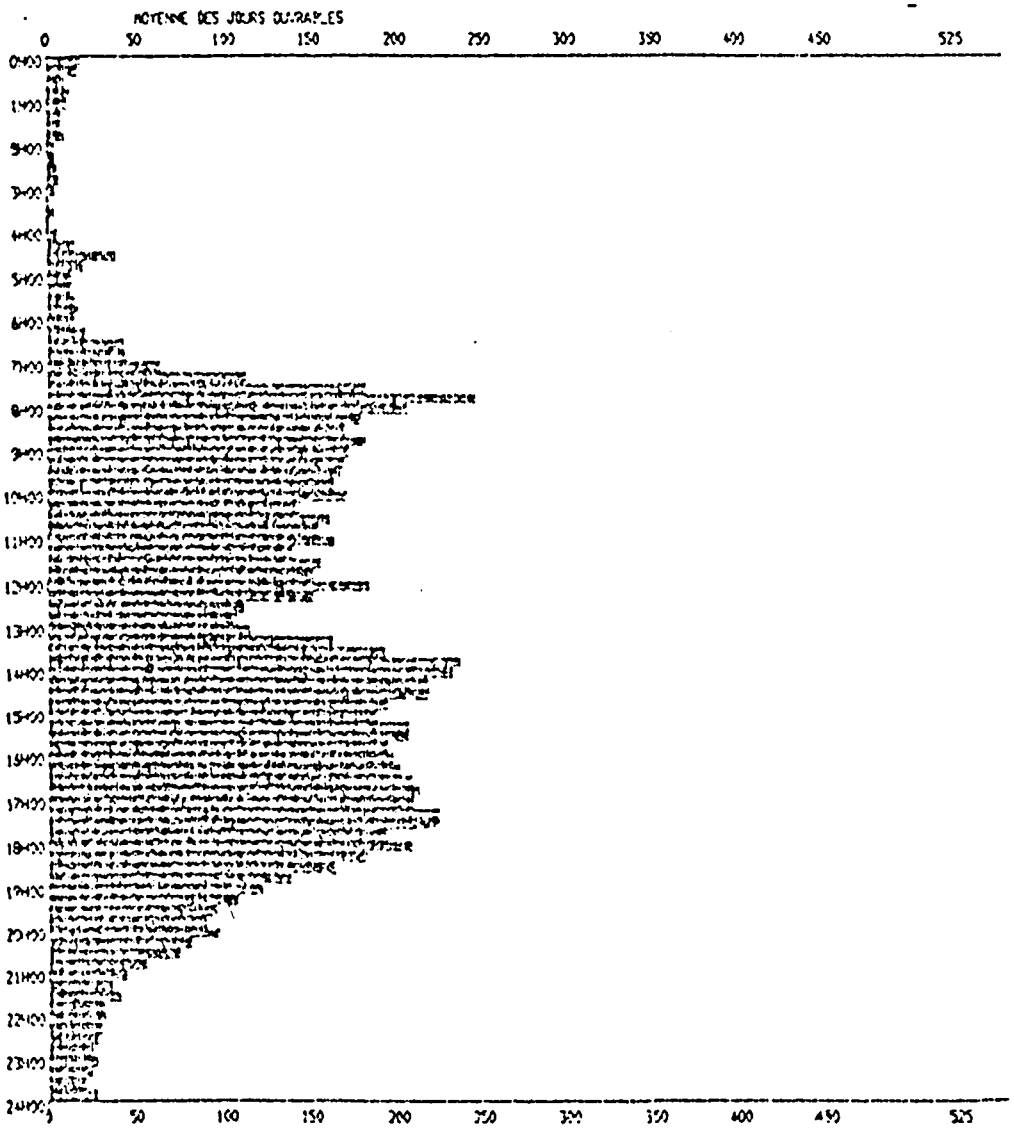


Figure 16 : Représentation graphique des résultats du comptage effectué au point de mesure n° 2, représenté sur la figure 15

Afin de tenir compte de l'importance relative de la circulation en chaque lieu de comptage i, il a été établi un rapport moyen horaire $F_{(t)} = \sum_i f_i \, n_i / \sum n_i$, n_i étant le nombre moyen de véhicules comptés pendant toute une journée ouvrable à l'endroit i ($\sum n_i$ = 91 650 véhicules).

Etant donné la prédominance des émissions automobiles dans la zone Roubaix-Tourcoing, la fluctuation de la circulation $F_{(t)}$ représente donc la variation des émissions $E_{(t)}/E_o$ d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote.

Dans le tableau VIII, figurent les valeurs de $F_{(t)} = E_{(t)}/E_o$ en fonction de l'heure de la journée, ce sont les valeurs de 9 heures à 18 heures qui sont utilisées dans la simulation.

Les données d'entrée de l'option EMIS sont présentées de la façon suivante :

EMIS	10.0	1.20	1.04	0.98	1.25	1.35
1.28	1.34	1.38	1.55	1.69		

Le nombre de rapports $E_{(t)}/E_o$ est indiqué immédiatement après EMIS, puis suivent la valeur des rapports $E_{(t)}/E_o$ de 9 heures à 18 heures.

Si les valeurs préprogrammées de $E_{(t)}/E_o$ sont égales à zéro, la simulation a lieu, dans ce cas, en supposant qu'il n'y a pas d'émission après 8 heures.

TABLEAU VIII

Variation des émissions automobiles en fonction de l'heure de la journée à Roubaix

Heure de la journée (H)	Rapport d'émission $F_{(t)} = E_t/E_o$
1	0,07
2	0,04
3	0,02
4	0,02
5	0,12
6	0,11
7	0,28
8	1
9	1,20
10	1,04
11	0,98
12	1,25
13	1,35
14	1,28
15	1,34
16	1,38
17	1,55
18	1,69
19	1,58
20	1,02
21	0,61
22	0,31
23	0,19
24	0,16

Dans le programme OZIPP, il est supposé que les hydrocarbures émis dans le volume réactionnel ont la même composition que les hydrocarbures non méthaniques initialement présents dans ce volume. Quant aux émissions d'oxydes d'azote, elles sont supposées être formées de 90 % de monoxyde d'azote et 10 % de dioxyde d'azote, ces pourcentages ne pouvant pas être modifiés.

1.5 - Option TRAN

Les données d'entrée de cette option sont représentées ci-dessous :

TRAN	0.026	0.018	1.4	0.077

Le premier nombre suivant TRAN correspond à la concentration initiale en ozone (0,026 ppm) dans le volume réactionnel. Les trois dernières données indiquent la concentration en ozone (0,018 ppm), en hydrocarbures non méthaniques (1,4 ppm) et en oxydes d'azote (0,077 ppm) au-dessus du volume réactionnel. Ces données permettent de tenir compte du transport de ces polluants dans le volume réactionnel lors de l'élévation de la hauteur de mélange au cours de la journée.

Les concentrations des polluants au-dessus de la couche de mélange sont supposées rester constantes pendant toute la durée de la simulation (de 8 heures à 18 heures), les hydrocarbures non méthaniques étant composés de 10 % de propylène et 90 % de n-butane et les oxydes d'azote de 100 % de dioxyde d'azote.

La concentration initiale en ozone, dans le volume réactionnel, est celle mesurée à Roubaix à 8 heures.

Les concentrations au-dessus de la couche de mélange peuvent être obtenues par des mesures en altitude, effectuées par avion, par radiosondage ou par sondage LASER (79). Nous ne disposons pas de telles mesures en ce qui concerne Roubaix et il a donc fallu faire une estimation.

Les concentrations moyennes horaires, mesurées au sol, en O_3, HCNM et NO_x les plus faibles de la nuit précédant la simulation, ont été prises comme base.

Les concentrations des polluants, introduites dans l'option TRAN sont rassemblées dans le tableau IX.

TABLEAU IX

Concentrations des polluants introduites dans l'option TRAN

Date	$(O_3)_0$ dans la couche de mélange mesurée à 8 heures ppm (a)	Estimation des concentrations maximales des polluants au-dessus de la couche de mélange		
		(O_3) ppm (a)	(HCNM) ppm C (a)	(NO_x) ppm (a)
15/09/82	0,026	0,018	1,4	0,077
16/09/82	0,217	0,168	2,45	0,099
17/09/82	0,149	0,150	1,3	0,086

(a) Il s'agit en réalité de vpm mais le sigle ppm est encore très largement utilisé pour les gaz.

Les valeurs préprogrammées de l'option TRAN sont nulles. Dans ces conditions, la simulation se fait en considérant qu'il n'y a pas d'ozone dans la couche de mélange au départ de la simulation ni de polluants au-dessus de la couche de mélange.

1.6 - Option REAC

Les données de l'option REAC sont présentées de la façon suivante :

REAC	0.25	0.54	0.05

Les trois nombres qui suivent REAC fixent la réactivité des précurseurs, c'est-à-dire respectivement la valeur des rapports des concentrations en polluants au début de la simulation (à 8 heures) : $(\text{propylène})_o/(\text{HCNM})_o$, $(NO_2)_o/(NO_x)_o$ et $(\text{Aldéhydes})_o/(\text{HCNM})_o$.

Les hydrocarbures non méthaniques sont supposés être un mélange de n-butane peu réactif, de propylène très réactif ainsi que de deux aldéhydes : le formaldéhyde et l'acétaldéhyde.

Nous avons utilisé, pour la réactivité des hydrocarbures, les coefficients préprogrammés $(\text{propylène})_o/(\text{HCNM})_o = 0{,}25$ et $(\text{aldéhydes})_o/(\text{HCNM})_o = 0{,}05$ qui correspondent à la réactivité des gaz d'échappement. Ces coefficients ont été déterminés à partir d'expériences effectuées en chambre de simulation.

Le rapport $(NO_2)_o/(NO_x)_o$ a été calculé à partir des concentrations de NO et NO_2 mesurées à 8 heures du 15 au 17 Septembre 1982, dans ces conditions $(NO_2)_o/(NO_x)_o = 0{,}54$ le 15 Septembre, 0,57 le 16 Septembre et 0,59 le 17 Septembre.

La valeur préprogrammée de $(NO_2)_o/(NO_x)_o$ est égale à 0,25.

1.7 - Option CALC

Les données d'entrée de cette option, correspondant au 15 Septembre 1982, se présentent de la façon suivante :

CALC	3.1	0.48

L'option CALC permet d'introduire la concentration initiale (à 8 heures) en hydrocarbures non méthaniques (3,1 ppm) et en oxydes d'azote (0,48 ppm).

En ce qui concerne les oxydes d'azote, nous disposons des moyennes horaires de NO et NO_2 mesurées à Roubaix.

Dans le programme OZIPP, la concentration en méthane, composé très peu réactif bien qu'assez abondant (teneur d'origine naturelle de 1,2 à 1,5 ppm (18)), est retiré de celle en hydrocarbures totaux (HCT). C'est donc la concentration en hydrocarbures non méthaniques (HCNM) qui est prise en compte. Hors l'appareil de mesure de Roubaix (détecteur à ionisation de flamme) détecte la totalité des hydrocarbures sans effectuer de séparation préalable, le résultat est alors exprimé en µg équivalent de CH_4/m^3 d'air.

Il nous a donc fallu évaluer la concentration de méthane dans l'atmosphère urbaine. A partir des mesures d'hydrocarbures totaux et de méthane effectuées en site urbain, à Genève (station Sainte Clotilde), nous avons établi une relation entre les hydrocarbures totaux et le méthane. Cette relation a ensuite été appliquée au site de Roubaix.

Les concentrations moyennes demi-horaires des hydrocarbures totaux ont été comparées à celles du méthane. Cette comparaison a été effectuée (figure 17) sur 92 mesures effectuées les 9 et 10 Septembre 1982, jours où la pollution organique est importante comme elle l'est du 15 au 17 Septembre 1982 à Roubaix. De l'étude statistique des mesures, il peut être déduit la relation A suivante : $(CH_4)/(HCT) = - 0,056 (HCT) + 0,73$, le coefficient de corrélation entre $(CH_4)/(HCT)$ et (HCT) est égal à - 0,77. La zone de Roubaix étant considérée comme urbaine (émissions dues principalement à la circulation automobile), la relation A a été appliquée aux mesures d'HCT effectuées dans cette zone afin d'évaluer les HCNM.

Les concentrations initiales des précurseurs à Roubaix, du 15 au 17 Septembre 1982, ont été rassemblées dans le tableau X.

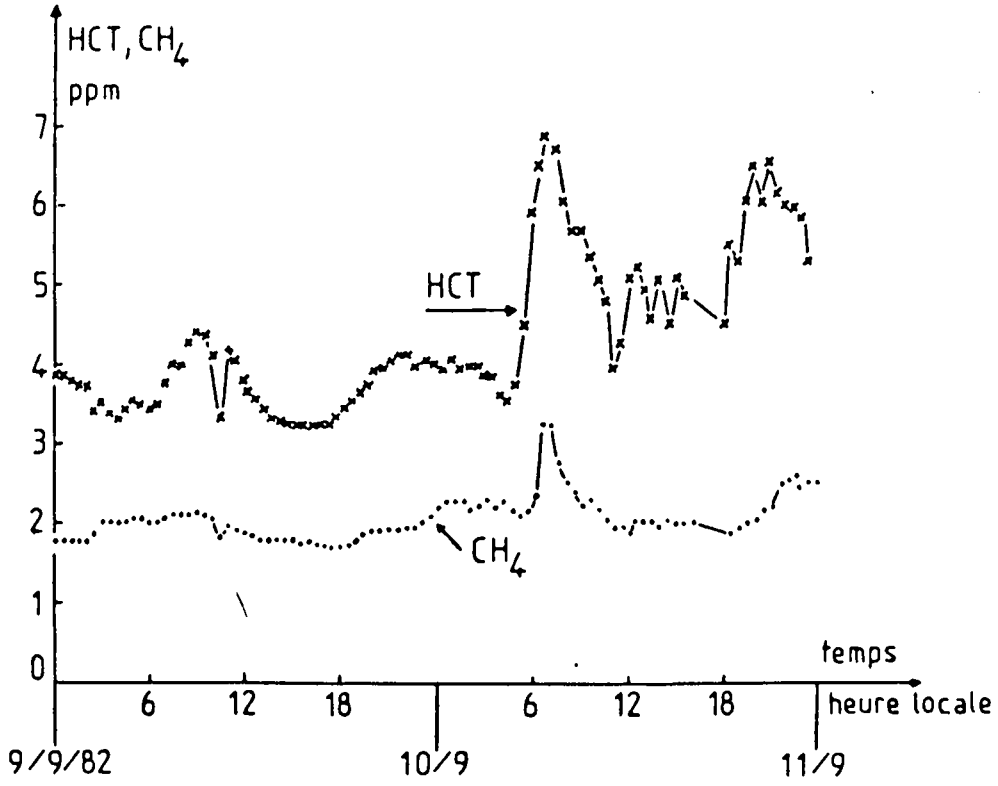


Figure 17 : Concentrations moyennes demi-horaires en hydrocarbures totaux et en méthane mesurées à Genève les 9 et 10 Septembre 1982

TABLEAU X

Détermination des concentrations moyennes horaires des hydrocarbures non méthaniques et des oxydes d'azote à 8 h 00 du 15 au 17 Septembre 82 sur le site de Roubaix

Date	$(NO)_o$ mesurée ppm	$(NO_2)_o$ mesurée ppm	$(NO_x)_o$ ppm	$(HCT)_o$ mesurée ppm	$(CH_4)_o$ évaluée ppm	$(HCNM)_o$ ppm
15/09/82	0,22	0,26	0,48	5,4	2,3	3,1
16/09/82	0,115	0,15	0,265	5,2	2,3	2,9
17/09/82	0,10	0,15	0,25	3,9	2	1,9

1.8 - Option PLOT et ISOP

Ces options permettent de tracer sur imprimante et sur table traçante les courbes d'égales concentrations maximales en ozone, appelées isopleths, en fonction des concentrations initiales en HCNM et en NO_x.

Les données d'entrée de l'option PLOT sont représentées de la façon suivante :

PLOT 20.0 14.0 0.3 0.3

Les deux premiers nombres permettent de fixer la longueur en cm de l'abscisse et de l'ordonnée, les nombres suivants représentent la hauteur en mm des nombres et des lettres du graphique.

Les données d'entrée de l'option ISOP, correspondant à l'essai ROU 216, sont représentées ci-dessous :

ISOP	7.0	0.56	6.0		
0.26	0.30	0.34	0.36	0.38	0.4

Cette option permet :

- de fixer la valeur maximale de la concentration en HCNM sur l'axe des abscisses (7 ppm),

- de fixer la valeur maximale de la concentration en NO_x sur l'axe des ordonnées (0,56 ppm),

- de tracer six isopleths de valeurs : 0,26 - 0,30 - 0,34 - 0,36 - 0,38 - 0,4 ppm d'ozone.

Dans le cas où aucune donnée n'est entrée dans les options PLOT et ISOP, les isopleths ne sont pas tracées.

2 - DESCRIPTION DU LISTING DE SORTIE DES RESULTATS D'UNE SIMULATION

Les simulations peuvent être effectuées de deux façons :

- sans construction d'isopleths, les options PLOT et ISOP ne sont pas activées, le but est alors de déterminer, pour des concentrations initiales en précurseurs fixées, la concentration maximale d'ozone formé. Dans ce cas, la simulation est dite "simple", la sortie des résultats est rapide (environ trois minutes).

- avec construction d'isopleths, dans ce cas, l'ordinateur effectue 61 simulations simples qui permettront le tracé des isopleths. Le temps de sortie des résultats est alors de l'ordre de quinze minutes.

2.1 - Description du listing de sortie d'une simulation "simple"

Ce listing comprend trois feuillets :

- le premier feuillet (tableau XI) comprend les données d'entrée, l'indication du midi solaire, l'heure de stabilisation de la hauteur de la couche de mélange, la hauteur de cette couche heure par heure à partir de 8 heures.
- le deuxième feuillet (tableau XII) rassemble, heure par heure, les concentrations instantanées en HCNM (noté HC total), NO_x et O_3 ainsi que les variations horaires des rapports (propylène)/(NMHC), (aldéhydes)/(NMHC) et $(NO_2)/(NO_x)$. Au bas de ce tableau de mesures, figure la concentration horaire maximale de O_3 ainsi que l'heure d'apparition de ce maximum.
- sur le troisième feuillet (figure 18) est représentée la courbe $(O_3) = f$ (temps de simulation).

L'entrée de données supplémentaires dans l'option CALC permet également, si on le désire, l'impression des constantes de vitesse des 76 réactions du mécanisme chimique (tableau XIII) ainsi que l'impression, heure par heure, des concentrations instantanées des différentes espèces chimiques mises en jeu dans le mécanisme, la vitesse d'apparition ou de disparition de chacune de ces espèces, les vitesses de réaction, les valeurs des constantes de vitesse des réactions photochimiques.

Le tableau XIV est un exemple de ces valeurs calculées à 10 heures.

2.2 - Description du listing de sortie correspondant aux options PLOT et ISOP

Ce listing comprend l'impression des résultats des 61 simulations simples nécessaires au tracé des isopleths, une partie de ces résultats est représentée dans le tableau XV. Les isopleths sont tracés en fin de listing et sur table traçante (figure 19).

Tableau XI : Premier feuillet du listing de sortie

```
ROUBAIX 15/9/82

PHOTOLYTIC RATE CONSTANTS CALCULATED FOR

        ESSAI ROU216

LATITUDE      50.680
LONGITUDE     356.830
TIME ZONE    -1.0
DATE          9     15    1982
TIME          800   TO /  1800     LOCAL DAYLIGHT TIME
SOLAR NOON    1400

DILUTION DETERMINED FROM THE FOLLOWING
MIXING HEIGHTS        INITIAL   100.     FINAL      2080.
TIMING                START     800.     STOP       1613.

MIXING HEIGHTS (AT THE BEGINNING OF EACH HOUR)
TIME       800    900   1000   1100   1200   1300   1400   1500   1600   1700
HEIGHT    100.0  212.5  526.6  963.4 1366.7 1638.5 1820.9 1953.0 2058.5 2080.0

INITIAL PROPYLENE FRACTION    0.250     NO2/NOX   0.540
INITIAL ALDEHYDE FRACTION     0.050

TRANSPORTED CONCENTRATIONS
SURFACE LAYER         OZONE   0.026     HYDROCARBON  0.000    NOX  0.000 PPM
ALOFT                 OZONE   0.018     HYDROCARBON  1.400    NOX  0.077 PPM

CONTINUOUS EMISSIONS (EXPRESSED AS THE FRACTION OF
INITIAL NON-BACKGROUND CONCENTRATION EMITTED PER HOUR)
HOUR        1     2     3     4     5.    6     7     8     9    10
FRACTION 1.200 1.040 0.980 1.250 1.350 1.280 1.340 1.380 1.550 1.690
```

ROUBAIX 15/7/82

TIME (LDT)	HC TOTAL	PROPYLENE FRACTION	ALDEHYDE FRACTION	NOX TOTAL	NO2 FRACTION	OZONE (INSTANT)
800.	3.10000	0.25000	0.05000	0.48000	0.54000	0.02600
900.	3.39372	0.21700	0.04559	0.52918	0.42788	0.00418
1000.	2.91127	0.17901	0.04855	0.34255	0.57043	0.01357
1100.	2.43253	0.14706	0.06339	0.26130	0.77674	0.04508
1200.	2.22703	0.11534	0.09027	0.22383	0.90001	0.13020
1300.	2.15119	0.09169	0.10371	0.20162	0.93384	0.21238
1400.	2.10413	0.07107	0.11954	0.17822	0.94975	0.28597
1500.	2.10276	0.05303	0.12268	0.16031	0.95343	0.33414
1600.	2.14886	0.04962	0.12251	0.14632	0.96623	0.36488
1700.	2.23882	0.04678	0.12397	0.14380	0.97299	0.37701
1800.	2.36812	0.04540	0.12657	0.14280	0.98280	0.36991

MAXIMUM ONE HOUR AVE OZONE =0.37434 CENTERED AT 541. MINUTES.

Tableau XII : Variations horaires des concentrations d'ozone et de ses précurseurs lors d'une simulation simple

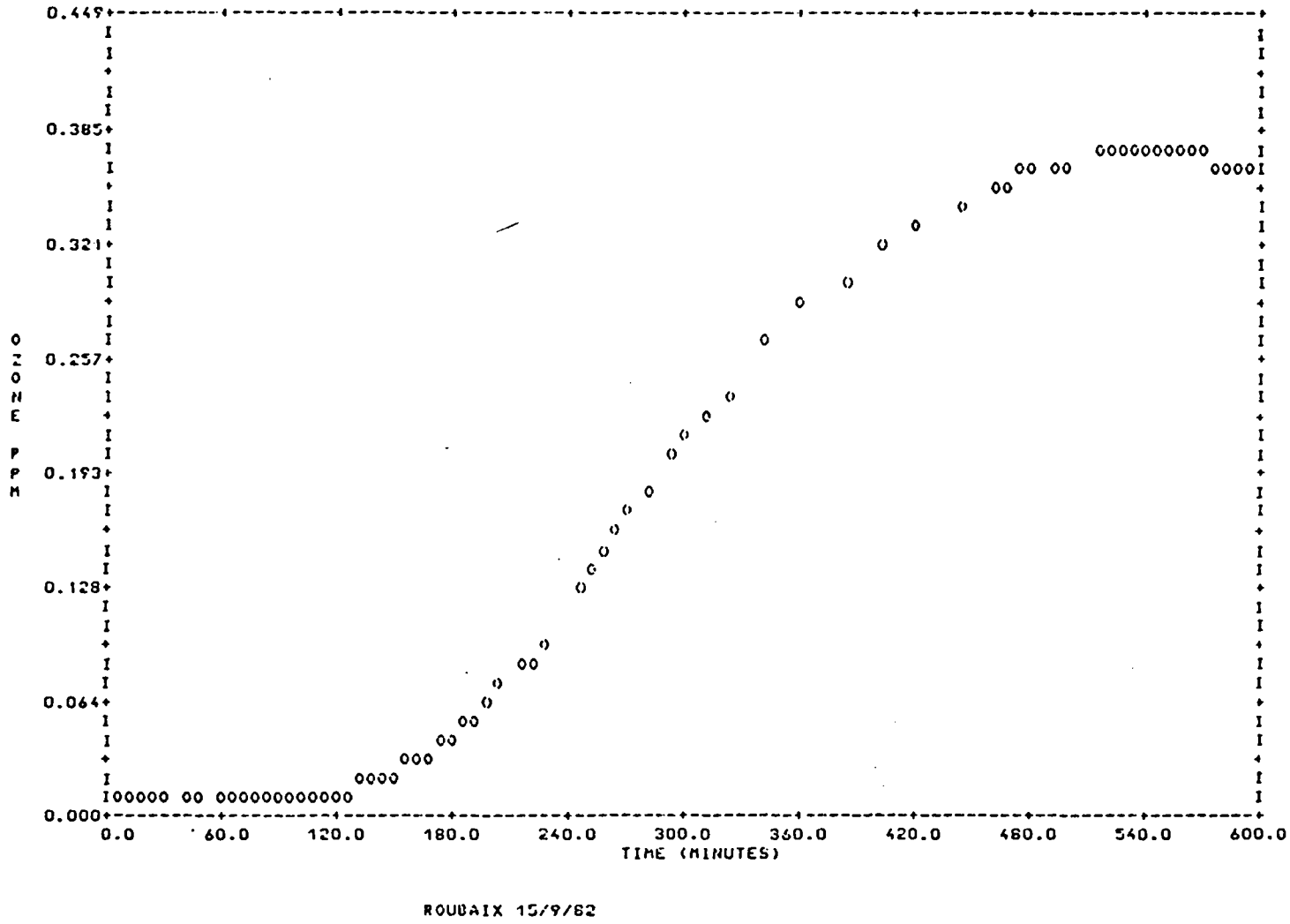


Figure 18 : Concentrations en ozone en fonction du temps de simulation

ROUBAIX 15/9/82

THE ERROR TOLERANCE IS 1.000E-02

THE RATE CONSTANTS USED WERE

3.421E-02	4.400E+06	2.500E+01	4.500E-02	1.300E+04	1.300E+04	5.600E+03	2.200E+01	5.000E-02	2.000E-05
1.000E-03	1.960E-03	8.000E+03	3.000E+03	1.200E+03	8.400E+03	6.588E-05	1.167E-05	3.103E-03	8.700E+10
1.000E+10	8.400E+01	2.400E+00	2.500E+04	1.000E+03	1.200E+04	1.000E+03	1.000E+03	1.000E+03	1.000E+05
8.000E-03	8.000E-03	1.800E+03	1.800E+03	1.800E+03	1.800E+03	1.800E+03	1.800E+03	1.800E+03	7.500E+04
1.000E+05	8.000E+03	4.000E+03	1.500E+05	3.000E+05	1.000E+05	8.000E+04	6.000E+04	2.345E-04	6.133E-05
1.500E+04	4.200E-06	1.801E-05	1.500E+04	6.000E-05	2.500E-03	4.500E+04	6.000E-05	1.900E-03	4.500E+04
1.000E+03	1.000E+03	8.000E+02	8.000E+02	8.000E+02	1.000E+02	1.000E+02	1.000E+02	4.000E+03	4.000E+03
4.000E+03	4.000E+03	4.000E+03	4.000E+03	4.000E+03	4.000E+03				

THE PHOTOLYSIS REACTIONS ARE

1	12	19	18	50	49	17	53

THE PHOTOLYTIC RATE CONSTANTS ARE

3.421E-02	1.960E-03	3.103E-03	1.167E-05	6.133E-05	2.345E-04	6.588E-05	1.801E-05

Tableau XIII : Valeurs des constantes de vitesse du mécanisme chimique

TIME (LDT)	HC TOTAL	PROPYLENE FRACTION	ALDEHYDE FRACTION	NOX TOTAL	NO2 FRACTION	OZONE (INSTANT)
1000.	2.91127	0.17901	0.04855	0.34255	0.57043	0.01357

TIME INTERVAL	NO2 O1D HCHO C303	NO PROP ALD2 C403	O ADD C203	O3 X BU1	NO3 MEO2 SCO2	N2O5 MEO C4O2	HONO C2O2 C4O	OH C2O SCO	HO2 C3O2 ALD4	HOOH C3O ALD3
1.000E+03	1.954E-01	1.471E-01	1.150E-08	1.357E-02	6.220E-08	3.081E-06	1.446E-03	9.663E-08	5.177E-06	3.932E-06
5.115E+00	6.854E-17	1.737E-01	2.850E-06	4.196E-09	3.298E-07	1.072E-09	1.406E-07	4.435E-10	1.770E-07	4.342E-10
	5.098E-02	4.516E-02	6.141E-07	5.975E-01	3.922E-07	3.922E-07	4.618E-10	2.598E-10	2.180E-03	1.254E-03
	3.970E-08	6.903E-08								
NET RATES	1.128E-03	-3.162E-03	-1.180E-03	2.826E-04	5.393E-08	1.003E-07	3.736E-06	-6.719E-07	-2.557E-06	1.725E-07
	-3.663E-07	-1.257E-03	8.648E-08	-3.944E-03	-5.126E-07	-1.285E-08	8.259E-09	-6.126E-09	9.900E-09	-7.436E-09
	-1.018E-04	-7.846E-06	2.347E-08	-1.966E-03	2.177E-08	2.177E-08	-1.405E-08	-1.399E-08	2.765E-05	1.673E-05
	2.967E-09	4.517E-09								

THE REACTION RATES ARE

4.92E-02	5.06E-02	4.99E-02	1.19E-04	2.92E-05	1.19E-04	6.81E-05	6.78E-05	1.54E-07	5.75E-07
2.09E-09	2.16E-05	1.51E-04	4.27E-05	9.14E-04	2.25E-07	2.33E-09	6.28E-06	2.65E-04	5.96E-06
6.85E-07	1.10E-07	1.69E-07	4.20E-04	4.19E-04	9.74E-08	9.40E-10	4.01E-10	5.04E-10	4.20E-04
1.89E-05	1.89E-05	1.04E-04	1.04E-04	1.04E-04	1.04E-04	4.69E-05	3.72E-05	8.74E-05	3.46E-05
2.60E-05	3.47E-06	1.77E-06	6.93E-05	7.79E-05	4.34E-05	3.55E-05	8.74E-05	1.06E-04	3.32E-05
7.39E-05	1.90E-07	1.28E-05	6.55E-05	7.52E-08	3.14E-06	5.45E-06	1.31E-07	4.14E-06	9.40E-06
1.12E-09	1.12E-09	8.13E-06	4.67E-06	7.23E-05	1.35E-06	7.76E-07	1.20E-05	8.12E-09	3.67E-09
8.12E-09	2.91E-09	6.83E-09	1.43E-09	8.22E-10	1.27E-08				

THE PHOTOLYTIC RATE CONSTANTS ARE

2.516E-01	1.493E-02	1.950E-02	4.629E-04	6.505E-04	2.087E-03	5.918E-04	2.829E-04

Tableau XIV : Evolution des différentes espèces chimiques du mécanisme

THE FOLLOWING SIMULATIONS WERE DONE.

HC	NOX	RATIO	OZONE
0.00000	0.00000	0.00000	0.22224 NOT MAX
0.00000	0.56000	0.00000	0.01161
7.00000	0.56000	12.50000	0.43111
7.00000	0.00000	0.00000	0.21052
3.71089	0.56000	6.62659	0.39630
7.00000	0.12562	55.72487	0.27841
5.28424	0.42274	12.50000	0.40161
2.90996	0.23280	12.50000	0.34474
1.45498	0.11640	12.50000	0.29599 NOT MAX
0.64923	0.05194	12.50000	0.25917 NOT MAX
6.17246	0.56000	11.02224	0.43191
4.65732	0.42254	11.02224	0.39932
2.72026	0.24680	11.02224	0.34513
1.40131	0.12713	11.02224	0.29638 NOT MAX
0.62776	0.05695	11.02224	0.25948 NOT MAX
5.27136	0.56000	9.41314	0.42705
3.98902	0.42377	9.41314	0.39398
2.40904	0.25592	9.41314	0.34271
1.28597	0.13661	9.41313	0.29600 NOT MAX

Tableau XV : Représentation d'une partie des résultats des simulations permettant le tracé des isopleths

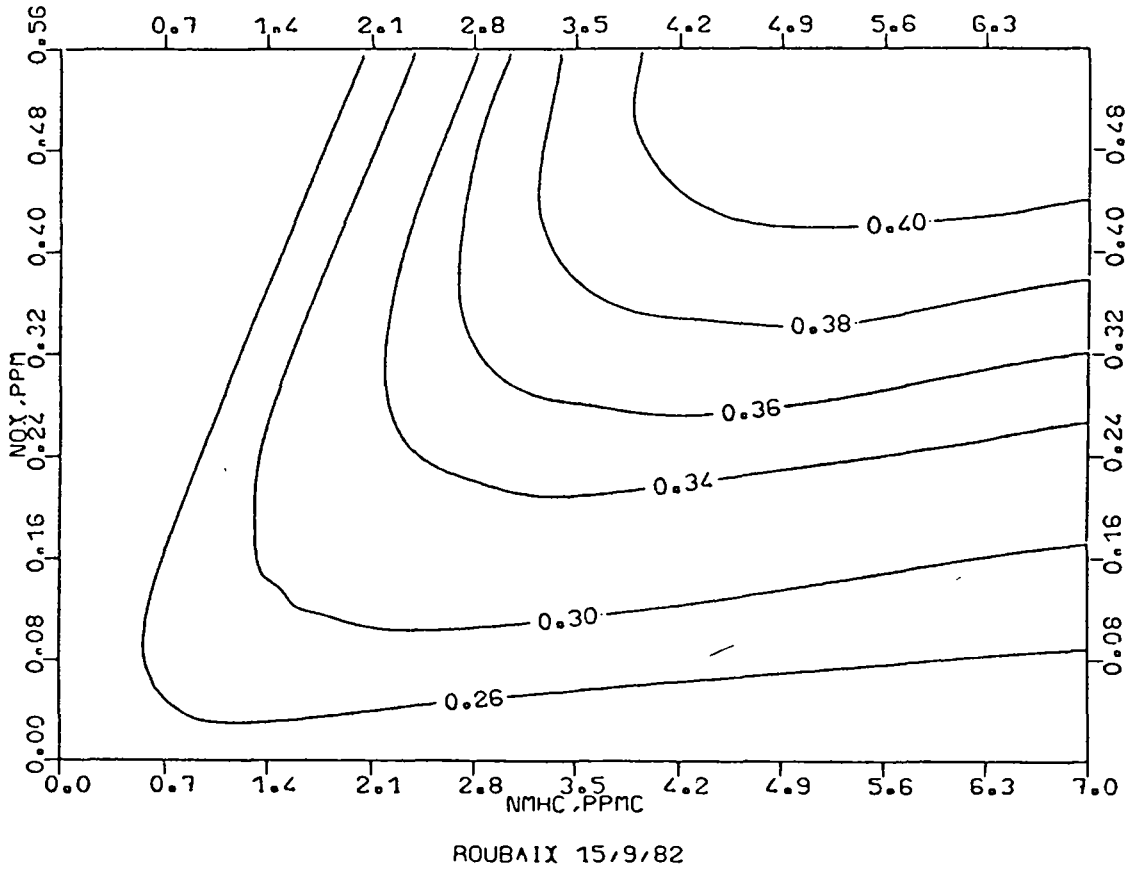


Figure 19 : Représentation des isopleths

3 - RESULTATS DES SIMULATIONS CONCERNANT ROUBAIX DU 15 AU 17 SEPTEMBRE 1982

Dans un premier temps, nous avons effectué des simulations simples qui nous ont permis de comparer les résultats des simulations à ceux des mesures réellement effectuées.

Puis nous avons fait une étude de sensibilité du modèle, c'est-à-dire que nous avons étudié l'influence des différents paramètres d'entrée du programme sur la formation de l'ozone.

Enfin, les isopleths caractéristiques de Roubaix ont été tracés, ce qui permet de prévoir les conséquences que pourrait avoir une réduction de la concentration atmosphérique en hydrocarbures non méthaniques et en dioxyde d'azote.

3.1 - Comparaison des résultats des simulations et des mesures effectuées

Dans le tableau XVI, sont rassemblées les conditions de simulation (date, lieu, dilution, émissions, transport, réactivité, concentrations initiales) ainsi que les concentrations horaires maximales d'ozone calculées et mesurées. A un jour donné correspondent plusieurs simulations dont les conditions diffèrent par les concentrations initiales de polluants au-dessus de la hauteur de mélange. Ces concentrations étant mal définies du fait d'un manque de données, nous les avons fait varier afin que les concentrations maximales d'ozone calculées soient, le plus possible, en accord avec les valeurs observées. D'après le tableau XVI, les meilleurs résultats s'obtiennent en divisant par quatre les valeurs estimées des concentrations des polluants au-dessus de la couche de mélange les 15 et 16 Septembre 1982 et en divisant par deux ces concentrations le 17 Septembre 1982.

TABLEAU XVI

Conditions et résultats de simulations simples

Date	Repérage dans le fichier	Dilution H_{to} (m) H_M (m)	Emissions E_t/E_o (fluctuation des émissions)	Transport				Réactivité			Conc. initiales des précurseurs		(O_3) maxi ppm moyenne horaire calculée	(O_3) maxi ppm moyenne horaire mesurée
				$(O_3)_o$ ppm mesurée à 8 heures	conc. initiales au-dessus de H_o									
					(O_3) ppm	(HCNM) ppm C	(NO_x) ppm	$\frac{(propyl.)_o}{(HCNM)_o}$	$\frac{(NO_2)_o}{(NO_x)_o}$	$\frac{(ald.)_o}{(HCNM)_o}$	$(HCNM)_o$ ppm C	$(NO_x)_o$ ppm		
15/9/1982	ROU 192	100 - 2080	Valeurs du	0,026	0,018	1,4	0,077	0,25	0,54	0,05	3,1	0,48	0,374	0,290
	ROU 200	100 - 2080	tableau	0,026	0	0	0	0,25	0,54	0,05	3,1	0,48	0,258	
	ROU 199	100 - 2080	VIII de	0,026	0,018	0	0	0,25	0,54	0,05	3,1	0,48	0,262	
	ROU 208	100 - 2080	9 h 00	0,026	0,009	0,7	0,038	0,25	0,54	0,05	3,1	0,48	0,321	
	ROU 213	100 - 2080	à 18 h 00	0,026	0,005	0,35	0,019	0,25	0,54	0,05	3,1	0,48	0,291	
16/9/1982	ROU 202	100 - 2305	Valeurs du	0,217	0,168	2,45	0,099	0,25	0,57	0,05	2,9	0,265	0,408	0,288
	ROU 204	100 - 2305	tableau	0,217	0	0	0	0,25	0,57	0,05	2,9	0,265	0,231	
	ROU 203	100 - 2305	VIII de	0,217	0,168	0	0	0,25	0,57	0,05	2,9	0,265	0,273	
	ROU 209	100 - 2305	9 h 00	0,217	0,084	1,225	0,050	0,25	0,57	0,05	2,9	0,265	0,327	
	ROU 214	100 - 2305	à 18 h 00	0,217	0,042	0,61	0,025	0,25	0,57	0,05	2,9	0,265	0,281	
17/9/1982	ROU 205	100 - 1971	Valeurs du	0,149	0,150	1,3	0,086	0,25	0,59	0,05	1,9	0,25	0,361	0,280
	ROU 207	100 - 1971	tableau	0,149	0	0	0	0,25	0,59	0,05	1,9	0,25	0,202	
	ROU 206	100 - 1971	VIII de	0,149	0,150	0	0	0,25	0,59	0,05	1,9	0,25	0,250	
	ROU 210	100 - 1971	9 h 00	0,149	0,075	0,65	0,043	0,25	0,59	0,05	1,9	0,25	0,287	
	ROU 215	100 - 1971	à 18 h 00	0,149	0,038	0,325	0,022	0,25	0,59	0,05	1,9	0,25	0,247	

3.1.1 - Concentrations en ozone calculées et mesurées

Sur les figures 20, 21 et 22, sont représentées les concentrations en ozone, calculées et mesurées, en fonction du temps, de 8 heures à 18 heures, les 15, 16 et 17 Septembre 1982.

Le 15, la courbe observée et la courbe calculée suivent la même évolution, de 8 heures à 15 heures. Par contre en fin d'après-midi, le temps d'apparition de la concentration maximale d'ozone simulée est reculé de 2 heures par rapport à celui réellement observé. De plus, le maximum obtenu par la mesure est beaucoup plus net que celui obtenu par simulation.

Les 16 et 17 Septembre, en début de simulation, l'évolution des courbes simulées est assez différente de celle des courbes observées. En effet, la concentration initiale d'ozone, relativement importante, stagne en début de matinée dans le cas réel tandis qu'elle chute fortement avant de remonter dans les cas simulés.

3.1.2 - Concentrations en HCNM et en NO_x calculées et mesurées

Les variations des concentrations en HCNM et en NO_x, calculées et mesurées en fonction du temps, de 8 heures à 18 heures du 15 au 17 Septembre 1982, sont représentées sur les figures 23 à 28.

Les courbes "simulées" ont la même évolution que celle des courbes "calculées", il faut cependant noter un décalage relativement important, en début de simulation, pour les concentrations en NO_x les 15 et 16 Septembre 1982. Par contre, le 17 Septembre, les concentrations en NO_x calculées et mesurées se suivent de très près, même en début de simulation.

A partir de ce dernier résultat, nous avons représenté sur les figures 29 et 30 les concentrations calculées et mesurées en NO et NO_2 le 17 Septembre. D'après ces courbes, la concentration simulée en NO_2 est majorée par rapport à la réalité tandis que la concentration simulée en NO est minorée.

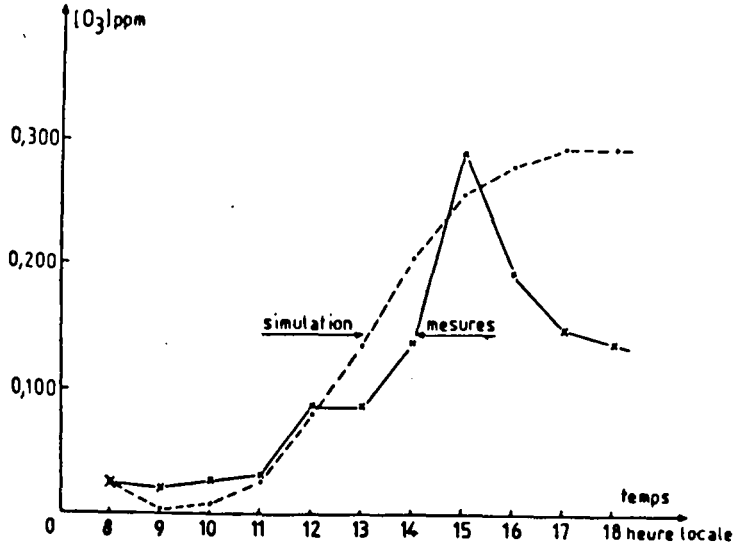


Figure 20 : Comparaison des concentrations en ozone mesurées et calculées à Roubaix le 15 Septembre 1982

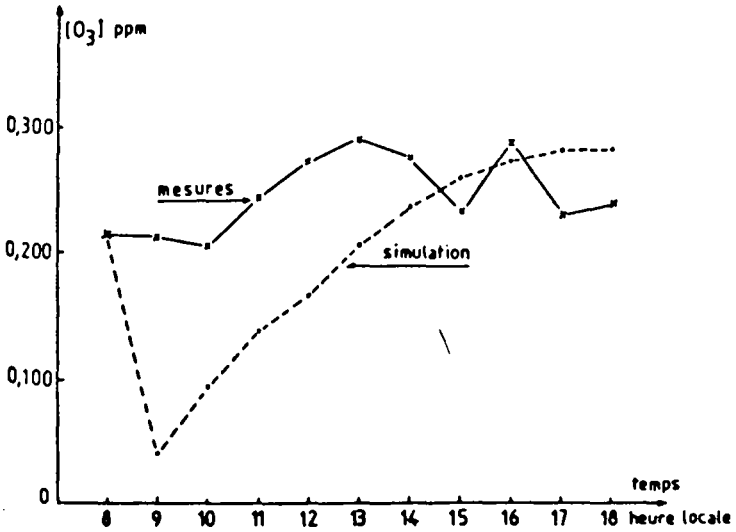


Figure 21 : Comparaison des concentrations en ozone mesurées et calculées à Roubaix le 16 Septembre 1982

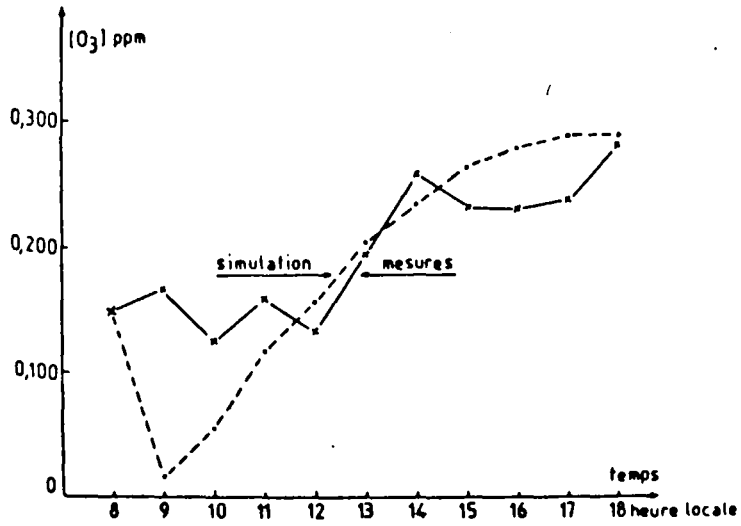


Figure 22 : Comparaison des concentrations en ozone mesurées et calculées à Roubaix le 17 Septembre 1982

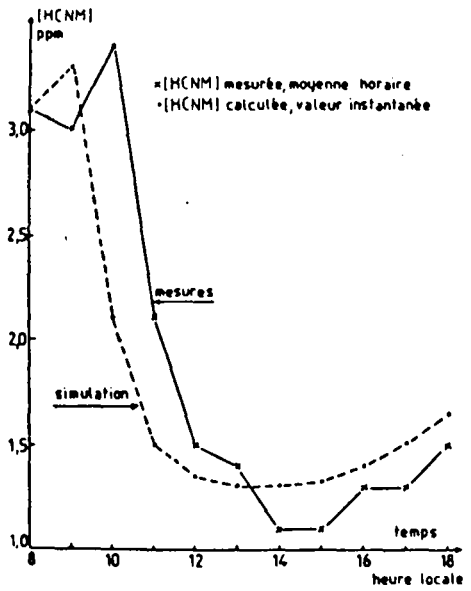


Figure 23 : Comparaison des concentrations en hydrocarbures non méthaniques mesurées et calculées à Roubaix le 15 Septembre 1982

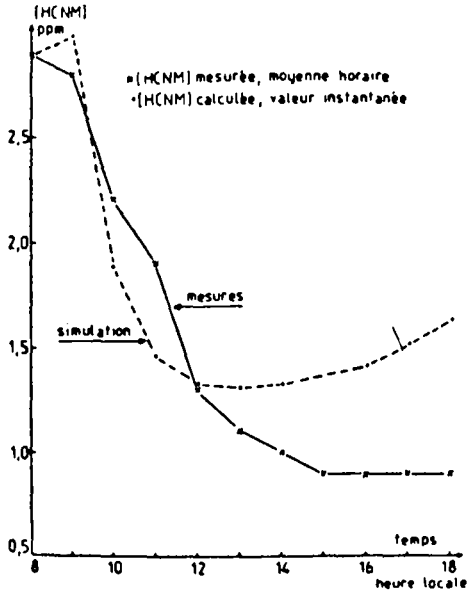


Figure 24 : Comparaison des concentrations en hydrocarbures non méthaniques mesurées et calculées à Roubaix le 16 Septembre 1982

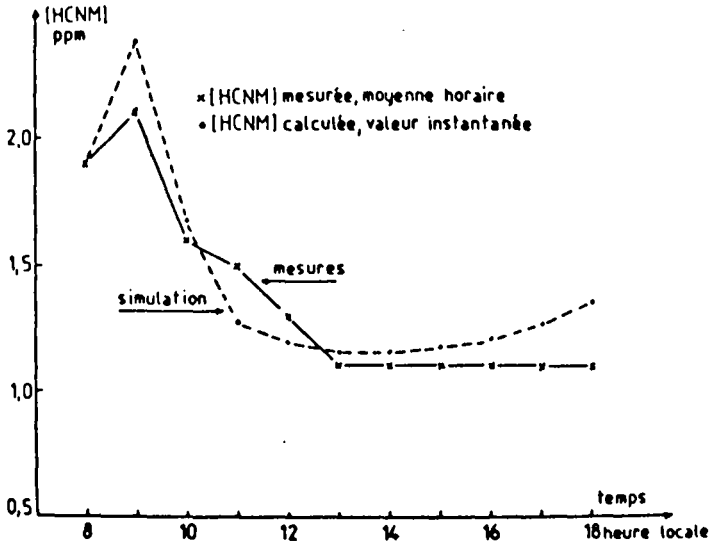


Figure 25 : Comparaison des concentrations en hydrocarbures non méthaniques mesurées et calculées à Roubaix le 17 Septembre 1982

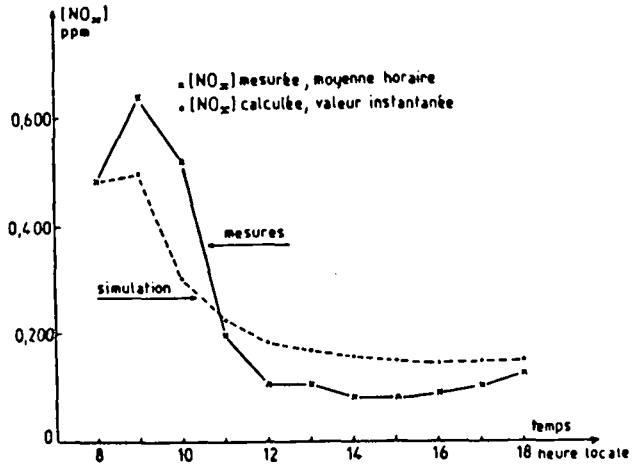


Figure 26 : Comparaison des concentrations en oxydes d'azote mesurées et calculées à Roubaix le 15 Septembre 1982

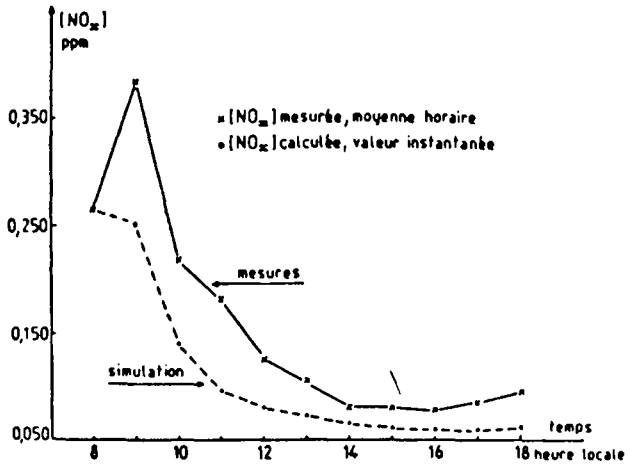


Figure 27 : Comparaison des concentrations en oxydes d'azote mesurées et calculées à Roubaix le 16 Septembre 1982

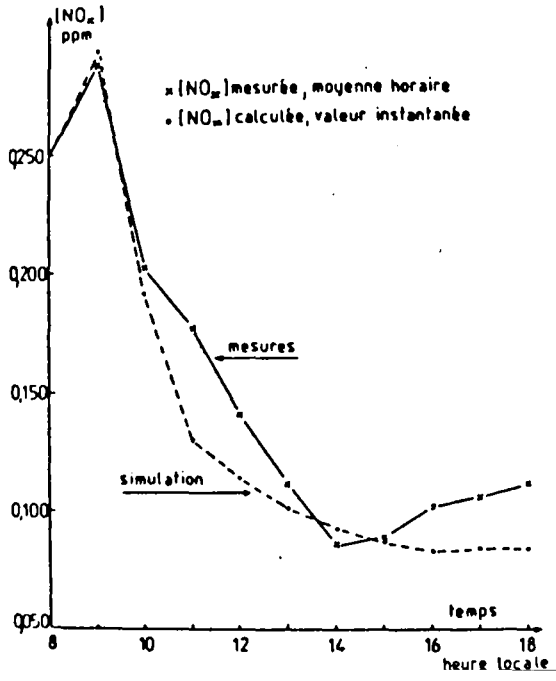


Figure 28 : Comparaison des concentrations en oxydes d'azote mesurées et calculées à Roubaix le 17 Septembre 1982

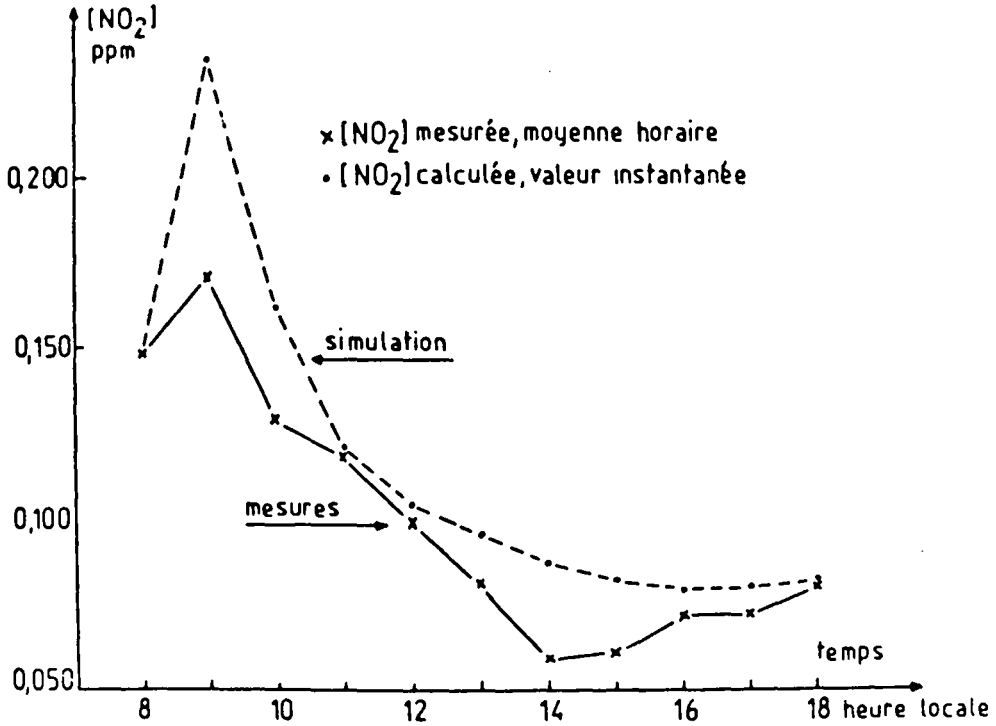


Figure 29 : Comparaison des concentrations en dioxyde d'azote mesurées et calculées à Roubaix le 17 Septembre 1982

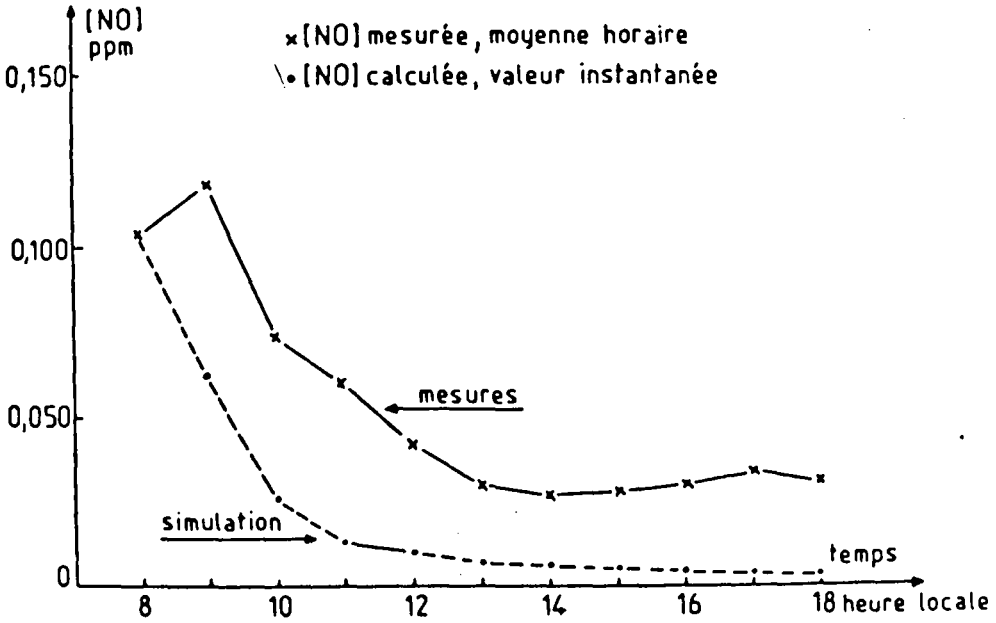


Figure 28 : Comparaison des concentrations en monoxyde d'azote mesurées et calculées à Roubaix le 17 Septembre 1982

3.1.3 - Conclusions

Le modèle EKMA semble être applicable à l'épisode de pollution photochimique de Septembre 1982 à Roubaix, dans le sens où les concentrations maximales d'ozone simulées sont du même ordre de grandeur que celles mesurées.

Les différences entre les courbes observées et les courbes simulées peuvent provenir essentiellement :

- de l'hypothèse d'homogénéité du milieu réactionnel, supposée par OZIPP, qui n'est pas forcément vérifiée dans la réalité.

- de l'hypothèse selon laquelle il n'y a pas d'échanges latéraux entre la colonne d'air modélisée et l'atmosphère extérieure.

- de la fluctuation diurne de la hauteur de mélange qui peut différer de la variation préprogrammée.

- de la variation de l'intensité du rayonnement U.V. qui est maximalisée pendant toute la durée de la simulation alors qu'il peut y avoir des brumes matinales ou des passages nuageux qui affaiblissent cette intensité.

- du mécanisme chimique qui peut être insuffisamment représentatif.

3.2 - Etude de sensibilité du modèle

En prenant comme base la simulation du 16 Septembre 1982 à Roubaix, décrite par l'essai ROU 214 (voir tableau XVI), nous avons voulu observer l'effet de la variation des différents paramètres d'entrée du programme sur la concentration maximale d'ozone calculée. Pour cela, nous avons fait varier les paramètres un à un, les autres restant constants.

3.2.1 - Variation de la date de la simulation

La date est un paramètre qui fait intervenir l'intensité du rayonnement ultraviolet (voir figure 1), facteur important des réactions photochimiques.

Le programme étant conçu pour fonctionner d'Avril à Septembre, la figure 31 représente la variation de la concentration maximale d'ozone calculée en fonction de l'époque de l'année, du 16 Avril au 16 Septembre.

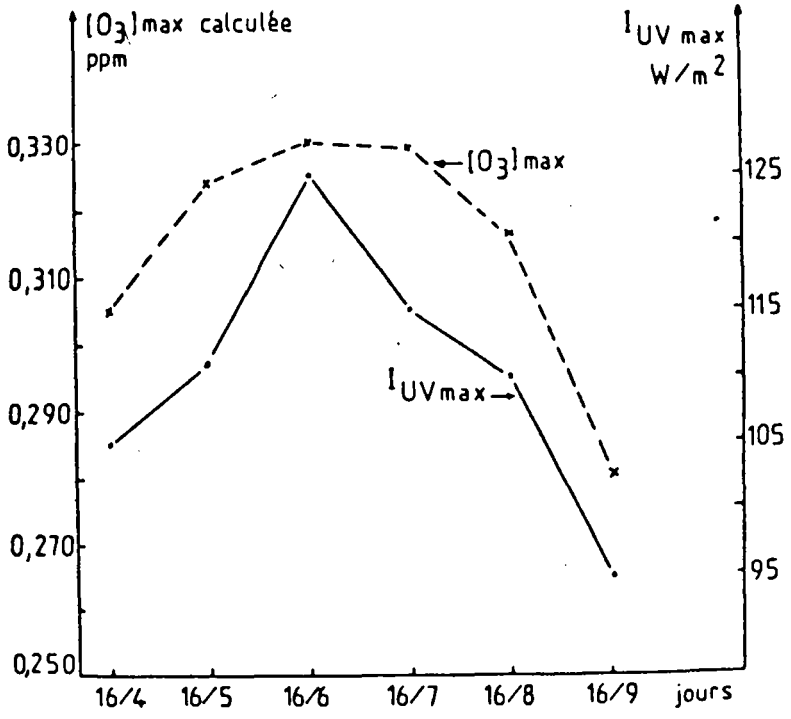


Figure 31 : Variation de la concentration maximale en ozone calculée et de l'intensité maximale du rayonnement U.V. en fonction de l'époque de l'année

La variation de l'intensité maximale du rayonnement ultraviolet à 12 heures est également représentée sur la figure 31. D'après cette figure, les deux grandeurs varient de façon similaire. D'autre part, on peut remarquer que dans le cas le plus défavorable, si l'épisode de pollution photochimique avait eu lieu en Juin, la concentration maximale d'ozone aurait pu être augmentée de 50 ppb par rapport à celle du mois de Septembre.

3.2.2 - Variation de la latitude

C'est un paramètre qui affecte également les réactions photochimiques du fait de l'intensité du rayonnement solaire qui varie suivant la latitude.

Il apparaît sur la figure 32 que , si l'épisode de pollution avait eu lieu à la même époque à Marseille (latitude ≃ 40°) et non à Roubaix (latitude ≃ 50°), la concentration maximale d'ozone aurait augmenté de 10 %.

3.2.3 - Variation des hauteurs de mélange initiale et finale

La hauteur de mélange initiale H_o à 8 heures et la hauteur de mélange maximale H_M de l'après-midi détermine l'augmentation du volume réactionnel au cours de la journée et, en conséquence, la dilution des différentes espèces chimiques présentes dans la couche de mélange ou entraînées lors de l'élévation de la hauteur de mélange. A partir de H_o et H_M, il est possible de définir le facteur de dilution $f = \frac{H_M - H_o}{H_M}$. Dans le tableau XVII, figurent les concentrations maximales d'ozone calculées en fonction de diverses valeurs de H_M et H_o.

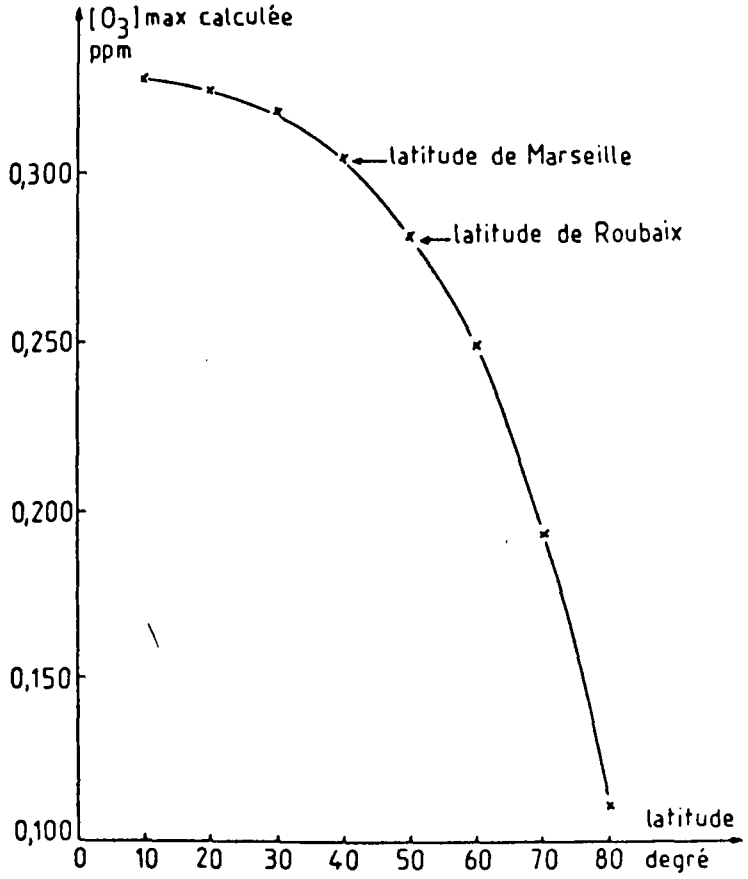


Figure 32 : Variation de la concentration maximale en ozone en fonction de la latitude

TABLEAU XVII

Variation de la concentration maximale d'ozone en fonction de la hauteur de mélange initiale H_o et maximale H_M

Repérage dans le fichier	H_{to} (m)	H_M (m)	f	(O_3) maxi moyenne horaire calculée ppm
ROU 214	100	2 305	22	0,281
ROU 218	150	1 150	22	0,281
ROU 219	200	4 600	22	0,281
ROU 220	192	2 305	11	0,360
ROU 221	355	2 305	5,5	0,440
ROU 222	615	2 305	2,75	0,531
ROU 223	51	2 305	44	0,221

D'après le tableau XVII, la concentration maximale d'ozone, pour un facteur de dilution f donné, est constante quelle que soit la valeur de H_o et de H_M. Lorsque f varie d'un facteur 2, la variation correspondante de la concentration d'ozone est de 60 à 90 ppb. Les simulations ROU 214 et ROU 223 montrent que, pour une même valeur de H_M, le passage de H_{to} de 100 à 51 m abaisse la concentration maximale d'ozone de 60 ppb, ce qui est une variation importante. Ce dernier point semble être un point faible du programme OZIPP pour lequel il est nécessaire d'avoir une valeur précise de la hauteur de mélange à 8 heures H_{to}.

Peu de radiosondages sont effectués à 8 heures, ils ont lieu généralement à 0 heure et 12 heures T.U. et il est donc nécessaire de faire une estimation de H_{to}.

3.2.4 - Variation des émissions

Des coefficients horaires moyens d'émission E_t/E_o ont été définis précédemment, l'ensemble des coefficients de 8 heures à 18 heures est appelé M, leurs valeurs figurent dans le tableau VIII.

Les valeurs de l'ensemble des coefficients ont été diminuées successivement de 10, 20, 50 et 75 %.

Les nouveaux ensembles de coefficients ainsi obtenus sont notés respectivement : 0,9 M - 0,8 M - 0,5 M et 0,25 M. Le cas d'émission nulle après 8 heures (tous les coefficients $E_t/E_o = 0$) a également été envisagé. L'influence de ces variations sur la concentration maximale d'ozone est représentée par une courbe (figure 33) assimilable à une droite. D'après cette courbe, une diminution de 10 % des émissions M après 8 heures entraîne un faible abaissement de la concentration maximale d'ozone, de l'ordre de 10 ppb.

3.2.5 - Variation de la concentration initiale d'ozone se trouvant dans la couche de mélange

Les résultats du tableau XVIII indiquent que, lors de la simulation, cette concentration influe très peu sur la concentration maximale d'ozone calculée. D'après les indications du tableau XIX, il y a destruction rapide de l'ozone au début de la simulation alors que sa vitesse de formation est faible.

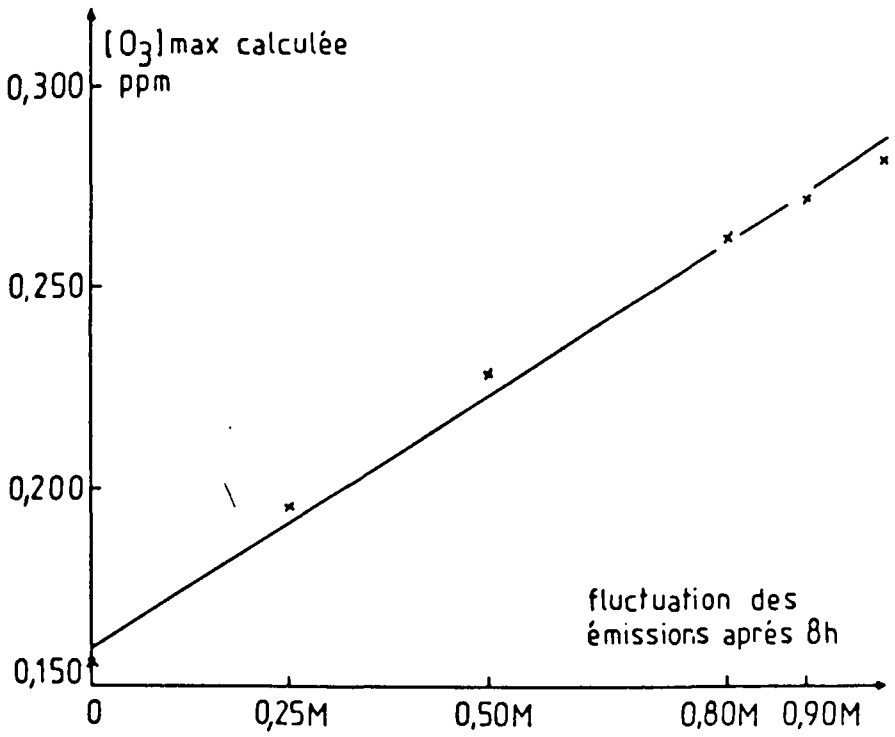


Figure 33 : Variation de la concentration maximale en ozone en fonction de la fluctuation des émissions après 8 heures

TABLEAU XIX

Bilan des vitesses de formation et de destruction de O_3, d'après le mécanisme du modèle EKMA, au début de la simulation

	Vitesse de réaction en ppm.minute^{-1}		
	8 heures	9 heures	10 heures
Réaction de formation de O_3			
$O(^3P) + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M$	0	$3{,}69 \times 10^{-2}$	$4{,}19 \times 10^{-2}$
Réactions de destruction de O_3			
$O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2$	1,12	$3{,}64 \times 10^{-2}$	$4{,}08 \times 10^{-2}$
$O_3 + h\nu \longrightarrow O(^1D)$	$2{,}34 \times 10^{-6}$	$9{,}08 \times 10^{-7}$	$8{,}12 \times 10^{-6}$
$O_3 + h\nu \longrightarrow O(P)$	$6{,}17 \times 10^{-4}$	$9{,}93 \times 10^{-5}$	$3{,}5 \times 10^{-4}$
$O_3 + OH^{\cdot} \longrightarrow HO_2^{\cdot} + O_2$	0	$3{,}58 \times 10^{-8}$	2×10^{-7}
$O_3 + HO_2^{\cdot} \longrightarrow OH^{\cdot} + 2\,O_2$	0	$6{,}82 \times 10^{-8}$	$4{,}49 \times 10^{-7}$
$CH_3 - CH = CH_2 + O_3 \longrightarrow OH^{\cdot} + HO_2^{\cdot} + CH_3CHO$	$5{,}79 \times 10^{-4}$	$1{,}94 \times 10^{-5}$	$2{,}28 \times 10^{-5}$
$CH_3 - CH = CH_2 + O_3 \longrightarrow OH^{\cdot} + CH_3CO_3^{\cdot} + HCHO$	$5{,}79 \times 10^{-4}$	$1{,}94 \times 10^{-5}$	$2{,}28 \times 10^{-5}$
Somme des vitesses de destruction de O_3	1,12	$3{,}64 \times 10^{-2}$	$4{,}12 \times 10^{-2}$
Vitesse de formation de O_3 diminuée de la somme des vitesses de destruction de O_3	- 1,12	$0{,}05 \times 10^{-2}$	$0{,}07 \times 10^{-2}$

TABLEAU XVIII

Influence de la concentration initiale d'ozone sur la concentration maximale d'ozone formée

Repérage dans le fichier	$(O_3)_o$ mesurée à 8 heures ppm	(O_3) maxi moyenne horaire calculée ppm
ROU 293	0,290	0,280
ROU 214	0,217	0,281
ROU 295	0,100	0,284
ROU 294	0	0,284

3.2.6 - Variation de la concentration des polluants se trouvant au-dessus de la couche de mélange

Le transport global des trois polluants (O_3, HCNM et NO_x) dans le volume réactionnel lors de l'élévation de la hauteur de mélange a déjà été traité dans le paragraphe 3.1. Les résultats étant rassemblés dans le tableau XVI.

Nous nous attachons donc ici à faire varier la concentration de l'un des trois polluants, celle des deux autres restant constante. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XX.

TABLEAU XX

Influence des polluants se trouvant au-dessus de la couche de mélange sur la concentration maximale d'ozone calculée

Repérage dans le fichier	TRANSPORT			(O_3) maxi moyenne horaire calculée ppm
	(O_3) ppm	(HCNM) ppm	(NO_x) ppm	
ROU 214	0,042	0,61	0,025	0,281
ROU 297	0,084	0,61	0,025	0,291
ROU 298	0,168	0,61	0,025	0,313
ROU 299	0,021	0,61	0,025	0,277
ROU 302	0	0,61	0,025	0,273
ROU 301	0,042	1,22	0,025	0,297
ROU 303	0,042	2,44	0,025	0,312
ROU 304	0,042	0,30	0,025	0,271
ROU 305	0,042	0,15	0,025	0,264
ROU 306	0,042	0	0,025	0,257
ROU 307	0,042	0,61	0,050	0,300
ROU 308	0,042	0,61	0,100	0,328
ROU 309	0,042	0,61	0,012	0,271
ROU 310	0,042	0,61	0	0,259

Dans tous les cas, une augmentation de la concentration de l'un des trois polluants entraîne une élévation relativement faible de la teneur maximale d'ozone formé. L'ozone au-dessus de la couche de mélange joue un rôle plus important que l'ozone initialement présent dans le volume réactionnel. En effet, lors de l'élévation de la hauteur de mélange, l'apport "frais", dans le volume réactionnel, d'ozone se trouvant au-dessus de la couche de mélange se poursuit pendant pratiquement toute la durée de la simulation, tandis que l'ozone présent initialement dans le volume réactionnel est consommé rapidement en début de simulation par réaction avec NO.

3.2.7 - Variation de la réactivité

Il est possible d'agir sur la réactivité par l'intermédiaire des trois coefficients :

- $(\text{propylène})_o/(\text{HCNM})_o$
- $(NO_2)_o/(NO_x)_o$
- $(\text{aldéhydes})_o/(\text{HCNM})_o$

Nous avons successivement fait varier chacun de ces coefficients, les deux autres restant constants.

La courbe $(O_3)_{maxi} = f\ [(\text{propylène})_o/(\text{HCNM})_o]$, représentée sur la figure 34, fait apparaître la concentration maximale d'ozone pour la valeur par défaut du programme $(\text{propylène})_o/(\text{HCNM})_o = 0{,}25$ mais une valeur de 0,35 ou 0,15 ne fait pas apparaître une grande variation de la concentration d'ozone. Il est à remarquer qu'une réactivité élevée $[(\text{propylène})_o/(\text{HCNM})_o = 0{,}65]$ entraîne une diminution de la concentration maximale d'ozone calculée.

Les courbes (O_3) maxi calculée = f (temps) pour des coefficients de réactivité successivement égaux à 0,25 et 0,65, représentées sur la figure 35, montrent qu'une augmentation de la réactivité entraîne une apparition plus précoce de la concentration maximale d'ozone.

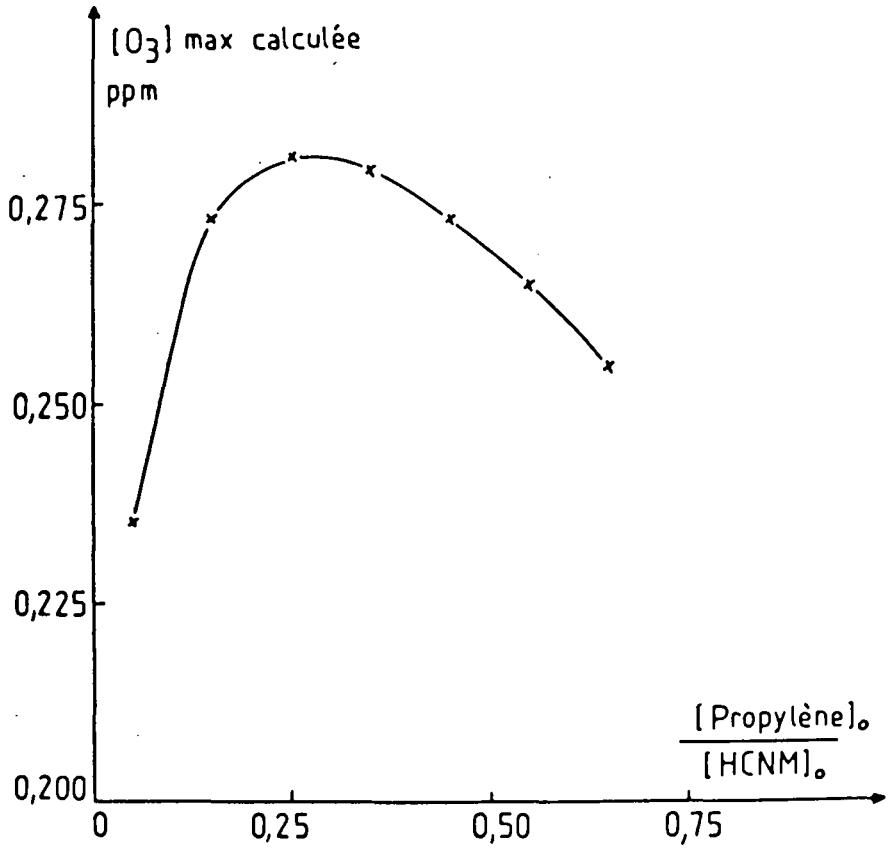


Figure 34 : Variation de la concentration maximale en ozone en fonction du rapport $(propylène)_o/(HCNM)_o$

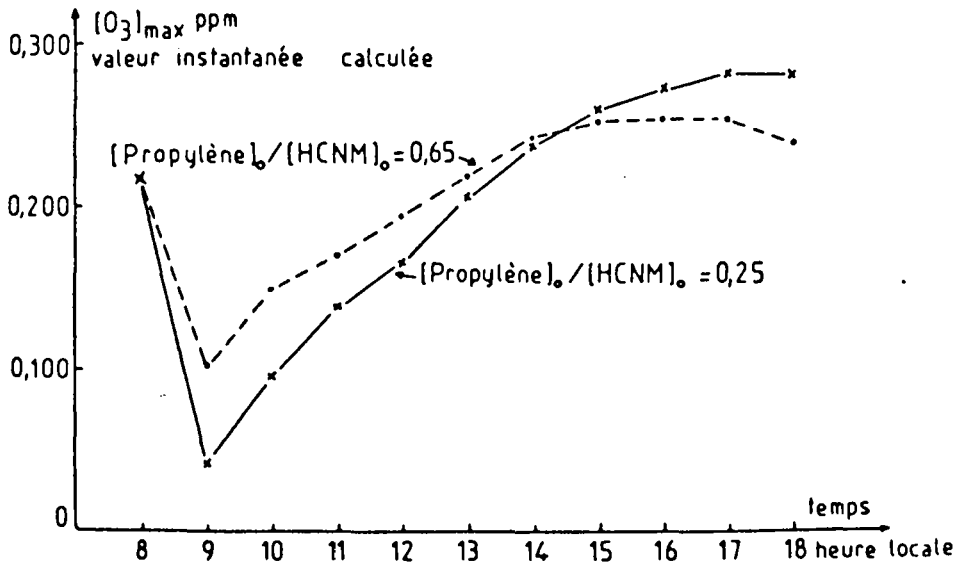


Figure 35 : Variation de la concentration maximale en ozone en fonction du temps suivant deux valeurs de $(propylène)_o/(HCNM)_o$

Comme l'indique le tableau de résultats XXI, la variation du rapport $(NO_2)_o/(NO_x)_o$ de 0,05 à 1 a une infuence négligeable sur la concentration maximale d'ozone.

TABLEAU XXI

Influence du rapport $(NO_2)_o/(NO_x)_o$ sur la concentration maximale d'ozone

Repérage dans le fichier	REACTIVITE			(O_3) maxi moyenne horaire calculée ppm
	$\frac{(propylène)_o}{(HCNM)_o}$	$\frac{(NO_2)_o}{(NO_x)_o}$	$\frac{(aldéhydes)_o}{(HCNM)_o}$	
ROU 214	0,25	0,54	0,05	0,281
ROU 237	0,25	0,25	0,05	0,282
ROU 238	0,25	0,05	0,05	0,283
ROU 239	0,25	0,75	0,05	0,281
ROU 240	0,25	1	0,05	0,280

Les courbes (O_3)maxi calculée = f (temps), tracées pour les rapports $(NO_2)_o/(NO_x)_o$ successivement égaux à 0,05 et 1 sont représentées sur la figure 36. D'après ces courbes, la destruction de l'ozone initial est plus rapide lorsque le coefficient de réactivité est faible. Dans ce cas, il y a peu de NO_2 donc beaucoup de NO qui détruit O_3 suivant
$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$.

L'effet de la variation du rapport $(aldéhyde)_o/(HCNM)_o$ (tableau XXII) est pratiquement nul sur la concentration maximale d'ozone.

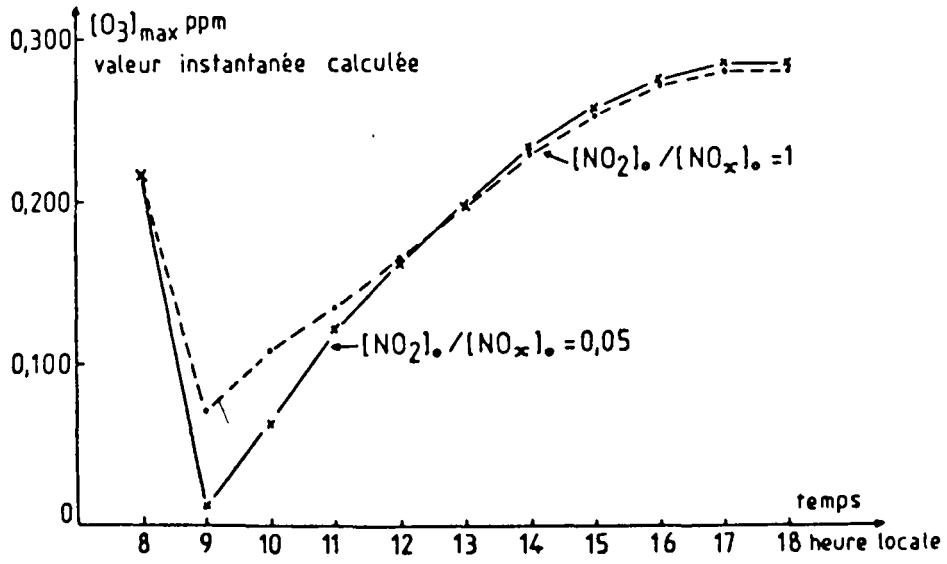


Figure 36 : Variation de la concentration maximale en ozone en fonction du temps suivant deux valeurs de $(NO_2)_o/(NO_x)_o$

TABLEAU XXII

Influence du rapport $(aldéhydes)_o/(HCNM)_o$ sur la concentration maximale d'ozone

Repérage dans le fichier	REACTIVITE			(O_3) maxi moyenne horaire calculée ppm
	$\frac{(propylène)_o}{(HCNM)_o}$	$\frac{(NO_2)_o}{(NO_x)_o}$	$\frac{(aldéhydes)_o}{(HCNM)_o}$	
ROU 214	0,25	0,54	0,05	0,281
ROU 241	0,25	0,54	0,02	0,281
ROU 242	0,25	0,54	0,005	0,279
ROU 245	0,25	0,54	0,10	0,284
ROU 246	0,25	0,54	0,20	0,285
ROU 247	0,25	0,54	0,50	0,284
ROU 248	0,25	0,54	1,00	0,276

3.3 - Variation des concentrations initiales des hydrocarbures non méthaniques et des oxydes d'azote

Le résultat de cette variation est présenté sous forme d'isopleths.

3.3.1 - Construction des isopleths

Les isopleths ont été tracés dans différentes conditions :

- le 16 Septembre 1982 en prenant en compte le transport (figure 37),
- le 16 Septembre 1982, le transport étant supposé nul (figure 38).

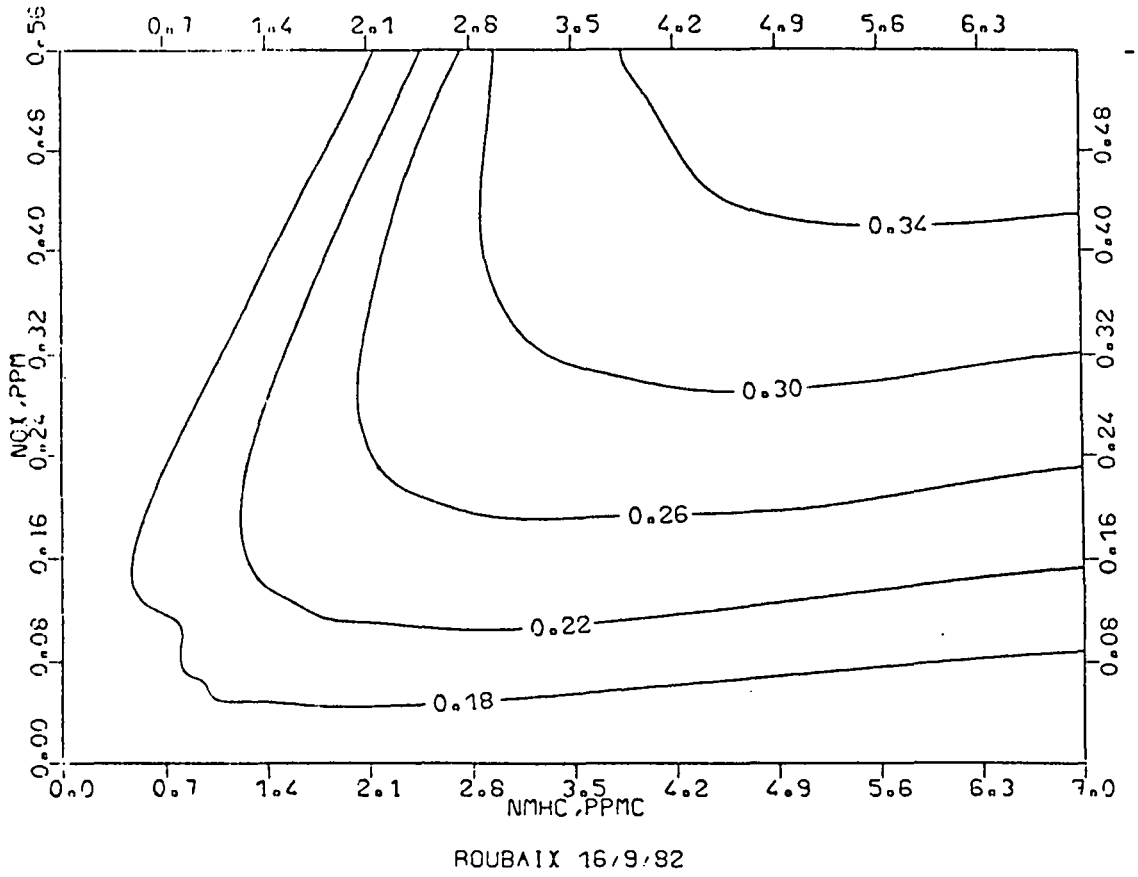


Figure 37 : Isopleths en considérant le transport

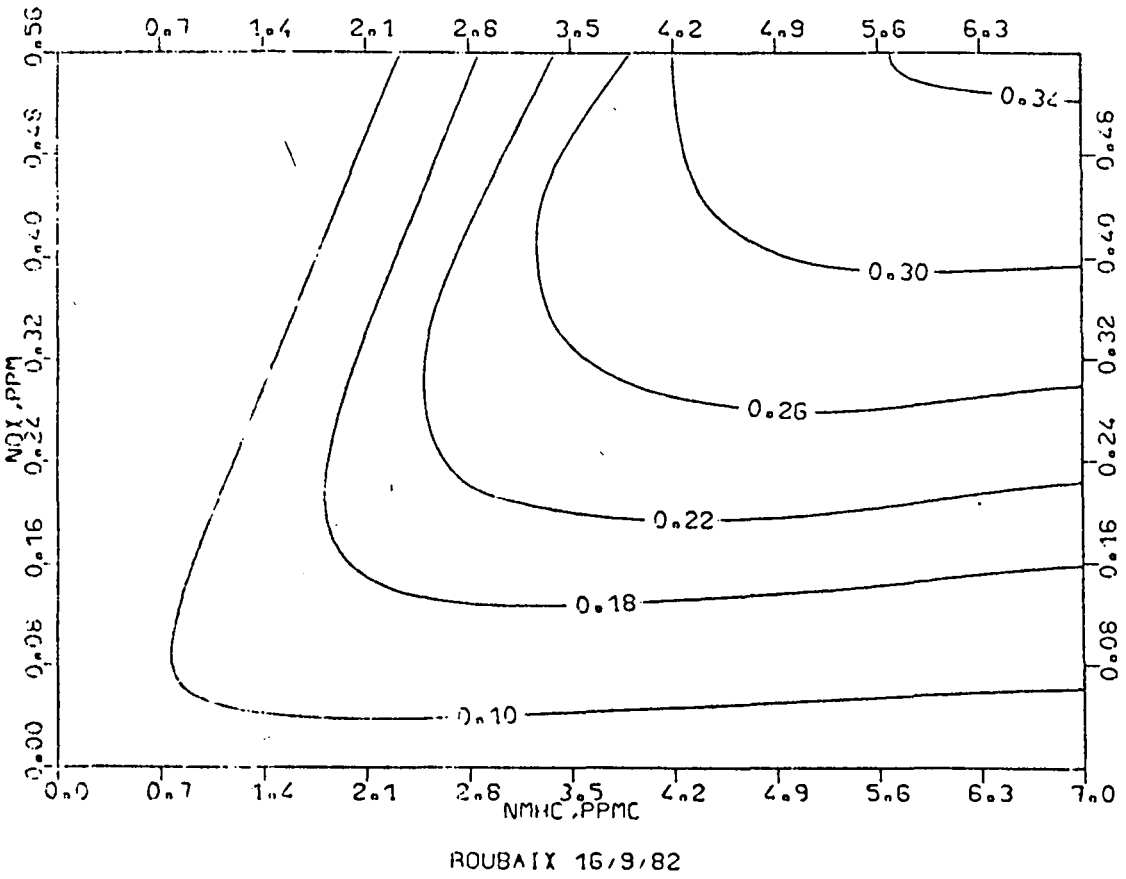


Figure 38 : Isopleths sans considérer le transport

L'intervention du transport entraîne un décalage des isopleths vers les concentrations plus faibles en précurseurs.

Le transport n'étant pas quantifié avec précision, les isopleths tracés sans tenir compte de celui-ci revêtent un caractère plus général. Ces isopleths permettent donc de prévoir les concentrations maximales d'ozone qui risque de se former connaissant les concentrations initiales des hydrocarbures non méthaniques et des oxydes d'azote.

Les isopleths permettent surtout de prévoir l'effet de la réduction des concentrations des précurseurs.

3.3.2 - Réduction de la concentration des précurseurs

Les isopleths peuvent être découpés en deux parties par la diagonale passant par l'origine (figure 39), ce qui correspond à un rapport $(HCNM)_o/(NO_x)_o = 12,3$. A droite de la diagonale, $(HCNM)_o/(NO_x)_o > 12,3$, les isopleths sont pratiquement parallèles à l'axe des HCNM. A gauche de la diagonale, $(HCNM)_o/(NO_x)_o < 12,3$, les isopleths sont obliques.

Nous allons considérer sur la figure 39 les deux points suivants :

- Le point A_1 correspondant aux concentrations initiales en précurseurs du 15 Septembre 1982 [$(HCNM)_o = 3,1$ ppm et $(NO_x)_o = 0,48$ ppm] et à une concentration maximale en O_3 de 0,257 ppm. Ce point se situe à gauche de la diagonale [$(HCNM)_o/(NO_x)_o = 6,45$].

- Le point B_1 correspondant à une concentration initiale importante en HCNM [$(HCNM)_o = 4,2$ ppm] et une concentration initiale en NO_x plus faible que dans le premier cas [$(NO_x)_o = 0,16$ ppm], la concentration maximale en ozone étant de 0,201 ppm. Ce point se situe à droite de la diagonale [$(HCNM)_o/(NO_x)_o = 26,25$].

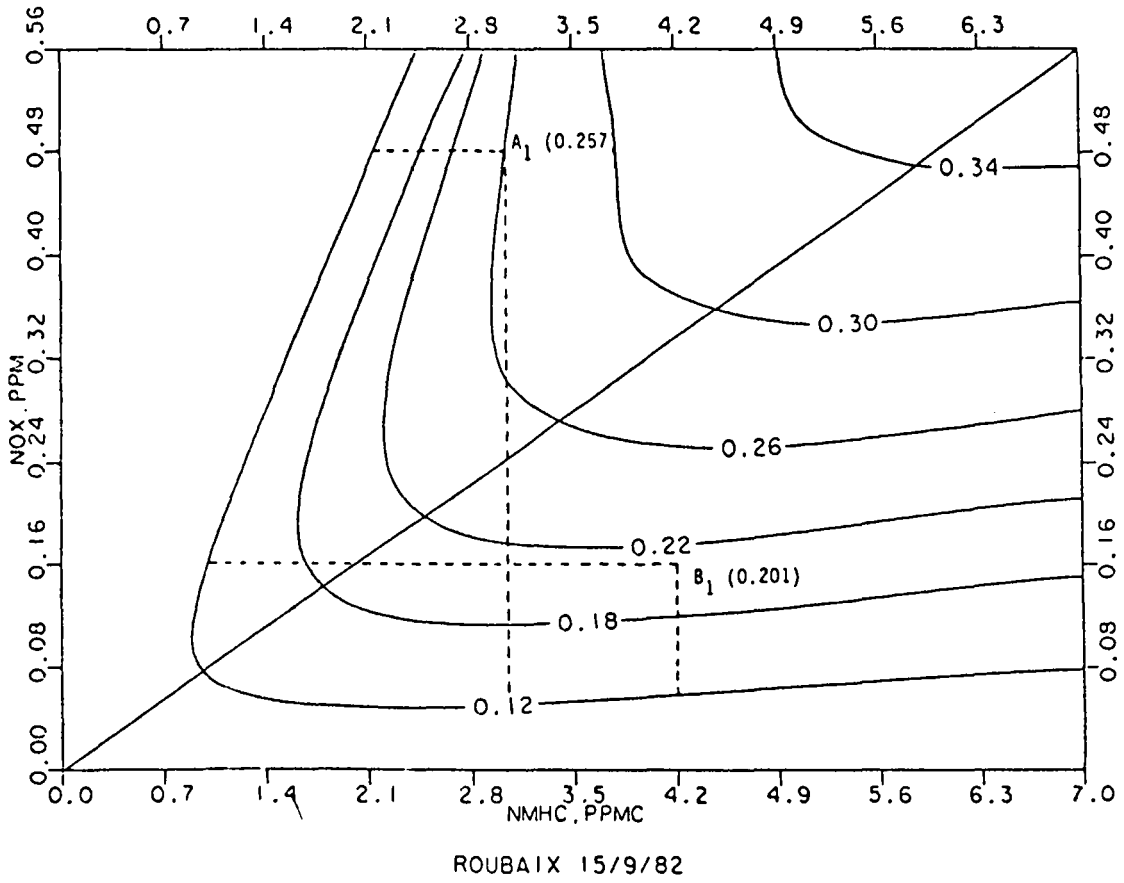


Figure 39 : Réduction de la concentration des précurseurs

Nous faisons subir aux concentrations initiales des précurseurs correspondant aux points A_1 et B_1 une diminution de moitié :

- de la concentration en HCNM uniquement,

  A_1 $[(O_3)_{max} = 0,257$ ppm$]$ se déplace en A_2 $[(O_3)_{max} = 0,037$ ppm$]$,
  B_1 $[(O_3)_{max} = 0,201$ ppm$]$ en B_2 $[(O_3)_{max} = 0,184$ ppm$]$.

- de la concentration en NO_x uniquement,

  A_1 $[(O_3)_{max} = 0,257$ ppm$]$ se déplace en A_3 $[(O_3)_{max} = 0,247$ ppm$]$,
  B_1 $[(O_3)_{max} = 0,201$ ppm$]$ en B_3 $[(O_3)_{max} = 0,140$ ppm$]$.

- des concentrations en HCNM et NO_x simultanément,

  A_1 $[(O_3)_{max} = 0,257$ ppm$]$ se déplace en A_4 $[(O_3)_{max} = 0,165$ ppm$]$,
  B_1 $[(O_3)_{max} = 0,201$ ppm$]$ en B_4 $[(O_3)_{max} = 0,142$ ppm$]$.

La réduction maximale de la concentration d'ozone est obtenue :

- en diminuant la concentration en HCNM uniquement, dans le cas du point A_1,

- en diminuant la concentration en NO_x uniquement, dans le cas du point B_1.

Le passage du point A_2 au point A_4, correspondant à une réduction de moitié des NO_x, entraîne une augmentation de la concentration en ozone.

Donc, suivant la valeur du rapport $(HCNM)_o/(NO_x)_o$, il sera intéressant de réduire soit la concentration initiale des HCNM pour $(HCNM)_o/(NO_x)_o < 12,3$, soit la concentration initiale des NO_x pour $(HCNM)_o/(NO_x)_o > 12,3$.

En ce qui concerne l'épisode des 15, 16 et 17 Septembre 1982 de Roubaix, les rapports des concentrations initiales des précurseurs sont respectivement égaux à 6,45 - 10,9 et 7,6, une réduction de la concentration initiale des HCNM entraînerait donc un abaissement de la concentration maximale d'ozone formé.

Parmi les isopleths caractéristiques de Roubaix, représentées sur la figure 40, figure l'isopleth correspondant à 0,12 ppm d'O_3 qui est la concentration limite aux U.S.A.

Dans le cas du point A_1, correspondant à des teneurs initiales en précurseurs réellement observées le 15 Septembre 1982, pour amener la concentration maximale en ozone de 0,257 à 0,12 ppm, il est nécessaire de réduire la concentration initiale en HCNM de 3,1 à 2,2 ppm (soit une réduction de 29 %) ou de réduire la concentration initiale en NO_x de 0,48 à 0,06 ppm (soit une réduction de 87,5 %).

Dans le cas du point B_1, correspondant à des teneurs initiales hypothétiques en précurseurs, pour amener la concentration maximale en ozone de 0,201 à 0,12 ppm, il est nécessaire de réduire la concentration initiale en HCNM de 4,2 à 1,05 ppm (soit une réduction de 75 %) ou de réduire la concentration initiale en NO_x de 0,16 à 0,065 ppm (soit une réduction de 59,4 %).

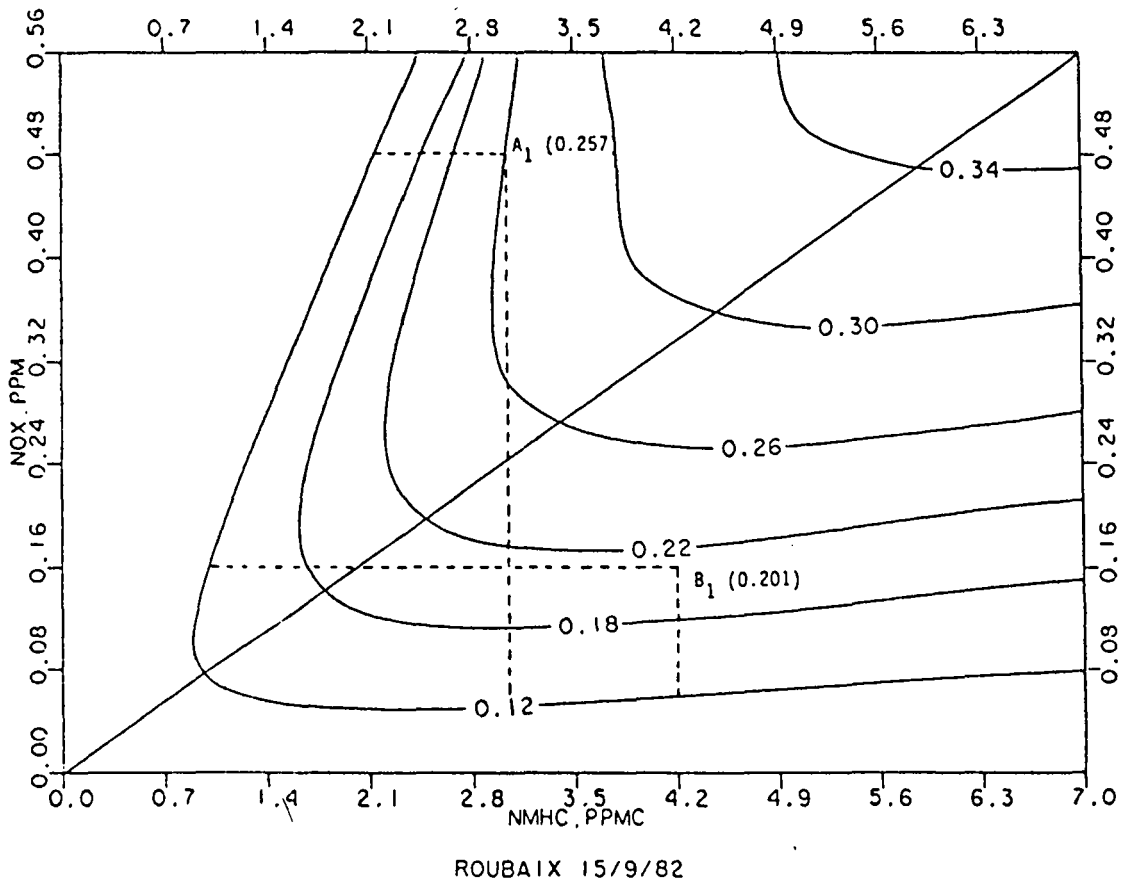


Figure 40 : Réduction des concentrations initiales en précurseurs pour limiter la concentration maximale en ozone à 0,12 ppm

CONCLUSION

Le travail que nous avons présenté dans ce mémoire a pour but ultime d'envisager les mesures que la communauté internationale pourrait prendre dans les pays de la C.E.E. pour lutter contre la pollution atmosphérique par l'ozone. Ce corps est créé dans les basses couches de l'atmosphère par la réaction photochimique des oxydes d'azote et des hydrocarbures. Il est clair que l'homme ne peut agir que sur la nature et la quantité des émissions de ces deux catégories de produits, essentiellement rejetés lors des réactions de combustion.

Dans la première partie de ce travail, nous avons pu mettre en évidence, en utilisant les résultats fournis par les réseaux automatiques de mesure de la pollution atmosphérique, un épisode de "smog" photochimique qui a affecté toute l'Europe de l'Ouest. L'"épicentre" de cet épisode est Roubaix, où des concentrations en ozone avoisinant 600 $\mu g/m^3$ ont été mesurées du 15 au 17 Septembre 1982. C'est là la plus forte teneur qui ait jamais été détectée en Europe. Cette pollution a été favorisée par des conditions météorologiques très propices et par une forte concentration en précurseurs. Bien qu'ayant affecté une partie importante de l'Europe, cette pollution peut être considérée comme ayant une origine locale ou régionale, c'est-à-dire sans transport important à longue distance.

Nous avons ensuite tenté de simuler les phénomènes observés sur le terrain au moyen du modèle EKMA. Ce modèle lagrangien à boîte unique a été appliqué dans des conditions de quasi-stagnation et nous a permis d'obtenir des résultats simulés en bon accord avec les résultats des mesures. Cependant il est à noter que certaines données d'entrée nécessaires au programme de simulation ne sont pas mesurées de façon routinière. C'est le cas par exemple de la variation diurne de la hauteur de mélange, responsable de l'effet de dilution, et des concentrations en altitude au-dessus de la colonne d'air modélisée qui subit des échanges avec la masse d'air qui la surplombe.

Nous avons ensuite procédé à une étude de sensibilité du modèle afin de mettre en évidence l'effet de l'imprécision des données d'entrée sur les résultats. La hauteur de mélange apparaît comme étant un paramètre crucial, ainsi que la concentration des polluants en altitude ; par contre les paramètres liés à la réactivité sont peu importants.

Le tracé des isopleths nous a permis de montrer que, dans le cas étudié, une réduction de 29 % de la concentration en HCNM aurait permis de réduire de moitié la concentration maximale en O_3. Mais il est à préciser que cet effet est fonction de la valeur du rapport des concentrations initiales en HCNM et en NO_x.

Enfin, il faut ajouter que pour valider de façon plus sûre le modèle EKMA, la prévision d'un épisode de pollution photochimique devrait être immédiatement suivie d'une campagne de mesures mettant en jeu des moyens importants afin de déterminer en continu, le long de la trajectoire de la colonne d'air pollué, les concentrations en polluants au sol et en altitude ainsi que la hauteur de mélange.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Hydrocarbures et brouillard - Etude documentaire CI 1249 du CITEPA (centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique).

(2) A.J. HAAGEN-SMIT, Chemistry and Physiology of Los Angelès Smog, Ind. Eng. Chem., 44, p. 1 342, 1952.

(3) A.P. ALTSHULLER, Measurements of the products of atmospheric photochemical reactions in laboratory studies and in ambient air relationships between ozone and other products. Atmos. Envir., 17, p. 2 383, 1983.

(4) W.P.L. CARTER, A.M. WINER, K.R. DARNALL and J.N. PITTS, Jr. Smog chamber studies of temperature effects in photochemical smog. Environ. Sci. Technol., 13, p. 1 094, 1979.

(5) J.J. BUFALINI, T.A. WALTER and M.J. BUFALINI. Contamination effects on ozone formation in smog chambers. Environ. Sci. Technol., 11, p. 1 181, 1977.

(6) C.W. SPICER, Smog chamber studies of NO_x transformation rate and nitrate precursor relationships, Environ. Sci. Technol., 17, p. 112, 1983.

(7) R.J. O'BRIEN, P.J. GREEN, N.L. NGUYEN, R.A. DOTY and B.E. DUMDEI, Carbon balances in simulated atmospheric reactions : aromatic hydrocarbons Environ. Sci. Technol., 17, p. 183, 1983.

(8) A.H. FALLS, G.J. Mc RAE and J.H. SEINFELD, Sensitivity and uncertainty of reaction mechanisms for photochemical air pollution. Int. J. Chem. Kin., 11, p. 1 137, 1979.

(9) H. AKIMOTO, H. BANDOW, F. SAKAMAKI, G. INOUE, M. HOSHINO and M. OKUDA, Photooxydation of the propylene - NO_x - air system studied by long path Fourier transform infrared spectrometry. Environ. Sci. Technol., 14, p. 172, 1980.

(10) R.M. KAMENS, H.E. JEFFRIES, M.W. GERY, R.W. WIENER, K.G. SEXTON and G.B. HOWE, The impact of α-pinene on urban smog formation : an outdoor smog chamber study. Atm. Environ., 15, p. 969, 1981.

(11) I. BARNES, K.H. BECKER, E.H. FINK, V. KRIESCHE, J. WILDT and F. ZABEL Studies of atmospheric reaction systems in a temperature controlled reaction chamber using Fourier - Transform - Spectroscopy. First european symposium on physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants, p. 110, Ispra, October 1979.

(12) R.M. VAN AALST, A.C. BOSEMER, TH. LEMS and H. NIEBOER, Photochemical conversion of aromatic hydrocarbons under simulated tropospheric conditions. First european symposium on physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants, p. 136, Ispra, October 1979.

(13) C. LOHSE, H. STRANGL, B. VERSINO, B. NICOLLIN, G. OTTOBRINI, H. RAU
Photochemical experiments under simulated atmospheric conditions. First european symposium on physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants, p. 150, Ispra, October 1979.

(14) P. CHOVIN, Pollution atmosphérique et chimie analytique. Bull. Soc. Chim., 5, p. 2 191, 1968.

(15) Pollution atmosphérique. Critères de qualité de l'air relatifs aux oxydes d'azote NO 15. Comité sur les défits de la société moderne. Publication de l'OTAN, 1973.

(16) Evolution des émissions de dioxyde de soufre, d'oxydes d'azote et de poussières en France de 1971 à 1982 et à l'horizon 1990-2000. Etude documentaire CI 1250 du CITEPA, n° 74, 1983.

(17) R. BOS, E. GOUDENA, R. GUICHERIT, A. HOOGEVEEN, J. DE VREEDE
Atmospheric precursors and oxidants concentrations in the Netherlands. Photochemical smogformation in the Netherlands. T.N.O. Report, p. 20, 1978.

(18) C.E. JUNGE, Air chemistry and radioactivity. International geophysical series. Van Mieghem, J (ed.) Vol. 4, New-York, Academic Press, 1963.

(19) R.A. RASMUSSEN, R.B. CHATFIELD, M. HOLDREN and E. ROBINSON
Hydrocarbons levels in a midwest open forested aera. Technical report to coordinating research council. Inc. 219 Perimeter Center Parkway, Atlanta, GA 30346, U.S.A., 1976.

(20) **R.G. DERWENT and O. HOV,** A simplified numerical method for estimating the potential for photochemical air pollution in the United Kingdom. AERE R 9682 HARWELL (G.B.), 1980.

(21) **P.F. NELSON and S.M. QUIGLEY,** Non methane hydrocarbons in the atmosphere of Sydney. Environ. Sci. Technol., 16, p. 650, 1982.

(22) **P.F. NELSON, S.M. QUIGLEY and M.Y. SMITI,** Sources of atmospheric hydrocarbons in Sydney : a quantitative determination using a source reconciliation technique. Atm. Environ., 17, p. 439, 1983.

(23) **J.C. GALLOO,** Dosage des polluants atmosphériques par chromatographie en phase gazeuse. DEA Lille I, 1976.

(24) **A.P. ALTSHULLER, S.L. KOPCZYNSKI, D. WILSON, W.A. LONNEMAN and F.D. SUTTERFIELD,** Photochemical reactivities of n-butane and other paraffine hydrocarbons. J. Air Pollut. Control Ass., 19, p. 787, 1969.

(25) **S.L. KOPCZYNSKI, W.A. LONNEMAN, F.D. SUTTERFIELD and P.E. DARLEY** Photochemistry of atmospheric samples in Los Angeles. Environ. Sci. technol., 6, p. 342, 1972.

(26) **J.N. PITTS Jr, K.R. DARNALL, W.P.L. CARTER, A.M. WINER and R. ATKINSON** Mechanisms of photochemical reactions in urban air. Final report, EPA-600/3, 79-110, 1979.

(27) **K.R. DARNALL, A.C. LLOYD, A.M. WINER and J.N. PITTS Jr,** Reactivity scale for atmospheric hydrocarbons based on reaction with hydroxyl radical. Environ. Sci. Technol., 10, p. 692, 1976.

(28) G. BRUNER, J. DEVREEDE and R. GUICHERIT, U.V. Measurements as a parameter of photochemical smogformation. Photochemical smogformation in the Netherlands T.N.O. Report, p. 68, 1978.

(29) Le rayonnement solaire au sol et ses mesures. Cahiers de l'AFEDES n° 1. Edition 1974 complétée.

(30) R.A. CRAIG, The upper atmosphere. Meteorology and physics. Int. Geophys. Series, Vol. 8, Academic Press, New-York and London.

(31) Air quality criteria for photochemical oxidants and related hydrocarbons. Comittee on the challenges to modern society. N 29. NATO, 1972.

(32) H.B. SINGH, F.L. LUDWIG and W.B. JOHNSON, Troposheric ozone : concentrations and variabilities in clean remote atmospheres. Atm. Environ., 12, p. 2185, 1978.

(33) G.T. WOLFF and P.J. LIOY, Developpment of an ozone river associated with synoptic scale episodes in the eastern United States. Environ. Sci. Technol., 14, p. 1257, 1980.

(34) W. WIEZEE, W.B. JOHNSON and H. SINGH, Stratospheric ozone in the lower troposphere. II Assessment of downward flux and ground level impact. Atm. Environ., 17, p. 1979, 1983.

(35) D. GROSJEAN, Distribution of atmospheric nitrogenous pollutants at a Los Angeles area smog receptor site. Environ. Sci. Technol., 17, p. 13, 1983.

(36) **P.S. KIM**, Contribution à l'étude des sources et des puits d'ozone dans la couche limite planétaire. Thèse de 3ème cycle. Université Paul Sabatier de Toulouse, 1980.

(37) National research council. Formaldehyde and other aldehydes. Comittee on aldehydes. Board on toxicology and environmental health hazards. National Academy Press, Washington, 1981.

(38) **D. GROSJEAN**, Formaldehyde and other carbonyls in the Los Angeles ambient atmosphere. Environ. Sci. Technol., 16, p. 254, 1982.

(39) **A.P. ALTSHULLER and S.P. Mc PHERSON**, Spectrophotometric analysis of aldehydes in the Los Angeles atmosphere. J. Air Pollut. Control Ass., 13, p. 109, 1963.

(40) **E.C. TUAZON, A.M. WINER, R.A. GRAHAM and J.N. PITTS Jr**, Atmospheric measurement of trace pollutants by kilometer pathlenght FT-IR spectroscopy. Advances in environmental sciences and technology, 10, p. 254, 1980.

(41) **P.L. HANST, W.E. WILSON, R.K. PATTERSON, B.W. GAY Jr and L.W. CHANEY** A spectroscopic study of California smog. EPA report 650/4-75-006, 1975.

(42) **G.M. MEIJER and H. NIEBOER**, Determination of peroxybenzoyl nitrate in ambient air. Photochemical smog formation in the Netherlands. T.N.O. Report, p. 60, 1978.

(43) **H.B. SINGH, L.J. SALAS, A.J. SMITH and H. SHIGEISHI**, Measurements of some potentially hazardous organic chemicals in urban environments. Atm. Environ., 15, p. 601, 1981.

(44) **M.J. PRAGER, E.R. STEPHENS and W.E. SCOTT,** Aerosol formation from gaseous air pollutants. Industrial and engineering chemistry, 52, p. 251, 1960.

(45) **A. ROUSSEL,** Impact médical des pollutions d'origine automobile. Pollution atmosphérique. Supplément au n° 99, 1983.

(46) The health implications of photochemical oxidant air pollution to your community. EPA report 450/2-76-015, 1976.

(47) Air quality and automobile emissions control. A report by the coordinating commitee on air quality studies. Vol. 2, U.S. National Academy of Science, 1974.

(48) **J.D. HACKNEY, W.S. LINN and E.L. AVOL,** Assessing health effets of air pollution. Environ. Sci. Technol., 18, p. 115 A, 1984.

(49) **C. VOISIN, C. AERTS, E. FOURNIER, M. GUISELIN et G. DEFRANCE,** L'utilisation des cultures cellulaires en phase gazeuse comme méthode d'approche des effets biologiques des aérocontaminants gazeux de l'atmosphère. VIème congrès mondial pour la qualité de l'air. Paris 1983.

(50) Cahiers de notes documentaires n° 114, I.N.R.S., 1984.

(51) Les oxydants photochimiques et leurs précurseurs dans l'atmosphère. Publication de l'O.C.D.E., Paris 1979.

(52) **A.S. HEAGLE, D.E. BODY and E.K. POUNDS,** Effects of ozone on yield of sweet corn. Phytophath., 62, p. 683, 1972.

(53) J. CRABTREE and A.R. KEMPT, Accelerated ozone weathering test for rubber. Ind. Eng. Chem., 18, p. 769, 1946.

(54) P.J. SAMSON, Nocturnal ozone maxima. Atm. Environ., 12, p. 951, 1978.

(55) G.Z. WHITTEN and H. HOGO, User's manual for kinetics model and ozone isopleth plotting package. EPA report 600/8-78-014a, 1978.

(56) R. STERN and B. SCHERER, An application of the empirical kinetic modeling approach (EKMA) to the Cologne area. 11th international meeting on air pollution and its applications. Amsterdam, november 1980.

(57) Development of photochemical oxidants control strategies within an urban airshed. Final report Env./Air/82.6, O.E.C.D., 1983.

(58) H. NIEBOER, J. VAN DEN EIKHOFF and L.J.J. WITTEBROOD, An accuracy evaluation of a simple air quality simulation model. Photochemical smog formation in the Netherlands. T.N.O. report, p. 151, 1978.

(59) R.G. DERWENT, Computer modelling studies of photochemical air pollution formation in power station plumes in the United Kingdom. AERE report R 10631, 1982.

(60) R.G. DERWENT and O. HOV, Computer modeling studies of the impact of vehicule exhaust emission controls on photochemical air pollution formation in the United Kingdom. Environ. Sci. Technol., 14, p. 1360, 1980.

(61) S.A. REYNOLDS, T.W. TESCHE and L.E. REID, An introduction to the SAI airshed model and its usage. Systems Applications Incorporated, Ref. EF 78 - 53 R4 - EF 79-31, 1979.

(62) P.J.H. BUILTJES, K.D. VAN DEN HOUT, C. VELDT, H.J. HULDY, J. HULSHOFF W. BASTING and R. VAN AALST, Air Pollution Modeling and its Applications, C. de WISPELAERE Ed., Vol. 1, Plenum Press, New-York, 1981.

(63) P.J.H. BUILTJES, K.D. VAN DEN HOUT, S.D. REYNOLDS, 13th International Technical Meeting on Air Pollution Modeling and its Applications, Ile-des-Embiez, France, septembre 1982.

(64) S. ZWERVER and P.J.H. BUILTJES, U.S. EPA/O.E.C.D. International Conference on Long Range Transport Models for Photochemical Oxidants and their precursors, Research Triangle Park, U.S.A., 12-14 April 1983, T.N.O. report 83-04363, March 1983.

(65) P.J.H. BUILTJES and S.D. REYNOLDS, "Modeling the Effets of Emission Controls in the Netherlands", paper in press in Envir. Int., 1984.

(66) H. BULTYNCK et J.G. KRETZSCHMAR, Programme national de R et D. Environnement - Air - Deuxième phase. Rapport scientifique. Unité 4.5 - C.E.N., MOL (Belgique), Avril 1981.

(67) P. ESTIENNE et A. GODARD, Climatologie. Editeur A. COLIN, 1970.

(68) H. GLAND, Campagne C.E.E. - FOS 83. Analyse des données SODAR de Lavera et St Chamas. Rapport E.D.F. - HE/32-/84.12, 1984.

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

(69) **H.H. LETTEAU and B. DAVIDSON,** Exploring the atmosphere's first mile (2 Volumes), Pergamon press, Oxford, 1957.

(70) **J.A. BALKO and L.K. PETERS,** A modeling study of SO_x - hydrocarbon plumes and their transport to the background troposphere. Atm. Environ., 17, p. 1965, 1983.

(71) **F.W. LURMANN, A.C. LLOYD and B. NITTA,** Modeling potential ozone impacts from natural hydrocarbons - II. Hypothetical biogenic HC emission scenario modeling. Atm. Environ., 17, p. 1951, 1983.